



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral

***Fisicoquímica de polímeros
electroquímicamente activos. Estudio de
la conmutación rédox de la polianilina***

Tesista: Lic. Juliana Scotto

Director: Dr. María Inés Florit

Co-director: Dr. Dionisio Posadas

Año: 2016

Agradecimientos

A mis directores, por permitirme ser parte de su grupo. Por incentivar me y darme su confianza. Por estar pendientes de mis necesidades, tanto científicas como personales. A María Inés, por estar siempre a disposición, y ser un poco directora, un poco madre, brindándome su ayuda ya fuese en un experimento o para que llegue a tiempo a tomar el tren. A Dionisio, por todas sus enseñanzas, por interesarse y ocuparse de mi formación y por sus cuentos; mi más profundo agradecimiento y admiración.

A las autoridades del INIFTA, por darme el lugar de trabajo para desarrollar esta tesis.

Al CONICET y a la ANPCyT por otorgarme las becas de estudio y por los subsidios que financiaron el proyecto de investigación.

A la UNLP, por brindar educación pública y gratuita.

A todo el personal del INIFTA, por la ayuda brindada y la buena predisposición. En especial a toda la gente de los talleres de vitroplastia, mecánica, electrónica y computación.

A toda la gente del 4to piso, por su calidez y compañerismo.

A Claudio Gervasi por su ayuda con las medidas de Impedancia.

A todas las personas que fueron parte de mi formación en estos años, profesores, becarios e investigadores. En especial a Waldemar, quien me recibió en el laboratorio y con mucha paciencia me enseñó mis primeras nociones acerca de la electroquímica de los polímeros.

A todos los que pasaron por “el grupo de los almuerzos”, en especial a Ángela, Jacki, Yeimi, Mariela, Silvina, Mavi, Andrea, Diego y Julie. Gracias por todas las charlas sobre la vida, por divertirme con sus ocurrencias, deleitarme con sus postres... hicieron único cada día en el INIFTA.

A Mariela, Silvina y Mavi, quienes me recibieron en el INIFTA cuando empecé la tesis y me regalaron su amistad a lo largo de estos años.

A todos mis compañeros de las distintas cátedras de las que fui parte en este tiempo.

A mis amigas de la facu, Andi, Yani y "la otra Yani". Ustedes hicieron de la vida universitaria una de las más lindas experiencias de mi vida. Por todas las tardes de estudio, las salidas y los viajes, que enriquecieron mi vida en estos años.

A todos mis compañeros de cursada. A cada uno le debo un pedacito de mi carrera.

A mis amigas de la secundaria, Heli, Pati, Dani y Maru, y a sus hermosos hijos, que están siempre, acompañándome en cada etapa de la vida.

A mis padres, por enseñarme el valor del esfuerzo y por darme el apoyo y la confianza para encarar cualquier proyecto.

A mis hermanos, quienes me hicieron quien soy, por compartir la vida.

A Vicki, por todos sus aportes literarios a mi trabajo.

A mi familia más amplia, primos, tíos, cuñados, sobrinos y suegros. Por su apoyo constante, por acompañarme y estar siempre presentes en cualquier necesidad. A Guada, Alfonsina, Jaco y Simón, por alegrarme la vida.

A mi hija, que nació junto con la escritura de este trabajo, y acompañó el proceso dándole a cada día una nueva dimensión de amor y felicidad.

A mi esposo, por estar al lado mío cada día. Por apoyarme en cada proyecto con su generosidad, paciencia, y amor incondicional. Por los mates de todas las mañanas. Porque cada logro es más valioso porque puedo compartirlo con vos.

A mi mamá

Índice

Capítulo 1. Introducción

1.1. Los polímeros electroquímicamente activos (PEAs)	17
1.2. La polianilina (Pani)	20
1.2.1. ¿Por qué estudiar la polianilina?.....	22
1.3. Objetivos	23
1.3.1. Objetivos del Proyecto de Investigación en el que se desarrolla este Trabajo de Tesis	23
1.3.2. Objetivos de la tesis.....	25
Referencias	27

Capítulo 2. Trabajo experimental

2.1. Técnicas y equipos	35
2.1.1. Voltamperometría cíclica.....	35
2.1.1.1. Ecuaciones para la interpretación de una reacción reversible de una cupla confinada.....	36
2.1.1.2. Representación de los datos.....	38
2.1.1.3. Equipos utilizados	39
2.1.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	39
2.1.2.1. Representación del sistema electroquímico mediante un circuito equivalente	41

2.1.2.2. Representación de los datos.....	44
2.1.2.3. Equipo utilizado	45
2.1.3. Espectroelectroquímica.....	45
2.1.3.1. Representación de los datos.....	46
2.1.3.2. Equipos utilizados	47
2.2. Electroodos, reactivos y soluciones	47
2.2.1. Reactivos utilizados en la preparación de las soluciones.....	47
2.2.2. Electroodos de trabajo, contraelectroodos y electroodos de referencia.	47
2.2.3. Preparación de las soluciones y medida del <i>pH</i>	49
2.3. Síntesis de polianilina	50
2.3.1. Síntesis por voltamperometría cíclica	51
2.3.2. Obtención de películas libres: "free standing membranes"	55
2.4. Medidas voltamperométricas	55
2.5. Medidas de EIS.....	57
2.6. Medidas espectroelectroquímicas	57
2.6.1. Medidas a potencial constante.....	58
2.6.1.1. Medidas de Pani en ITO.....	59
2.6.1.2. Medidas en películas "free standing"	60
2.6.2. Medidas a longitud de onda fija.....	60
Referencias	61

Capítulo 3. Electroquímica de Pani depositada sobre electrodos de oro, ITO y "free standing"

3.1. Estudio voltamperométrico de la conmutación rédox de Pani depositada sobre oro	67
3.1.1. Influencia de la naturaleza del anión en el perfil voltamperométrico	69
3.1.2. Dependencia con el <i>pH</i> de la reversibilidad de la reacción.	73
3.1.2.1. Diferencias entre el barrido anódico y el barrido catódico.....	74
3.1.2.2. Dependencia del potencial y la corriente de pico con la velocidad de barrido.....	75
3.1.3. Influencia de la corriente capacitiva.....	77
3.2. Ecuación de Nernst para la reacción de óxido-reducción de Pani.....	78
3.3. Estudio espectroelectroquímico de la conmutación rédox de Pani depositada sobre ITO.....	81
3.3.1. Estabilidad de los electrodos de ITO modificados con Pani.....	83
3.4. Películas "free standing".....	85
3.5. Conclusiones	87
Referencias	89

Capítulo 4. Estructura de la Pani. Estudio espectroelectroquímico de los productos de oxidación y de los portadores de carga

4.1. Estructura electrónica de los polímeros conductores.....	95
4.2. Estructura de la polianilina	96

4.3. Espectroscopía UV-visible de Pani	99
4.3.1. Espectros en el intervalo $200 < \lambda < 300$ nm.....	99
4.3.2. Espectros a $\lambda > 300$ nm	101
4.3.2.1. Leucoesmeraldina sal	103
4.3.2.2. Esmeraldina Sal.....	103
4.3.3. Dependencia con el <i>pH</i> de la estructura de Pani y su espectro de absorción.	104
4.3.4. Diferencias en los espectros durante el proceso de oxidación y reducción ...	105
4.4. Equilibrios entre las distintas estructuras de polianilina. Puntos isobéuticos.....	107
4.4.1. Zona de reacción faradaica	108
4.4.2. Zona de corrientes capacitivas.....	109
4.5. Dependencia de la absorbancia con el potencial.....	110
4.5.1. Derivadas de la absorbancia en función del potencial (voltabsorciogramas)	113
4.5.2. Relación entre las distintas especies durante la reacción de óxido-reducción	114
4.6. Equilibrio entre leucoesmeraldina y esmeraldina. Polarones y bipolarones	118
4.7. Conclusiones	119
Referencias	121

Capítulo 5. Origen de la capacidad en la polianilina

5.1. Corrientes capacitivas en los polímeros conductores	127
5.2. Estudio de la capacidad por voltamperometría cíclica.....	128
5.2.1. El Modelo de Feldberg.....	129
5.2.2. Determinación del grado de oxidación en función del potencial a partir de medidas voltamperométricas	132
5.2.3. Capacidad en la respuesta voltamperométrica de Pani.....	133
5.3. Estudio de la capacidad por EIS.....	136
5.3.1. Capacidad en la respuesta de EIS de Pani.....	137
5.4. Estudio de la capacidad por espectroelectroquímica	141
5.4.1. Determinación del grado de oxidación a partir de medidas espectroelectroquímicas.....	145
5.5. Relación entre la carga voltamperométrica y la absorbancia en función del potencial.....	149
5.6. Naturaleza de la corriente capacitiva en la Pani.....	150
5.7. Conclusiones	151
Referencias	153

Capítulo 6. Equilibrios ácido-base en polímeros electroquímicamente activos

6.1. El enlace de protones en los PEAs	159
6.2. El enlace de protones en polianilina	160
6.2.1. Dependencia del potencial rédox con el <i>pH</i>	162

6.2.1.1. El potencial formal.....	165
6.2.2. Dependencia de la corriente faradaica con el pH.....	167
6.3. Estudio voltamperométrico de películas de Pani depositadas sobre electrodos de oro.....	168
6.4. Estudio espectroelectroquímico de películas de Pani depositadas sobre ITO	173
6.5. Análisis de los parámetros electroquímicos en función del <i>pH</i>.....	175
6.5.1. Análisis del potencial de pico en función del <i>pH</i>	176
6.5.2. Análisis de la corriente en función del <i>pH</i> para los distintos aniones.....	177
6.5.2.1. Dependencia del parámetro de interacción, $\Delta\varepsilon_m$, con el <i>pH</i>	177
6.5.2.2. Dependencia de la corriente de pico faradaica con el <i>pH</i>	181
6.5.2.3. Relación entre la corriente faradaica y el parámetro de interacción.....	182
6.6. Determinación de las constantes macroscópicas de protonación a partir del parámetro de interacción.....	184
6.7. Conclusiones	186
Referencias	188

Capítulo 7. Equilibrios de membrana en polímeros electroquímicamente activos

7.1. Equilibrios de membrana en polímeros en contacto con soluciones acuosas	193
7.2. Influencia de los equilibrios de membrana en el potencial del electrodo..	195
7.2.1. Diferencia de potencial en la interfase metal/polímero	196

7.2.2. Diferencia de potencial en la interface polímero/solución.....	198
7.2.2.1. Determinación de E_D cuando $\pi=0$	200
7.3. El modelo de Flory-Huggins para el equilibrio osmótico en polielectrolitos.	202
7.4. Equilibrios de membrana en la Pani	204
7.4.1. Equilibrio iónico.....	205
7.4.1.1. Estimación del número de sitios fijos totales	205
7.4.1.2. Determinación de la concentración de cargas fijas.....	206
7.4.1.3. Estimación de E_D cuando $\pi=0$	208
7.4.2. Equilibrio osmótico. Modelo de Flory-Huggins para la polianilina	209
7.4.2.1. Estimación de π	211
7.5. Estudio voltamperométrico del equilibrio Donnan en la Pani	213
7.5.1. Análisis de los parámetros voltamperométricos y de su relación con E_D	218
7.6. Conclusiones	223
Referencias	225
 Capítulo 8. Conclusiones finales	
Conclusiones finales	229
 Anexos	
Anexo 1	235
Anexo 2	239

Capítulo 1

Introducción

Capítulo 1. Introducción

1.1. Los polímeros electroquímicamente activos (PEAs)	17
1.2. La polianilina (Pani)	20
1.2.1. ¿Por qué estudiar la polianilina?	22
1.3. Objetivos	23
1.3.1. Objetivos del Proyecto de Investigación en el que se desarrolla este Trabajo de Tesis	23
1.3.2. Objetivos de la tesis.....	25
Referencias	27

1.1. Los polímeros electroquímicamente activos (PEAs)

Los PEAs son macromoléculas que tienen la capacidad de oxidarse y reducirse reversiblemente. Hasta hace algunas décadas, se creía que todos los polímeros, tanto naturales como sintéticos, se comportaban indefectiblemente como aislantes eléctricos. El descubrimiento de que algunas macromoléculas orgánicas eran electroquímicamente activas originó un gran interés en este tipo de materiales, generando numerosas líneas de investigación en distintos campos de la ciencia. Por un lado, los PEAs tuvieron un gran impacto en el área de tecnología, ya que posibilitan la obtención de materiales con conductividades cercanas a la de los metales, pero con la versatilidad de las sustancias poliméricas en cuanto a sus propiedades mecánicas y ópticas. Además, estos polímeros pueden ser sintetizados de manera sencilla y económica. Entre sus aplicaciones más destacadas cabe señalar el desarrollo de sensores electroquímicos y ópticos, baterías, supercapacitores, membranas inteligentes, entre otras¹.

Por otra parte, las reacciones electroquímicas en las que participan estos polímeros despertaron un gran interés dentro de la ciencia básica, particularmente en los campos de la química, la bioquímica y la biología. Esto se debe a que las reacciones de oxidación y reducción de estas macromoléculas tienen distintos procesos asociados (como cambios conformacionales en la cadena o el enlace de iones y moléculas en la misma²) que también ocurren en muchas macromoléculas de interés biológico. Varios de ellos, dadas las condiciones, pueden llegar a ser determinantes de la velocidad del proceso global. Otros, a través de pequeños cambios en las condiciones externas, conducen a la formación de un estado entáctico que posibilita oxidaciones o reducciones en sistemas biológicos³. El descubrimiento de polímeros electroquímicamente activos sintéticos permitió el estudio de estos procesos a partir de sistemas más sencillos y controlables.

Los PEAs pueden dividirse en dos grupos según la naturaleza de las especies responsables de la conductividad y el mecanismo mediante el cual se transporta la carga dentro de la macromolécula: los polímeros rédox y los polímeros conductores

(también llamados polímeros conjugados)⁴. Los polímeros rédox, poseen centros rédox unidos al esqueleto de un polímero que no es electroactivo, a través de la formación de un complejo o por atracción electrostática. La carga en estos polímeros es transportada por salto electrónico ("electron hopping") entre los centros. Ejemplos de polímeros rédox son el Os-bipiridilo-polivinilpiridilo y el ferroceno-polialilamina, cuyas estructuras se muestran en la Figura 1.1. En el primer polímero, los centros rédox son iones de Os que se mantienen unidos al polímero a través de la formación de un complejo con unidades bipiridilo provenientes de la estructura polimérica de la poli(4-vinilpiridina). Un esquema similar tiene lugar en el segundo polímero, entre el ferroceno y la cadena de polialilamina^{5,6}.

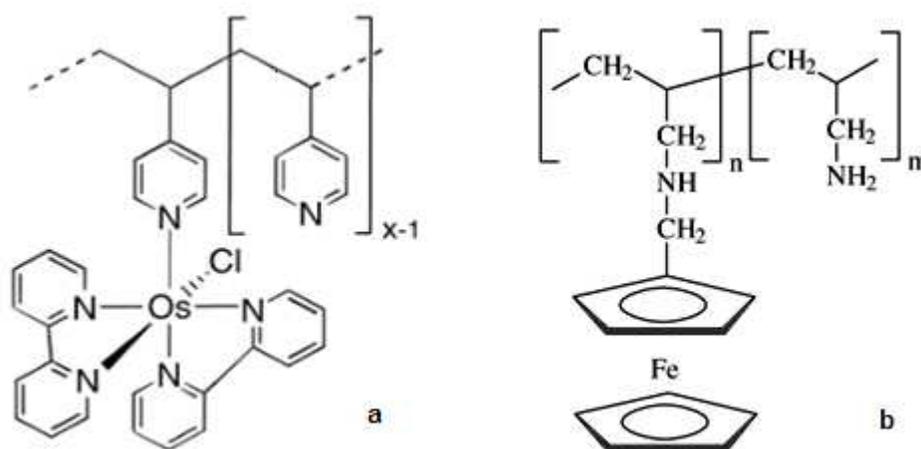


Figura 1.1. Esquema de las estructuras de los polímeros (a) Os-bipiridilo-polivinilpiridilo y (b) ferroceno-polialilamina. Tomadas de las referencias 5 y 6.

Los polímeros conductores son aquellos que poseen un sistema de enlaces π conjugados a lo largo de toda la cadena y que, bajo determinadas condiciones, conducen la corriente eléctrica. En estos polímeros, la conductividad se genera a partir de una reorganización de la estructura electrónica que genera portadores de carga móviles en la macromolécula y puede alcanzar valores cercanos a la de los metales. Son ejemplos de polímeros conductores el poliacetileno, el poliparafenileno,

la polianilina, el polipirrol y el politiofeno, cuyas estructuras monoméricas se muestran en la Figura 1.2¹.

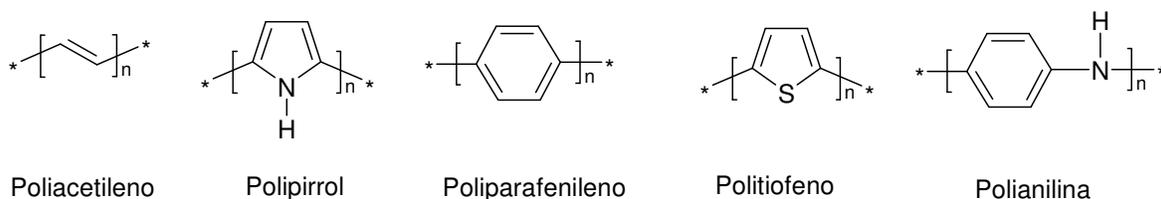


Figura 1.2. Esquema de las estructuras monoméricas de distintos polímeros conductores.

El primer indicio acerca de la capacidad de ciertos polímeros de comportarse como conductores eléctricos se produjo en 1973, con el descubrimiento de que el polinitruro de azufre tenía una conductividad cercana a la de un metal⁷. Unos años más tarde, a partir de la oxidación de este polímero con bromo, se observó que su conductividad aumentaba en un orden de magnitud⁸.

Poco después, un resultado similar se obtuvo con el poliacetileno, que al ser expuesto a agentes oxidantes mostró un aumento de la conductividad de cerca de 10 órdenes de magnitud⁸⁻¹⁰. Este hallazgo les valió a los investigadores MacDiarmid, Heeger y Shirakawa el Premio Nobel de Química por "el descubrimiento y desarrollo de polímeros conductores"¹¹. A partir de ese momento, el mismo tratamiento fue empleado en una gran cantidad de polímeros conjugados dando lugar a una nueva rama dentro de la ciencia básica y aplicada.

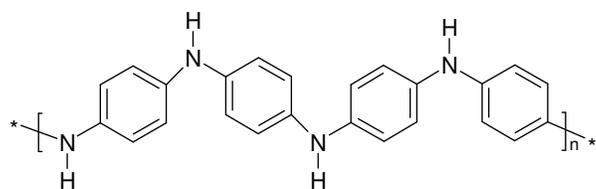
Los polímeros pueden alcanzar el estado conductor a través de una reacción de reducción o de oxidación, que puede realizarse tanto química como electroquímicamente. A este proceso se lo denomina dopado en analogía al dopado de los semiconductores inorgánicos. Mientras que la oxidación sería equivalente a un dopado tipo p, la reducción equivaldría a un dopado tipo n. En todos los casos, el dopado del polímero conduce a la generación de cargas en la macromolécula, que son

contrarrestadas por el ingreso de contraiones a la matriz y que dan lugar a una distorsión en la cadena¹².

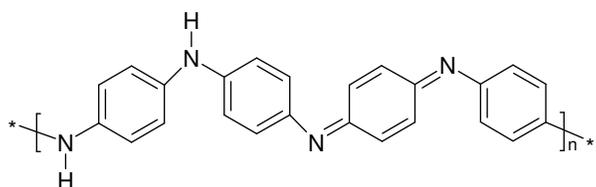
1.2. La polianilina (Pani)

La Pani es uno de los ejemplos más representativos de los polímeros conductores. El término polianilina es utilizado de forma general, para referirse al producto que se obtiene al polimerizar la anilina. Sin embargo, dependiendo de las condiciones de síntesis o el medio en el que se encuentre el polímero, el material obtenido puede presentar propiedades muy variadas. Estas diferencias se basan en la estructura de la cadena polimérica, y la misma depende de varios factores, entre ellos, el grado de oxidación y el grado de protonación de la macromolécula.

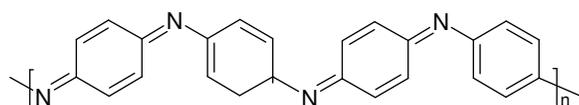
Con respecto al grado de oxidación, hay tres estados que se toman como referencia. El primero, llamado leucoesmeraldina, corresponde al polímero completamente reducido y consiste en unidades bencénicas unidas a través de grupos amino. El segundo, se denomina esmeraldina y es un estado de semioxidación que se obtiene al convertir la mitad de los grupos amino en imino. El tercero, es el completamente oxidado, que consiste en grupos quinooides unidos a través de dobles enlaces a los nitrógenos y se denomina pernigranilina. En la Figura 1.3 se muestran las tres estructuras en su forma base, es decir, en la que los grupos nitrogenados no se encuentran protonados.



Leucoesmeraldina base



Esmeraldina base



Pernigranilina base

Figura 1.3. Estructuras de polianilina con distintos grados de oxidación en su forma base.

Los grupos amino e imino del polímero, además de participar de la reacción de óxido-reducción, pueden enlazar protones a través de equilibrios ácido-base. Esto da lugar a distintas especies del polímero dependiendo del grado de protonación que tenga la macromolécula. Las formas protonadas del polímero reducido y semioxidado se denominan leucoesmeraldina sal y esmeraldina sal respectivamente. De todas las especies mencionadas, la esmeraldina sal es la única forma conductora de la Pani.

1.2.1. ¿Por qué estudiar la polianilina?

La polianilina se conoce desde mitad del siglo XIX¹³, y a pesar de la gran cantidad de investigaciones realizadas, hasta el día de hoy sigue siendo tema de estudio en varios campos de la ciencia^{14,15}. El interés en este polímero se debe a varios motivos. Por un lado es un material muy fácil de obtener, económico y con una gran estabilidad. Por otro lado, sus propiedades como conductor eléctrico, su electrocromismo y sensibilidad al pH, le confieren a esta macromolécula una gran variedad de aplicaciones. Dentro de las más importantes, se encuentran el desarrollo de sensores de gases¹⁶, biosensores¹⁷, baterías¹⁸⁻²⁰, músculos artificiales²¹, materiales anticorrosivos²², entre otros. Particularmente en los últimos años, muchos grupos de investigación se han dedicado al estudio de nanoestructuras de polianilina, orientadas principalmente al diseño de superconductores²³⁻²⁷ y a la combinación de este polímero con otros materiales tales como nanotubos de carbono^{28,29}, grafeno^{30,31}, TiO₂^{32,33}, etc.

Por otro lado, la oxidación de leucoesmeraldina a esmeraldina es una reacción de gran interés en el marco de la ciencia básica y ha sido profusamente estudiada³⁴⁻³⁹. Esto se debe a que muchas de las propiedades fisicoquímicas de la Pani, como su estado de hinchamiento, el grado de protonación, sus propiedades ópticas y fundamentalmente la conductividad, pueden ser modificadas aplicando potencial o cambiando las condiciones del medio externo. Estas circunstancias hacen importante el estudio de la reacción electroquímica utilizando técnicas de potencial controlado en función de distintas variables tales como el pH, la fuerza iónica o la naturaleza del contraión que apantalla las cargas en la macromolécula.

Por último, debido a la complejidad de su estructura electrónica, la polianilina ha sido el foco de muchas líneas de investigación en las cuales, a partir de la combinación de cálculos teóricos con medidas experimentales (principalmente espectroscópicas), se proponen distintas explicaciones acerca de la naturaleza de las especies que dan lugar a la conductividad en los polímeros conductores⁴⁰⁻⁵². Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de trabajo realizado, todavía quedan muchos

aspectos del mecanismo electroquímico de oxidación de la leucoesmeraldina y de la naturaleza de las estructuras de los productos de oxidación que no se conocen con certeza.

1.3. Objetivos

Los objetivos de este trabajo de Tesis se enmarcan dentro del Proyecto de Investigación del grupo “Fisicoquímica de polímeros y otros materiales electroquímicamente activos” del Instituto de Fisicoquímica Teórica y Aplicada (INIFTA) de la Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

1.3.1. Objetivos del Proyecto de Investigación en el que se desarrolla este Trabajo de Tesis

El objetivo general de este proyecto es determinar y explicar propiedades fisicoquímicas de macromoléculas electroquímicamente activas. Dentro de este marco, se han estudiado teórica y experimentalmente varios aspectos relacionados con la química y física de estos polímeros, utilizando a la polianilina como modelo⁵³. Aquí se mencionan algunos de los más importantes.

En primer lugar, en los PEAs, no hay un valor único para el potencial redox sino que, como muchas otras propiedades de las sustancias macromoleculares, existe una distribución del mismo. Por otro lado, existe un acoplamiento entre el potencial redox y las distintas propiedades del polímero, como el estado de enlace, el estado de tensión y el apantallamiento iónico de los centros cargados de la macromolécula. Estos conceptos tienen implicancias no sólo termodinámicas sino también cinéticas en las reacciones de transferencia de carga, lo cual es de gran importancia en el campo de la química biológica. Varios de estos puntos fueron previamente dilucidados a partir del estudio espectrofotométrico de la Pani en función del grado de protonación y de la aplicación de modelos teóricos de tipo termodinámico-estadísticos. Sin embargo, otros aspectos, como la influencia de la naturaleza del anión y de la fuerza iónica en el

potencial rédox y la dependencia del potencial y la corriente voltamperométrica de electrodos modificados con Pani con el pH en distintos medios electrolíticos, no han sido completamente resueltos.

Por otro lado, se estudió la presencia de una corriente capacitiva superpuesta a la de transferencia de carga (corriente faradaica), que se manifiesta en la respuesta voltamperométrica durante el proceso de óxido-reducción de los polímeros conductores. En relación a este aspecto han quedado varias preguntas sin responder. Entre ellas, ¿cuál es la naturaleza de la corriente capacitiva?, ¿es posible separarla de la corriente faradaica utilizando métodos experimentales que no detecten cargas libres como, por ejemplo, espectroscopía UV-Vis? En ese caso, ¿cuál es la relación entre las señales de corriente y absorbancia?

La aclaración de estas cuestiones implica un estudio comparativo y sistemático de las respuestas voltamperométricas y espectroelectroquímicas en función de pH de la solución externa. Este estudio permitiría establecer las características de los productos de la oxidación de la leucoesmeraldina, así como la relación que guardan estas especies con la conductividad del polímero.

Finalmente, hay un tema que no ha sido tenido en cuenta en trabajos anteriores y que resulta de gran importancia en la interpretación de la química de macromoléculas en contacto con soluciones acuosas. Por tener sitios cargados, debe establecerse entre el polímero y la solución un equilibrio de membrana. Parte del mismo consiste en el desarrollo de un potencial Donnan en la interfase metal/polímero. Esto tiene dos consecuencias que pueden ser de gran importancia en todos los experimentos mencionados: 1) El potencial medido no es igual al potencial en la interfase metal/solución, que es el potencial relacionado con la transferencia electrónica y 2) la concentración iónica dentro del polímero es distinta a la concentración de la solución externa, que es la variable experimental.

Estos son los interrogantes y problemas básicos que se pretende resolver en este trabajo y en función de los cuales se plantearon los objetivos de la tesis.

1.3.2. Objetivos de la tesis

El presente trabajo de tesis busca, a través del estudio electroquímico y espectroelectroquímico de películas de Pani, elaborar modelos que expliquen las propiedades fisicoquímicas de los PEAs, teniendo en cuenta que, por un lado, son sustancias capaces de participar de reacciones electroquímicas y de actuar, bajo ciertas condiciones, como materiales conductores. Sin embargo, al mismo tiempo, son macromoléculas que se ven afectadas por todos los procesos químicos característicos de las sustancias poliméricas, así como de los equilibrios que se establecen al ponerlas en contacto con un medio electrolítico. Dentro de este marco, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- 1) Realizar un estudio sistemático de la reacción electroquímica de películas de polianilina en soluciones de distinta composición, que permita determinar la influencia de la naturaleza de los aniones, el pH y la fuerza iónica del medio en la estabilidad del polímero.
- 2) Determinar la influencia de la corriente capacitiva superpuesta a la corriente faradaica en la conmutación redox de Pani. Asimismo, contrastar empíricamente un modelo formal propuesto anteriormente para la respuesta voltamperométrica de polímeros conductores⁵⁴.
- 3) Determinar mediante técnicas espectroelectroquímicas la presencia de distintos productos de oxidación de Pani (polarones y bipolarones), su relación con la conductividad del polímero y su dependencia con el pH de la solución externa.
- 4) Establecer el efecto de los equilibrios ácido-base acoplados a la transferencia de carga en la respuesta voltamperométrica durante la conmutación redox de Pani en distintos medios y determinar los valores de las constantes de protonación.
- 5) Ampliar el alcance de los modelos termodinámico-estadísticos propuestos anteriormente para que sean aplicables a macromoléculas en cualquier medio electrolítico (independientemente de la concentración salina), teniendo en cuenta los equilibrios de membrana que se generan (equilibrio iónico y osmótico). Cuantificar un

potencial de tipo Donnan en los electrodos modificados con Pani y su dependencia con la composición de la solución.

Referencias

- (1) Chandrasekhar, P. *CONDUCTING POLYMERS: Fundamentals and Applications*; Boston, 1999.
- (2) Posadas, D.; Florit, M. I. *J. Phys. Chem. B* 2004, *108*, 15470–15476.
- (3) Vallee, B. L.; Williams, R. J. P. *Metalloenzymes: the Entatic Nature of Their Active Sites*; 1967.
- (4) Inzelt, G. *Conducting Polymers*; 2012.
- (5) Ybarra, G. Tesis Doctoral: Estudio de la conmutacion y mediacion redox de polímeros electroactivos, 2005.
- (6) Calvo, E. J.; Danilowicz, C. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 1997, 563–574.
- (7) Walatka, V. W.; Labes, M. M.; Perstein, J. H. *Phys. Rev. Lett.* 1973, *31*, 1139.
- (8) Gill, W. D.; Bludau, W.; Geiss, R. H.; Grant, P. M.; Greene, R. .; Mayerle, J. J.; Street, G. B. *Phys. Rev. Lett.* 1977, *38*, 1305.
- (9) Shirakawa, H.; Louis, E.; MacDiarmid, A.; Chiang, C. K.; Heeger, A. *J.C.S. Chem. Comm.* 1977, 578.
- (10) 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.* 1977, *39*, 1098.
- (11) Shirakawa, H. *Rev. Mod. Phys.* 2001, *73* (3), 713–718.
- (12) Bredas, J. L.; Street, G. B. *Acc. Chem. Res.* 1985, *18*, 309–315.
- (13) Letheby, H. *J. Chem. Soc.* 1862, *51*, 161–163.
- (14) Bhadra, S.; Khastgir, D.; Singha, N. K.; Lee, J. H. *Prog. Polym. Sci.* 2009, *34* (8), 783–810.
- (15) Ćirić-Marjanović, G. *Synth. Met.* 2013, *177* (3), 1–47.
- (16) Fratoddia, I.; Vendittia, I.; Camettib, C.; Russoa, M. V. *Sensors Actuators B Chem.* 2015, 534–548.

- (17) Wei, D.; Ivaska, A. *Chem. Anal.(Warsaw)* 2006, 51, 839–852.
- (18) Leiling Yang, W. Q. Q. L. *Solid State Ionics* 1996, 819–824.
- (19) Lan-sheng, Y.; Zhong-qiang, S.; Ye-dong, L. *J. Power Sources* 1991, 141–145.
- (20) Karamia, H.; Mousavia, M. F.; Shamsipur, M. J. *Power Sources* 2003, 117 (1–2), 255–259.
- (21) Kaneto, K.; Kaneko, M.; Min, Y.; MacDiarmid, A. G. *Synth. Met.* 1995, 71, 2211–2212.
- (22) Radhakrishnan, S.; Siju, C. R.; Mahanta, D.; Patil, S.; Madras, G. *Electrochim. Acta* 2009, 54 (4), 1249–1254.
- (23) Guan, H.; Fan, L.-Z.; Zhang, H. Q. *Electrochim. Acta* 2010, 56 (2), 964–968.
- (24) Ghenaatian, H. R.; Mousavi, M. F.; Rahmanifar, M. S. *Electrochim. Acta* 2012, 78, 212.
- (25) Sydulu, S. B.; Palaniappan, S.; Srinivas, P. *Electrochim. Acta* 2013, 95, 251.
- (26) Miao, Y.; Fan, W.; Chen, D.; Liu, T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 4423.
- (27) Chen, W. C.; Wen, T. C.; Teng, H. *Electrochim. Acta* 2003, 48 (6), 641–649.
- (28) Ghica, M. E.; Brett, C. M. a. *Anal. Lett.* 2013, 46 (9), 1379–1393.
- (29) Wang, K.; Meng, Q.; Zhang, Y.; Wei, Z.; Miao, M. *Adv. Mater.* 2013, 25 (10), 1494–1498.
- (30) Wang, S.; Ma, L.; Gan, M.; Fu, S.; Dai, W.; Zhou, T.; Sun, X.; Wang, H.; Wang, H. *Synth. Met.* 2015, 210, 367–375.
- (31) Haoa, Q.; Xiaa, X.; Leia, W.; Wanga, W.; Qiub, J. *Carbon N. Y.* 2015, 81, 552–563.
- (32) Zhang, L.; Wan, M. J. *Phys. Chem. B* 2003, 107, 6748–6753.
- (33) Bian, C.; Yu, A.; Wu, H. *Commun. Electrochem.* 2009, 11 (2), 266–269.
- (34) Genies, E. M.; Tsintavis, C. *J. Electroanal. Chem.* 1985, 109–128.
- (35) Genies, E. M.; Tsintavis, C. *J. Electroanal. Chem.* 1986, 127–145.
- (36) Syed, A. A.; Dinesan, M. K. *Synth. Metals.* 1990, 209–215.

- (37) Ybarra, G.; Moina, C.; Florit, M. M. I.; Posadas, D. *Electrochem. Solid State Lett* 2000, 3 (7), 330.
- (38) Marmisollé, W. A.; Florit, M. I.; Posadas, D. *J. Electroanal. Chem.* 2013, 707, 43–51.
- (39) Marmisollé, W. A.; Florit, M. I.; Posadas, D. *J. Electroanal. Chem.* 2011, 655 (1), 17–22.
- (40) Sjögren, B.; Stafström, S. *J. Chem. Phys.* 1988, 88, 3840.
- (41) De Oliveira, Z. T.; Dos Santos, M. C. *Chem. Phys.* 2000, 260 (1-2), 95–103.
- (42) Epstein, A. J.; Ginder, J. M.; Richter, A. F.; MacDiarmid, A. G. 1987, 121–140.
- (43) Kobayashi, T.; Yoneyama, H.; Tamura, H. *J. Electroanal. Chem.* 1984, 281–291.
- (44) Cushman, R. J.; McManus, P. M.; Cheng Yang, S. *J. Electroanal. Chem.* 1987, 335–346.
- (45) Genies, E. M.; Lapkowski, M. *J. Electroanal. Chem.* 1987, 67–82.
- (46) Stilwell, D. *Journal of The Electrochemical Society.* 1988, 2499.
- (47) Neudeck, A.; Petr, A.; Dunsch, L. *Synth. Met.* 1999, 107 (3), 143–158.
- (48) Nekrasov, A. A.; Ivanov, V. F.; Vannikov, A. V. *Electrochimica Acta.* 2001, 4051–4056.
- (49) Stafstrom, S.; Bredas, J. L.; Epstein, A. J.; Woo, H. S.; Tanner, D. B.; Huang, W. S.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* 1987, 59 (13), 1464.
- (50) Brédas, J. L.; Quattrocchi, C.; Libert, J.; MacDiarmid, A. G.; Ginder, J. M.; Epstein, A. J.; Stafstrom S., Bredas J.L., Epstein A.J., Woo H.S., Tanner D.B., H. W. S. . M. A. G. *Phys. Rev. B* 1991, 44 (12), 6002–6010.
- (51) Varela-Álvarez, A.; Sordo, J. A.; Scuseria, G. E. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127 (32), 11318–11327.
- (52) Varela-Álvarez, A.; Sordo, J. A. *J. Chem. Phys.* 2008, 128 (17), 1–7.
- (53) Marmisollé, W. a. Tesis Doctoral: Estudio de la Propiedades Físicoquímicas de Macromoléculas Sintéticas Electroactivas. Polianilina y Derivados, UNLP, 2011.

(54) Feldberg, S. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106 (17), 4671–4674.

Capítulo 2

Trabajo experimental

Capítulo 2. Trabajo experimental

2.1. Técnicas y equipos	35
2.1.1. Voltamperometría cíclica.....	35
2.1.1.1. Ecuaciones para la interpretación de una reacción reversible de una cupla confinada	36
2.1.1.2. Representación de los datos.....	38
2.1.1.3. Equipos utilizados	39
2.1.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	39
2.1.2.1. Representación del sistema electroquímico mediante un circuito equivalente	41
2.1.2.2. Representación de los datos.....	44
2.1.2.3. Equipo utilizado	45
2.1.3. Espectroelectroquímica.....	45
2.1.3.1. Representación de los datos.....	46
2.1.3.2. Equipos utilizados	47
2.2. Electroodos, reactivos y soluciones	47
2.2.1. Reactivos utilizados en la preparación de las soluciones.....	47
2.2.2. Electroodos de trabajo, contraelectrodos y electroodos de referencia.	47
2.2.3. Preparación de las soluciones y medida del <i>pH</i>	49
2.3. Síntesis de polianilina	50
2.3.1. Síntesis por voltamperometría cíclica	51
2.3.2. Obtención de películas libres: "free standing membranes"	55

2.4. Medidas voltamperométricas	55
2.5. Medidas de EIS.....	57
2.6. Medidas espectroelectroquímicas	57
2.6.1. Medidas a potencial constante.....	58
2.6.1.1. Medidas de Pani en ITO.....	59
2.6.1.2. Medidas en películas "free standing"	60
2.6.2. Medidas a longitud de onda fija.....	60
Referencias	61

2.1. Técnicas y equipos

Para el desarrollo del trabajo experimental se utilizaron técnicas electroquímicas, como voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica y técnicas espectroelectroquímicas, en las que se realizaron medidas espectrofotométricas con potencial controlado. A continuación se hace una descripción de dichas técnicas y los equipos utilizados.

2.1.1. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría es una técnica que consiste en medir la intensidad de corriente que circula entre un electrodo de trabajo y un contraelectrodo, cuando al primero se le aplica una diferencia de potencial respecto de un electrodo de referencia¹. En la voltamperometría cíclica, la señal de potencial aplicada es una onda triangular, es decir, el potencial se varía linealmente entre dos valores límites E_1 y E_2 , de forma cíclica, a una velocidad determinada. Las ecuaciones que representan esta perturbación son

$$E = E_1 + vt \quad (2.1)$$

para el barrido anódico y,

$$E = E_2 - vt \quad (2.2)$$

para el barrido catódico; donde $v = \frac{dE}{dt}$ es la velocidad del barrido de potencial.

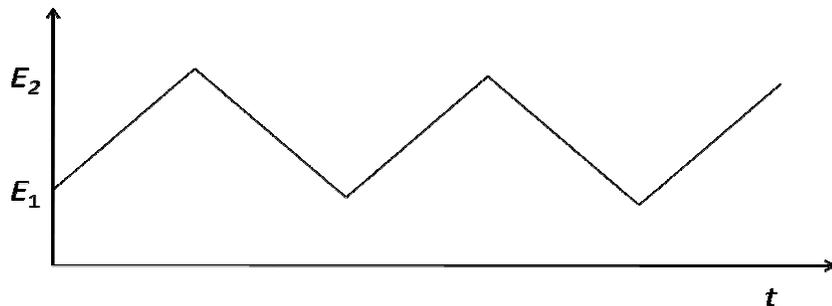


Figura 2.1. Perturbación de potencial en voltamperometría cíclica.

2.1.1.1. Ecuaciones para la interpretación de una reacción reversible de una cupla confinada

En este trabajo se analiza la respuesta voltamperométrica de electrodos modificados con un polímero, por lo que resulta conveniente describir las ecuaciones que representan el comportamiento de estos sistemas. Se considerará en particular el caso de películas delgadas, es decir, que cumplen la condición

$$l \ll 2(Dt)^{1/2}$$

donde l es el espesor de la película y D el coeficiente de difusión de las especies electroactivas. Para los casos en los que se supera un determinado valor de v o l , de modo que la condición anterior no se mantiene, debe tenerse en cuenta la difusión dentro del polímero.

La reacción de óxido-reducción reversible entre los centros electroactivos del polímero puede escribirse de forma general como



donde Ox y R son las especies oxidadas y reducidas, respectivamente, y n_e es el número de electrones intercambiados. La ecuación de Nernst para esta reacción es

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{n_e F} \ln \left(\frac{C_R}{C_{Ox}} \right) \quad (2.4)$$

donde F es la constante de Faraday, $E^{0'}$ es el potencial formal de la reacción y C_R y C_{Ox} son las concentraciones de las especies reducida y oxidada del polímero respectivamente. Debido a que la cupla se encuentra confinada, en todo momento se cumple:

$$C_R(t) + C_{Ox}(t) = C_T \quad (2.5)$$

donde C_T es la concentración total de centros rédox en el polímero.

La corriente faradaica que circula por el electrodo (en las condiciones antes mencionadas), a un determinado potencial es

$$i_f = n_e F I A C_T \frac{\partial C_{Ox}(t)}{\partial E} \quad (2.6)$$

donde A es el área geométrica del electrodo.

La expresión para C_{Ox} se obtiene de la combinación de las ecuaciones (2.4) y (2.5):

$$C_{Ox}(t) = C_T \left\{ 1 + \exp \left[-\frac{n_e F}{RT} (E(t) - E^{0'}) \right] \right\}^{-1} \quad (2.7)$$

Derivando la ecuación (2.7) respecto del potencial y reemplazando en la ecuación (2.6) se obtiene la expresión para la corriente en función del potencial,

$$i_f(E) = v I A C_T \frac{n_e^2 F^2}{RT} \frac{\exp \left[-\frac{n_e F}{RT} (E(t) - E^{0'}) \right]}{\left\{ 1 + \exp \left[-\frac{n_e F}{RT} (E(t) - E^{0'}) \right] \right\}^2} \quad (2.8)$$

Dos parámetros voltamperométricos que resultan de mucha utilidad en el análisis de un proceso electroquímico son el potencial y la corriente de pico. El

primero se obtiene derivando la corriente respecto del potencial e igualando a cero. Realizando este procedimiento se obtiene:

$$E_p = E^{0'} \quad (2.9)$$

La expresión para la corriente de pico surge de reemplazar este valor en la ecuación (2.8):

$$i_{f,p} = \frac{\nu l A C_T n_e^2 F^2}{4RT} \quad (2.10)$$

A partir de estas ecuaciones se deduce que, para una reacción reversible de cuplas confinadas en películas delgadas, el potencial de pico es independiente de la velocidad de barrido y la corriente de pico es proporcional a la misma (a diferencia de procesos con control difusional en los que la corriente resulta proporcional a $\nu^{1/2}$). Por otro lado, la corriente es también proporcional a la concentración total de sitios en el polímero. Cabe aclarar que estas expresiones se modifican cuando se consideran interacciones entre los centros rédox, como se verá en el Capítulo 6.

2.1.1.2. Representación de los datos

Los datos obtenidos por voltamperometría cíclica se representan a través de curvas corriente-potencial. En la Figura 2.2 se muestra la forma esta curva para un proceso reversible de una cupla confinada.

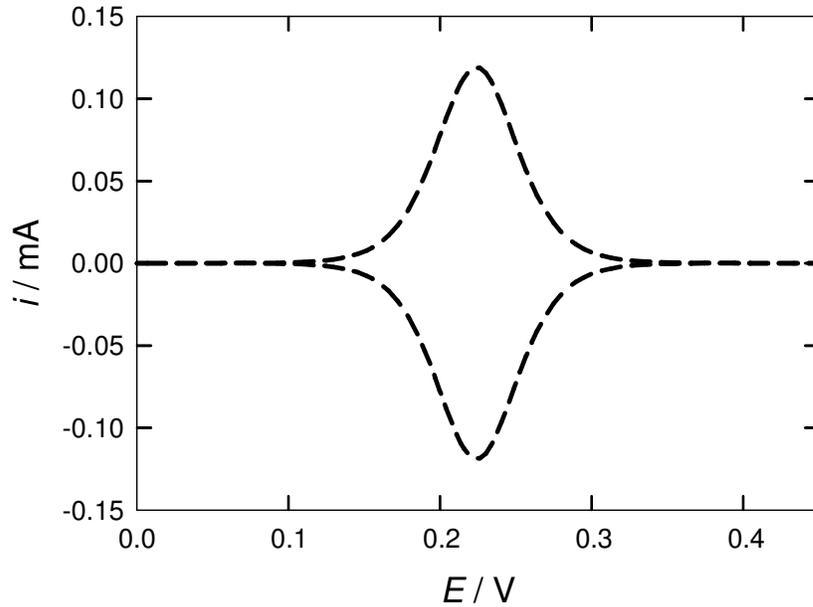


Figura 2.2. Curva corriente-potencial para un proceso electroquímicamente reversible de una cupla confinada.

2.1.1.3. Equipos utilizados

Los experimentos voltamperométricos realizados en esta tesis se llevaron a cabo utilizando un Potenciostato/Galvanostato *EG&G Princeton Applied Research* Modelo 273, y un bipotenciostato *PINE Instrument Company*, Modelo AFRDES5. Las señales fueron digitalizadas con una plaqueta *DATA Q Instruments Model DI710-UH*.

2.1.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) consiste en medir la corriente que circula por un electrodo de trabajo cuando se le aplica una perturbación sinusoidal de potencial de frecuencia variable y de pequeña amplitud. La señal de potencial aplicada puede representarse mediante la ecuación:

$$E = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad (2.11)$$

donde E_0 es la amplitud y $\omega = 2\pi f$ la frecuencia angular.

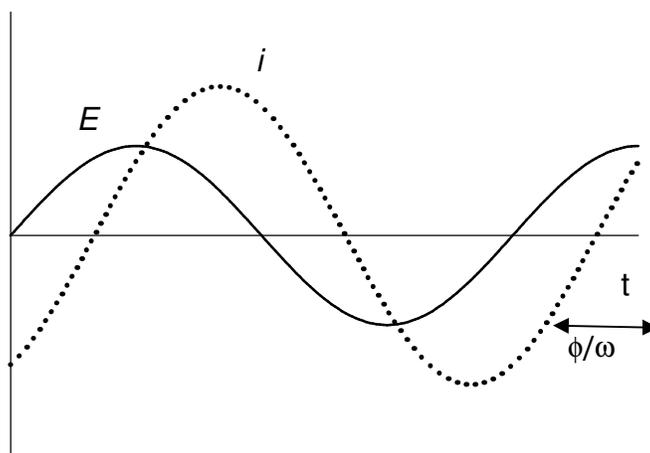


Figura 2.3. Perturbación de potencial (-) superpuesta a la respuesta de corriente (...) desfasada en un ángulo ϕ .

Como consecuencia del potencial aplicado, circula por el electrodo una corriente desfasada en un ángulo ϕ respecto de la señal de perturbación,

$$i = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (2.12)$$

Para un circuito determinado, la impedancia, Z , se expresa como la relación entre el potencial y la corriente, y puede representarse como un número complejo, en el cual la componente en fase con el potencial corresponde a la parte real y la componente en cuadratura corresponde a la parte imaginaria.

En un circuito formado únicamente por una resistencia, la corriente es

$$i = \frac{E_0}{R} \text{sen}(\omega t) \quad (2.13)$$

y la impedancia tiene sólo una componente real,

$$Z = R.$$

Para una capacidad pura $C = \frac{dQ}{dE}$, la corriente resulta:

$$i = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dE}{dt}. \quad (2.14)$$

Derivando la ecuación (2.11) y reemplazando en la expresión anterior se obtiene:

$$i = \omega C E_0 \text{sen}\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) = \frac{E_0}{X_c} \text{sen}\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (2.15)$$

Donde se definió la reactancia capacitiva, $X_c = \frac{1}{\omega C}$. La impedancia en este caso puede representarse como un número imaginario,

$$Z = jX_c$$

donde $j = \sqrt{-1}$.

2.1.2.1. Representación del sistema electroquímico mediante un circuito equivalente

En los sistemas experimentales, muchas veces ocurren varios procesos simultáneos y los resultados de las medidas de EIS deben ajustarse a un circuito equivalente que los represente. A partir de los datos obtenidos mediante esta técnica, es posible determinar los valores numéricos de los parámetros que caracterizan a cada elemento del circuito.

El sistema constituido por un electrodo metálico, modificado con un polímero electroquímicamente activo delgado, puede representarse mediante el siguiente esquema de circuito: una resistencia de transferencia de carga, R_{ct} , en paralelo con la capacidad de la doble capa, C_{dl} , y este conjunto, en serie con la resistencia de la

solución, R_s , medida entre la interfase polímero/solución y la punta del capilar de luggin del electrodo de referencia. Este esquema se encuentra representado en la Figura 2.4.

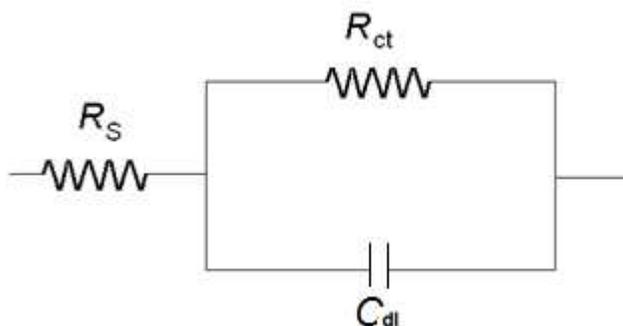


Figura 2.4. Circuito equivalente para representar una reacción de transferencia de carga acoplada a una capacidad.

La impedancia de este circuito, descontando la resistencia de la solución, puede expresarse como:

$$Z = Z_p + j Z_s \quad (2.16)$$

donde Z_p es la componente en fase y Z_s la componente en cuadratura.

Cuando en un circuito hay elementos en paralelo es conveniente definir la admitancia, Y (inversa de la impedancia), ya que sus componentes en el circuito pueden ser sumadas en serie, y su expresión es:

$$Y = \frac{1}{Z} = Y_p + jY_s \quad (2.17)$$

donde

$$Y_p = \frac{1}{Z_p} = \frac{1}{R_{ct}} \quad (2.18)$$

y

$$Y_s = \frac{1}{Z_s} = \frac{1}{X_c} \quad (2.19)$$

Una vez conocidas las componentes de la admitancia, pueden calcularse las de la impedancia, Z_p y Z_s , a partir de las relaciones

$$Z_p = \frac{R_{ct} X_c^2}{R_{ct}^2 + X_c^2} \quad (2.20)$$

y

$$Z_s = \frac{X_c R_{ct}^2}{R_{ct}^2 + X_c^2} \quad (2.21)$$

Otro elemento de circuito que resulta conveniente considerar es el elemento de fase constante (CPE). El CPE surge empíricamente y se utiliza para representar procesos capacitivos en sistemas reales. La admitancia para este elemento está dada por la expresión:

$$Y_{CPE} = Y_0 \omega^n \left[\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + j \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right] \quad (2.22)$$

Donde Y_0 es un parámetro vinculado a la capacidad de la interfase y n ($0,5 < n < 1$) está relacionado con la rugosidad y porosidad de la superficie.

En la Figura 2.5 se muestra un circuito donde se reemplaza la capacidad del circuito de la Figura 2.4 por un CPE. Las componentes de admitancia del circuito (considerando sólo los elementos en paralelo) son:

$$Y_p = \frac{1}{R_{ct}} + Y_0 \omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad (2.23)$$

Y

$$Y_s = Y_0 \omega^n \text{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad (2.24)$$

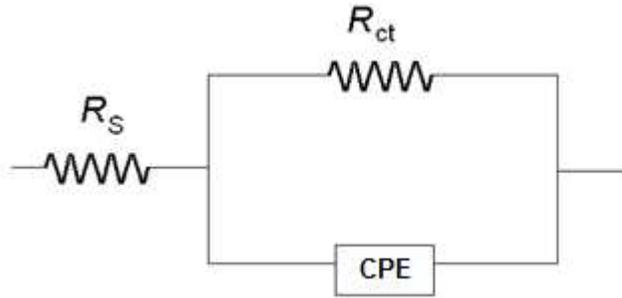


Figura 2.5. Circuito equivalente para una resistencia en paralelo con un elemento de fase constante.

2.1.2.2. Representación de los datos

Una forma de presentar los resultados de las medidas de EIS es a través de los diagramas de Nyquist, que consisten gráficos de la componente imaginaria en función de la componente real de la impedancia para cada valor de frecuencia. Puede demostrarse que una representación Z_s vs. Z_p para el circuito de la Figura 2.5 es un semicírculo de diámetro R_{ct} como el que se muestra en el diagrama de la Figura 2.6. Esta representación es muy útil para la interpretación de los datos y para obtener los valores de las componentes del circuito.

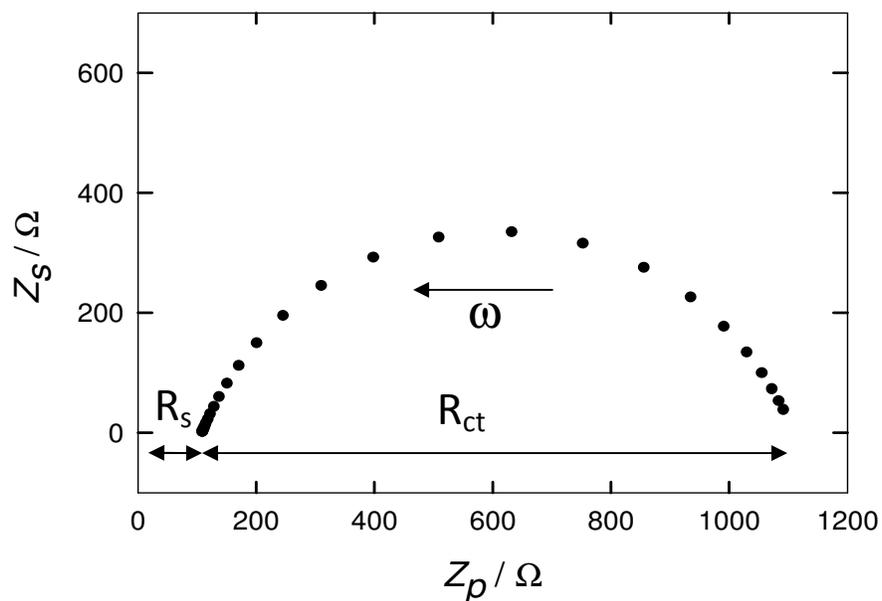


Figura 2.6. Diagrama de Nyquist esquemático calculado para un circuito como el que se muestra en la Figura 2.5.

2.1.2.3. Equipo utilizado

Para las medidas de impedancia se utilizó un equipo ZAHNER IM6ex.

2.1.3. Espectroelectroquímica

La espectroelectroquímica consiste en combinar medidas electroquímicas con medidas espectrofotométricas. En esta tesis, se midió la absorbancia del electrodo de trabajo a distintas longitudes de onda en la zona UV-visible, aplicando distintos valores de potencial sobre el mismo. Ésta es una técnica útil para estudiar polímeros electroactivos (como Pani) que presentan diferencias importantes en los espectros de absorción según el estado de oxidación en que se encuentren. A medida que se aumenta el potencial aplicado al electrodo, la absorbancia a una determinada longitud de onda varía como consecuencia de los cambios en la concentración de las especies

reducida y oxidada, por lo que estas medidas resultan apropiadas para monitorear el grado de avance de la reacción.

Con esta técnica se realizaron dos tipos de experimentos que difieren en el tipo de perturbación de potencial: medidas a potencial constante y medidas a longitud de onda fija con barrido lineal de potencial. Las primeras, se realizaron barriendo la longitud de onda aplicando un valor constante de potencial sobre el electrodo de trabajo. El segundo tipo de medidas se llevó a cabo registrando la absorbancia del electrodo a una longitud de onda fija mientras se barría linealmente el potencial entre dos valores determinados de forma cíclica, a una velocidad constante.

2.1.3.1. Representación de los datos

Las medidas a potencial constante se representaron a través de curvas de absorbancia vs. longitud de onda. Cada curva en un mismo gráfico corresponde a un potencial diferente.

Para las medidas a longitud de onda fija, se realizaron dos tipos de representación. Por un lado, se graficaron curvas de absorbancia en función del potencial, donde se muestran los cambios en la absorción del polímero debido al pasaje de carga, Q . Por otro lado, se calcularon las derivadas de la absorbancia respecto del potencial, $\frac{dA}{dE}$, y se graficaron en función de E. Estas curvas se realizaron a fin de ser comparadas con los voltamperogramas, considerando que éstos están directamente relacionados con la derivada de la carga respecto del potencial, $i = v \frac{dQ}{dE}$.

2.1.3.2. Equipos utilizados

Los experimentos se realizaron utilizando los potenciostatos descritos en la sección 2.1.1.3, junto con un espectrofotómetro Agilent, Model 8453E, con arreglo de diodos.

2.2. Electrodo, reactivos y soluciones

A continuación se listan los reactivos utilizados para la preparación de soluciones y los electrodos empleados en la síntesis y en las medidas electroquímicas y espectroelectroquímicas.

2.2.1. Reactivos utilizados en la preparación de las soluciones

-Anilina Fluka-Garantie, purriss. p.a.

-H₂SO₄ 97.9% Merck p.a.

-NaOH Carlo Erba RPE-ACS.

-HCl 37% Merck p.a.

-HClO₄ 70-72% Merck p.a.

-NaCl Merck p.a.

-Agua Milli-Q.

2.2.2. Electrodo de trabajo, contraelectrodos y electrodos de referencia.

Se utilizaron tres tipos de electrodos base para la síntesis y estudio de la polianilina:

- *Electrodos de oro*: consisten en alambres de oro de calidad electrográfica de 0,05 cm de diámetro y longitud entre 1 y 3 cm. Estos electrodos se utilizaron para la síntesis de películas de polímero y su estudio voltamperométrico y de EIS.

- *Electrodos de ITO*: formados por placas de vidrio de 1 cm² recubiertas con una capa de ITO (indium-tin oxide), Delta Technologies. Las mismas poseen una conductividad $R \approx 5 - 15 \text{ Ohm/sq}$ y fueron utilizadas tanto para la síntesis como para el estudio electroquímico de la polianilina. Como contacto del electrodo de ITO al potenciostato, se utilizó una chapa de bronce que se pegó al electrodo con epoxiplata Silberleitleber de Polytec (Figura 2.7). Para evitar que el pegamento o el bronce entren en contacto con la solución se recubrió una parte del electrodo con cinta Teflon.

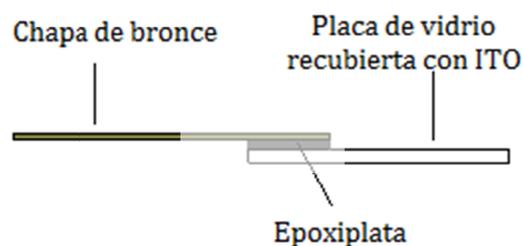


Figura 2.7. Esquema del electrodo de ITO.

- *Electrodos de Pt*: estos electrodos se utilizaron como marco para soportar películas de polímero "free standing". Se emplearon dos tipos: una malla de Pt 52 mesh de 0,1 mm de diámetro de alambre y una chapa de Pt circular con un orificio en el centro de 0,5 cm de diámetro interno y 1 cm de diámetro externo. Las películas fueron adheridas en los bordes externos de los marcos con pegamento 3145RTV Dow Corning.

Los contraelectrodos fueron en todos los casos chapas de Pt de 2 cm² de superficie. Como electrodos de referencia se utilizaron electrodos de calomel saturado (ECS) y electrodos de sulfato mercurioso 1M (ESM) preparados en laboratorio. Los potenciales de referencia fueron corroborados en cada experimento con un ECS

comercial. Los ECS fueron utilizados durante los experimentos en soluciones de HCl y HClO₄ mientras que los de los ESM fueron empleados en soluciones de H₂SO₄. No obstante, todos los resultados mostrados en esta tesis se encuentran referidos al ECS.

2.2.3. Preparación de las soluciones y medida del *pH*.

La polianilina se estudió en medios ácidos de distinto *pH*. Para esto se prepararon dos tipos de soluciones, unas de fuerza iónica (μ) variable y otras en las que la fuerza iónica se mantuvo constante. Las primeras se prepararon diluyendo distintas cantidades de ácido en agua. Los ácidos utilizados para los distintos medios de análisis fueron H₂SO₄, HCl y HClO₄. Las soluciones de fuerza iónica constante contenían mezclas del ácido con sales de sodio del mismo anión. Las soluciones de H₂SO₄ + NaHSO₄ se prepararon agregando NaOH a una solución de H₂SO₄ 3,7M. Para las soluciones de HCl + NaCl se mezclaron distintas cantidades de HCl y NaCl de manera que la concentración total fuera siempre igual a 4M. Las soluciones de HClO₄ + NaClO₄ se prepararon de forma similar a las de sulfúrico, agregando NaOH a una solución 4M de HClO₄.

El *pH* de las soluciones se midió utilizando un electrodo de vidrio Ross, Orion Research con un *pH*-metro Cole-Palmer 59003-15. Las soluciones más ácidas se midieron además con un electrodo de Pd/H₂².

Todas las soluciones fueron burbujeadas con N₂ durante 10 minutos antes de comenzar las medidas para disminuir el O₂ presente. En la Figura 2.8 se muestran los voltamperogramas de Pani en H₂SO₄ antes de pasar N₂ y luego de burbujear durante 10 y 20 minutos. Puede observarse que luego 10 minutos ya no cambia el voltamperograma, por lo que se lo consideró un tiempo suficiente de burbujeo. Durante las medidas se mantuvo atmósfera de N₂.

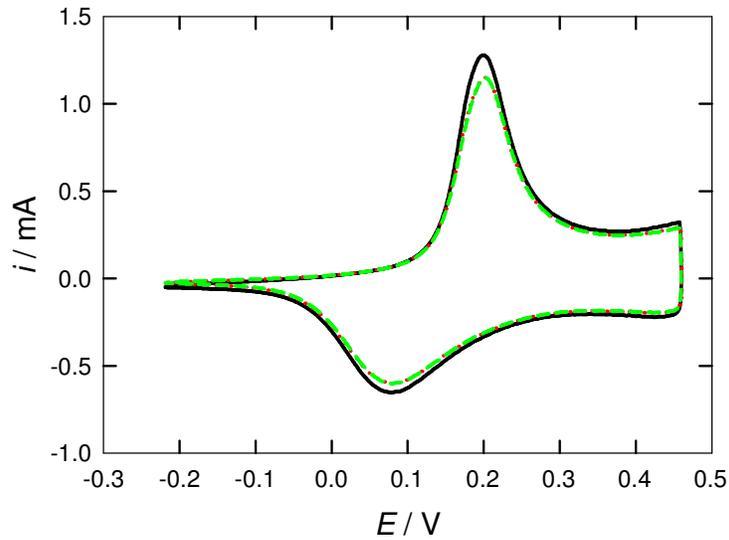


Figura 2.8. Voltamperograma de Pani en H_2SO_4 3,7 M antes de pasar N_2 (--), y luego de burbujear durante 10 (--) y 20 minutos(--).

2.3. Síntesis de polianilina

La polianilina se obtiene a partir de la oxidación de la anilina. La misma puede realizarse tanto química como electroquímicamente. La oxidación química se logra agregando a una solución de anilina un agente oxidante (por ejemplo, persulfato de amonio)³. En la síntesis electroquímica, se polariza el electrodo de trabajo, generando el depósito de esmeraldina sobre el mismo.

En este trabajo, se eligió la síntesis electroquímica, ya que tiene ciertas ventajas frente a la síntesis química. Por un lado, las películas se obtienen directamente depositadas sobre el electrodo en el que luego serán estudiadas. Por otro lado, este tipo de síntesis permite controlar el espesor de las películas, lo que hace que los distintos experimentos sean reproducibles y comparables. El espesor de las películas, l , se puede estimar a partir de la densidad carga (que surge de integrar la densidad de corriente voltamperométrica para el barrido anódico entre $-0,2 \text{ V} < E < 0,45 \text{ V}$), q_T , utilizando la equivalencia dada por Gottesfeld *et al.*⁴: $q_T/l = 8 \pm 1 \times 10^{-2} \text{ mCcm}^{-2}\text{nm}^{-1}$.

Las densidades de carga de las películas sintetizadas en este trabajo varían entre 3.3 mCcm⁻² y 60mCcm⁻² por lo que se estiman espesores de entre 40 y 750 nm. Considerando que la determinación del espesor basada en este cálculo es aproximada, en esta tesis se hará referencia directamente a la carga de la película, Q_T , o a la densidad de carga (siendo $q_T=Q_T/A$).

Dentro de la síntesis electroquímica se probaron dos formas de generar las películas de polímero: potencioestáticamente y mediante voltamperometría cíclica. Las películas sintetizadas voltamperométricamente resultaron más reproducibles entre un experimento y el siguiente, además de que alcanzaban más rápidamente el perfil estacionario. En consecuencia, se optó por esta metodología.

2.3.1. Síntesis por voltamperometría cíclica

En todos los experimentos realizados en esta tesis se utilizó el mismo procedimiento de síntesis, independientemente de la técnica empleada para el estudio del polímero, con el fin de obtener películas comparables.

Las películas fueron sintetizadas en una celda convencional de tres electrodos, a partir de una solución de anilina (previamente destilada a presión reducida) 0,50M disuelta en H₂SO₄ 3,7 M. La solución de monómero fue burbujeada con N₂ durante 15 minutos antes de comenzar la polimerización y durante la misma se mantuvo atmósfera de N₂. Para cada película sintetizada, se preparó una nueva solución en el momento.

Las películas que luego serían estudiadas por voltamperometría y EIS, fueron sintetizadas sobre un alambre de oro. El mismo fue previamente pulido con alúmina, luego sumergido en solución sulfonítrica y enjuagado con agua para minimizar la presencia de restos de materia orgánica que pudieran haber quedado de síntesis anteriores. El voltamperograma del electrodo base en H₂SO₄ 3,7 M se muestra en la Figura 2.9.

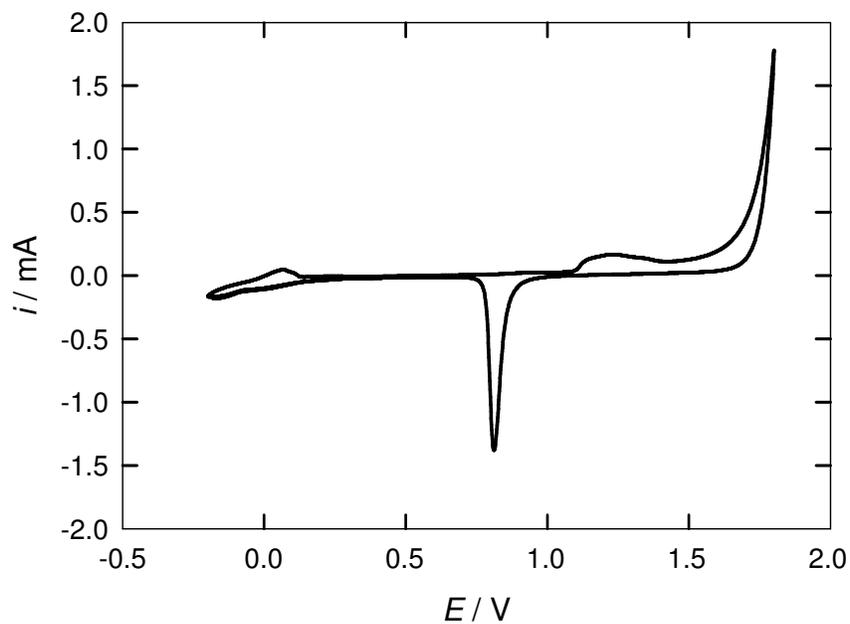


Figura 2.9. Voltamperograma de un electrodo de oro en H_2SO_4 3,7 M.

La chapa de Pt utilizada como contraelectrodo para estas medidas se hizo con forma cilíndrica y fue dispuesta rodeando el electrodo de trabajo, como se muestra en la Figura 2.10. El capilar que conecta al electrodo de referencia se ubicó debajo del electrodo de trabajo. La vaina de este electrodo se llenó con solución de H_2SO_4 3,7 M.

La síntesis de las películas que luego serían estudiadas por espectrofotometría se realizó a partir del mismo esquema de celda, con la diferencia de que se utilizó un electrodo de ITO como electrodo de trabajo y, como contraelectrodo, una chapa plana de Pt ubicada paralelamente al electrodo de trabajo.

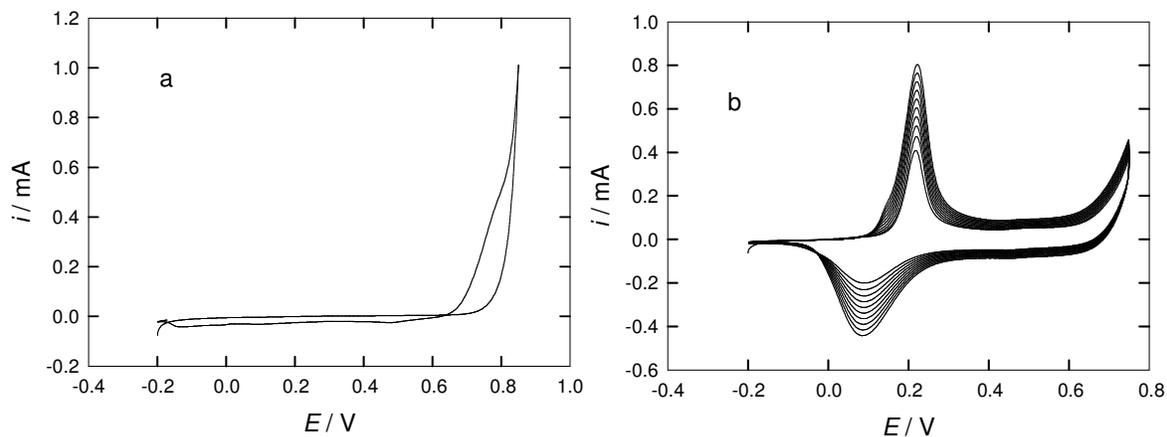


Figura 2.11. Voltamperogramas de síntesis de Pani en oro. (a) ciclos iniciales. (b) ciclos finales de la síntesis.

En la figura 2.12 se muestran los mismos voltamperogramas pero para una película de Pani depositada sobre un electrodo de ITO.

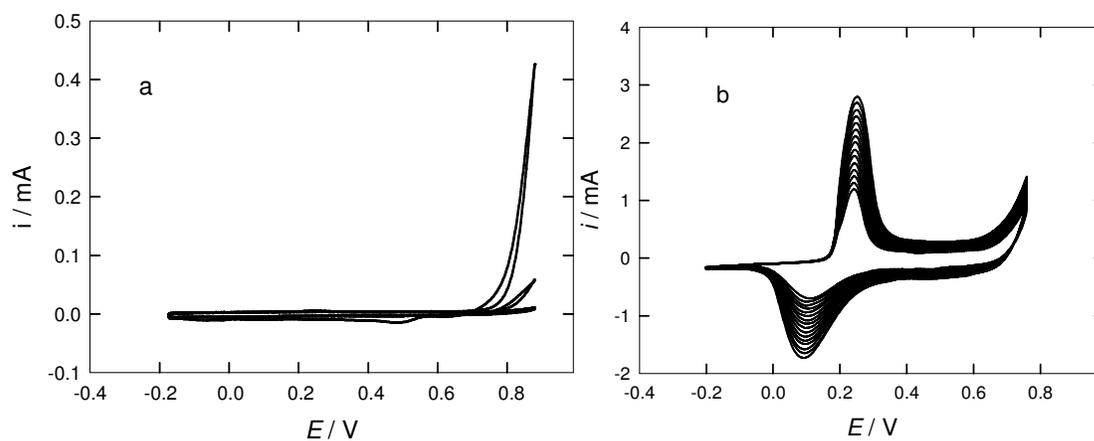


Figura 2.12. Voltamperogramas de síntesis de Pani en ITO. (a) ciclos iniciales. (b) ciclos finales de la síntesis.

2.3.2. Obtención de películas libres: "free standing membranes"

Las "free standing membranes" consisten en películas de polímero delgadas que no están adheridas a ningún soporte o electrodo base. Para la obtención de estas películas se electrodepositó polianilina sobre un electrodo base y luego se despegó el polímero del mismo. Se probaron distintos electrodos para la síntesis de estas películas; entre ellos oro, Pt, distintos tipos de acero y placas de vidrio recubiertas con ITO. Los mejores resultados se obtuvieron con los electrodos de ITO. La metodología de síntesis fue la misma que la descrita anteriormente, alcanzando valores de q_T de entre 10mCcm^{-2} y 60mCcm^{-2} .

Una vez finalizada la síntesis, el electrodo modificado fue extraído de la solución y lavado con H_2SO_4 3,7 M. Luego se lo trasladó a una celda de medida y se cicló el potencial aplicado a la película en H_2SO_4 3,7 M hasta alcanzar un perfil voltamperométrico estacionario. Por último, se aplicó un potencial de aproximadamente -1 V para lograr el desprendimiento de la película de Pani del electrodo.

2.4. Medidas voltamperométricas

Se realizaron medidas voltamperométricas de electrodos de oro e ITO modificados con Pani en distintos medios y a distintos pH s. Las mismas se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos cuyo esquema es similar al que se describió para la síntesis⁶. Las películas fueron siempre estudiadas en las siguientes 12 horas después de sintetizadas. En este intervalo, las mismas son estables, es decir que el perfil voltamperométrico no se modifica en el tiempo.

El procedimiento para estas medidas fue el siguiente. Luego de sintetizadas, las películas se lavaron con solución de H_2SO_4 3,7 M sin monómero y en la misma solución, se les aplicó un barrido de potencial a 50mVs^{-1} en el intervalo $-0,2\text{ V} < E < 0,45\text{ V}$ hasta alcanzar un perfil voltamperométrico estacionario (en general, 5 ciclos fueron suficientes). Estos límites de potencial fueron elegidos para la solución de

H₂SO₄ 3,7 M, considerando que, a ese *pH*, un potencial de -0,2 V es suficientemente negativo para reducir toda la película, y que a 0,45 V el proceso de semioxidación ha finalizado. Antes de registrar los voltamperogramas, se renovó la solución de medida, con el fin de eliminar cualquier residuo de monómero que pudiera haber sido desprendido de la película en la primera solución en la que fue ciclada.

Los estudios en función de la velocidad de barrido se hicieron con una única película, medida siempre en la misma solución. El potencial se barrió a distintas velocidades comprendidas en el intervalo $0,5 \text{ mVs}^{-1} < \nu < 100 \text{ mVs}^{-1}$.

Las medidas en función del *pH* se hicieron sobre la misma película cambiando la solución de medida. Para el cambio de un medio al siguiente se retiró la película de la celda en estado reducido, se la lavó con la solución del siguiente *pH* a ser estudiado y se llenó la celda con la misma solución. Previo a introducir el electrodo en la celda de medida, se cicló el potencial aplicado sobre el mismo en un vaso con la solución nueva para eliminar los residuos de la solución anterior que pudieran haber quedado dentro de la película. Los cambios de solución se realizaron en orden creciente de *pH*. Este procedimiento se repitió para cada electrolito estudiado (H₂SO₄, HCl y HClO₄).

Los límites de potencial indicados anteriormente ($-0,2 \text{ V} < E < 0,45 \text{ V}$) fueron empleados para las soluciones más ácidas, es decir, H₂SO₄ 3,7 M, HCl 4M y HClO₄ 4M. A medida que el *pH* aumenta, el valor del potencial de pico voltamperométrico se desplaza, por lo que los límites de potencial del barrido se modificaron en una cantidad equivalente.

Todos los experimentos realizados en esta tesis fueron realizados a temperatura ambiente, aproximadamente entre 15°C y 30°C. La respuesta voltamperométrica no varía mucho con la temperatura en este intervalo. Si bien la corriente de pico aumenta ligeramente con el incremento de la temperatura, el potencial de pico permanece constante. La Figura 2.13 muestra los voltamperogramas de una película de Pani en H₂SO₄ 3,7 M a distintas temperaturas, las cuales se consiguieron introduciendo la celda en un termostato PROLABO.

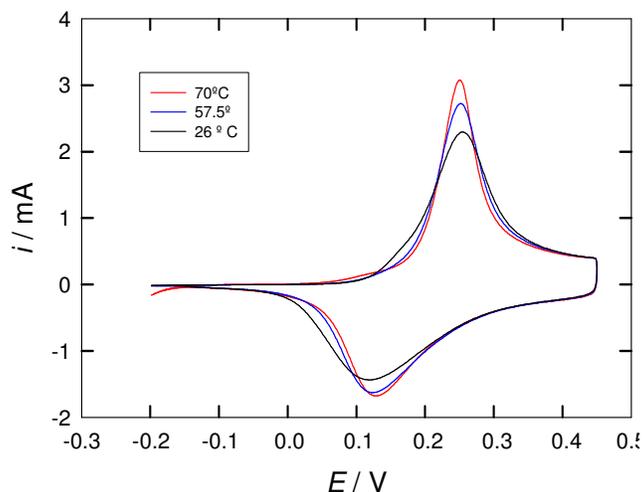


Figura 2.13. Voltamperogramas de Pani en H_2SO_4 3,7 M a distintas temperaturas. $26,0^\circ(-)$, $57,5^\circ(-)$ y $70,0^\circ\text{C}(-)$. $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

2.5. Medidas de EIS

Las medidas de impedancia se hicieron en una celda igual a la empleada para las medidas voltamperométricas. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de oro modificado con Pani y como contraelectrodo una chapa cilíndrica de Pt. Como referencia se utilizó un ESM. La solución de medida fue H_2SO_4 3,7 M.

Las experimentos se realizaron a distintos potenciales en el intervalo $0,3 \text{ V} < E < 0,5 \text{ V}$. Para cada valor de potencial se registraron los espectros de impedancia para frecuencias comprendidas entre 0,01 y 50 kHz.

2.6. Medidas espectroelectroquímicas

Las medidas espectroelectroquímicas se llevaron a cabo en una celda de cuarzo Spectrocell de 1 cm de camino óptico. El electrodo de trabajo se colocó de forma perpendicular al haz de luz, y la chapa de Pt que se usó como contraelectrodo se colocó paralelamente al anterior, pero sin interferir con el haz, como se muestra en la

Figura 2.14. El capilar del electrodo de referencia se ubicó entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo⁷.

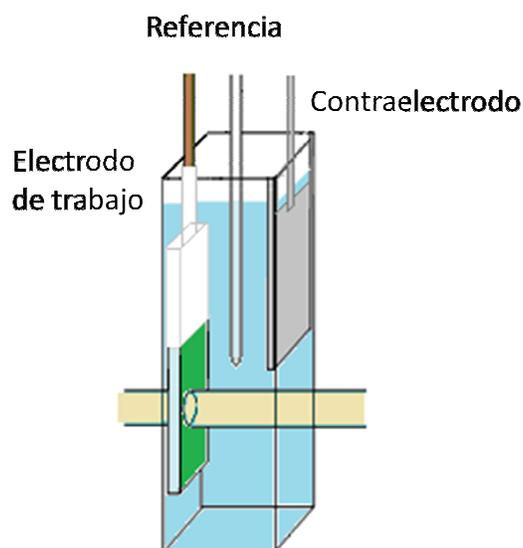


Figura 2.14. Esquema de la celda utilizada para las medidas espectroelectroquímicas.

2.6.1. Medidas a potencial constante

Estos experimentos se realizaron aplicando un potencial constante al electrodo de trabajo y midiendo el espectro de absorción en la zona UV-Visible. Inicialmente, se aplicó un potencial de $-0,2\text{ V}$ para conseguir que la película se encuentre completamente reducida; se esperó a que la corriente cayera a cero y se midió la absorbancia en función de la longitud de onda. Luego, se aumentó el potencial, generalmente en 10 mV , y manteniendo este valor constante se midió el espectro nuevamente. Este procedimiento se repitió para distintos potenciales en el intervalo $-0,2\text{ V} < E < 0,45\text{ V}$ y a distintos pH s entre $-0,6 < pH < 2$.

2.6.1.1. Medidas de Pani en ITO

El intervalo de longitudes de onda estudiado con los electrodos de ITO se encuentra entre $300 \text{ nm} < \lambda < 900 \text{ nm}$ debido a que a longitudes de onda menores la placa de vidrio interfiere con la medida. Antes de depositar Pani sobre el electrodo, se midió el espectro de absorción de la celda armada con el electrodo base, para ser utilizado como blanco de las posteriores medidas.

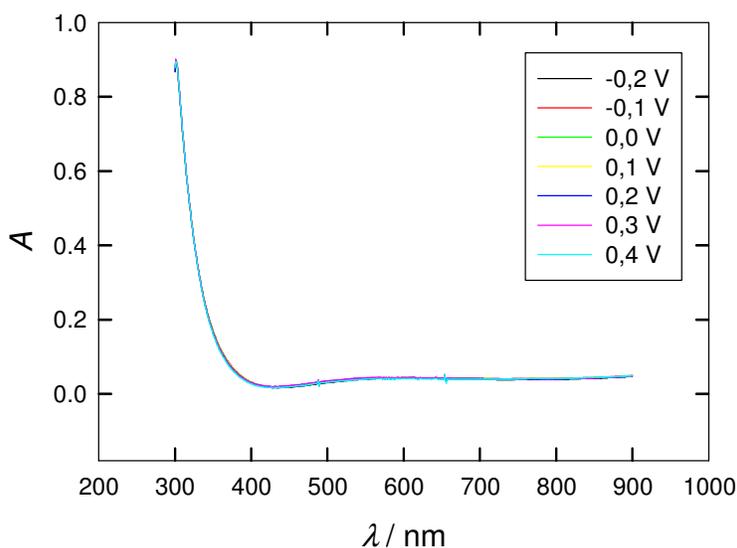


Figura 2.15. Espectro de absorción del electrodo de ITO a distintos potenciales.

La Figura 2.15 muestra los espectros de una placa de ITO en H_2SO_4 3,7 M para distintos potenciales aplicados en el intervalo $-0,2 \text{ V} < E < 0,45 \text{ V}$. Puede observarse que los espectros no se modifican cuando se varía el potencial aplicado.

Para cada experimento se utilizó una placa nueva de ITO sobre la que se electrodepositó polianilina en el momento. Luego de que la película se lavó y se alcanzó el perfil voltamperométrico estacionario, se colocó el electrodo en la cubeta junto con el electrodo de referencia y el contraelectrodo. Para sostener los electrodos se utilizó la tapa de la cubeta, a la cual se le hicieron tres orificios para la entrada de

los electrodos que permitió mantener fijo el sistema de medida. Los medios utilizados para estos experimentos fueron mezclas de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaHSO}_4$ y $\text{HCl} + \text{NaCl}$.

2.6.1.2. Medidas en películas "free standing".

Las películas sueltas se colocaron sobre un marco de Pt que, además de actuar como soporte, permitió aplicar un potencial sobre las mismas. Se utilizaron dos tipos de marco, una malla de Pt y una chapa circular del mismo material, a la cual se le hizo un orificio en el centro para permitir que el haz de luz atravesara la película sin interferencias. Los resultados obtenidos en ambos tipos de sistemas son equivalentes. El procedimiento seguido para estas medidas es el mismo que el descrito para las películas de ITO, con la diferencia de que el intervalo de longitudes de onda se amplió a $200 \text{ nm} < \lambda < 900 \text{ nm}$.

2.6.2. Medidas a longitud de onda fija

Se realizaron medidas de absorbancia a longitud de onda fija mientras se barría el potencial a una velocidad constante. Las longitudes de onda elegidas fueron aquellas correspondientes a los máximos de absorción de las bandas observadas en los espectros: 320, 400 y 750 nm. Estos experimentos se realizaron a distintas velocidades de barrido comprendidas en el intervalo $0,5 \text{ mVs}^{-1} < \nu < 50 \text{ mVs}^{-1}$ a tres *pHs*: -0,6, 1,0 y 2,0.

Además, se hicieron medidas de absorbancia en función del *pH*. Para esto se cicló el potencial de una película a 5 mVs^{-1} en el *pH* más ácido mientras se medía la absorbancia a una longitud de onda fija. Luego se cambió la solución por una de *pH* mayor siguiendo la metodología que se explicó para las medidas voltamperométricas en oro (sección 2.4). El procedimiento anterior se repitió a las tres longitudes de onda de interés.

Referencias

- (1) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*; 1944.
- (2) Hills, G. J. Academic Press: London, 1961. D.J.G. Ives, George J.J. (Eds)
- (3) Alan, G. M.; Jin-Chih, C.; Halperna, M.; Huanga, W. S.; Mua, S. L.; Nanaxakkaraa, L. D.; Somasiri, W. W.; Yanigera, S. I. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 121 (1-4), 173–180.
- (4) Gottesfeld, S.; Redondo, A.; Feldberg, S. 1986, 759.
- (5) Rodríguez Presa, M. J.; Posadas, D.; Florit, M. I. *J. Electroanal. Chem.* 2000, 482 (2), 117–124.
- (6) M.I. Florit. *J. Electroanal. Chem.* 1996, 408, 257–259.
- (7) Marmisollé, W. A.; Florit, M. I.; Posadas, D. *J. Electroanal. Chem.* 2013, 707, 43–51.

Capítulo 3

Electroquímica de Pani
depositada sobre electrodos de
oro, ITO y "free standing"

Capítulo 3. Electroquímica de Pani depositada sobre electrodos de oro, ITO y "free standing"

3.1. Estudio voltamperométrico de la conmutación rédox de Pani depositada sobre oro	67
3.1.1. Influencia de la naturaleza del anión en el perfil voltamperométrico	69
3.1.2. Dependencia con el <i>pH</i> de la reversibilidad de la reacción.	73
3.1.2.1. Diferencias entre el barrido anódico y el barrido catódico.....	74
3.1.2.2. Dependencia del potencial y la corriente de pico con la velocidad de barrido.....	75
3.1.3. Influencia de la corriente capacitiva.....	77
3.2. Ecuación de Nernst para la reacción de óxido-reducción de Pani.....	78
3.3. Estudio electroquímico de la conmutación rédox de Pani depositada sobre ITO.....	81
3.3.1. Estabilidad de los electrodos de ITO modificados con Pani.....	83
3.4. Películas "free standing".....	85
3.5. Conclusiones	87
Referencias	89

3.1. Estudio voltamperométrico de la conmutación rédox de Pani depositada sobre oro

La polianilina se puede encontrar principalmente en tres estados de oxidación: totalmente reducido (leucoesmeraldina), semioxidado (esmeraldina) y, totalmente oxidado (pernigranilina). Las propiedades del polímero en sus distintos estados de oxidación son completamente diferentes. Mientras que la leucoesmeraldina y la pernigranilina son aislantes eléctricos, la esmeraldina, en medios suficientemente ácidos, tiene una conductividad cercana a la de un metal. La reacción de óxido-reducción que permite pasar de un estado al otro ha sido muy estudiada en las últimas décadas, mediante diferentes técnicas. En particular, muchos investigadores trabajaron en la respuesta voltamperométrica de Pani¹⁻⁸.

En la Figura 3.1 se muestra un voltamperograma de polianilina en H₂SO₄ 3,7 M. La primera cupla que se observa (-0,2 V < E < 0,45 V) corresponde a la oxidación de leucoesmeraldina a esmeraldina y la segunda cupla (0,6 V < E < 0,8 V) al pasaje de esmeraldina a pernigranilina.

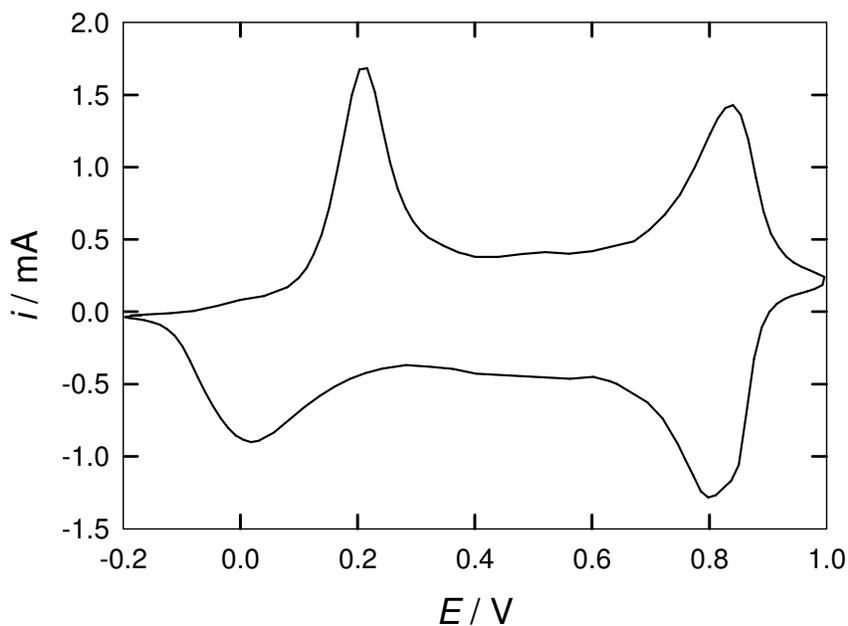


Figura 3.1. Voltamperograma de polianilina en H₂SO₄ 3,7M

Las propiedades más interesantes de la Pani se presentan en la forma esmeraldina. La oxidación a pernigranilina no sólo hace que la película pierda la conductividad sino que además provoca la degradación de la misma pocos ciclos de barrido de potencial, modificando el perfil voltamperométrico de forma irreversible. Es por este motivo que los estudios, en general, se centran en la primera cupla, es decir, manteniendo el potencial acotado a intervalos que permitan pasar del estado reducido al semioxidado. La reacción en estas condiciones ha sido muy estudiada y se han propuesto modelos para la interpretación de la misma⁸.

En la mayoría de los casos, el análisis de la respuesta voltamperométrica de películas delgadas de Pani parte de la representación de la reacción como un proceso reversible de cuplas confinadas. Esta consideración, sin embargo, está basada en el comportamiento electroquímico del polímero en medios muy ácidos, por lo que es necesario ser cuidadosos con respecto a las condiciones en las que se aplican los conceptos, ecuaciones y modelos propuestos para la interpretación de dicha respuesta.

Es sabido que la reversibilidad de la reacción decrece con el aumento del pH , lo que limita las aplicaciones de la Pani, por ejemplo, en el campo de la bioquímica, ya que muchas de ellas requieren que el polímero sea electroquímicamente activo a pH neutro. Además, el intervalo de potencial en el que ocurre la reacción de semioxidación y la forma de la respuesta voltamperométrica de la Pani, no sólo dependen del pH de la solución en que se encuentra sumergida, sino también de la concentración y naturaleza de los iones presentes en la misma^{2-7,9-11}. Por último, la corriente faradaica que circula como consecuencia de la oxidación, tiene superpuesta una corriente capacitiva que deforma la respuesta voltamperométrica, afectando los valores de corriente y potencial de pico. Todos estos factores hacen que el análisis de la reacción sea más complejo que el que supone un proceso faradaico reversible.

Como punto de partida y considerando que en esta tesis se trabaja con polianilina en distintos medios electrolíticos, se realizó un estudio sistemático del comportamiento electroquímico del polímero en los distintos medios, con la finalidad

de probar los límites de la reversibilidad de la reacción y establecer en qué condiciones los parámetros experimentales de la respuesta voltamperométrica de Pani pueden interpretarse a partir de los conceptos y ecuaciones válidos para procesos reversibles en películas delgadas.

3.1.1. Influencia de la naturaleza del anión en el perfil voltamperométrico

La respuesta voltamperométrica de Pani se estudió en tres medios electrolíticos diferentes: H_2SO_4 , HCl y HClO_4 . A pH s muy ácidos, la película se comporta de forma similar en todos los medios. En la Figura 3.2 se muestran los voltamperogramas de tres películas de Pani en los distintos electrolitos a $pH=-0,6$. Los mismos fueron normalizados, dividiendo por el valor de corriente en el pico, con el fin de ser comparados. Puede verse que las formas de los voltamperogramas, así como los valores de los potenciales de pico, son prácticamente coincidentes. Para todos los medios estos perfiles se mantienen estables en el tiempo.

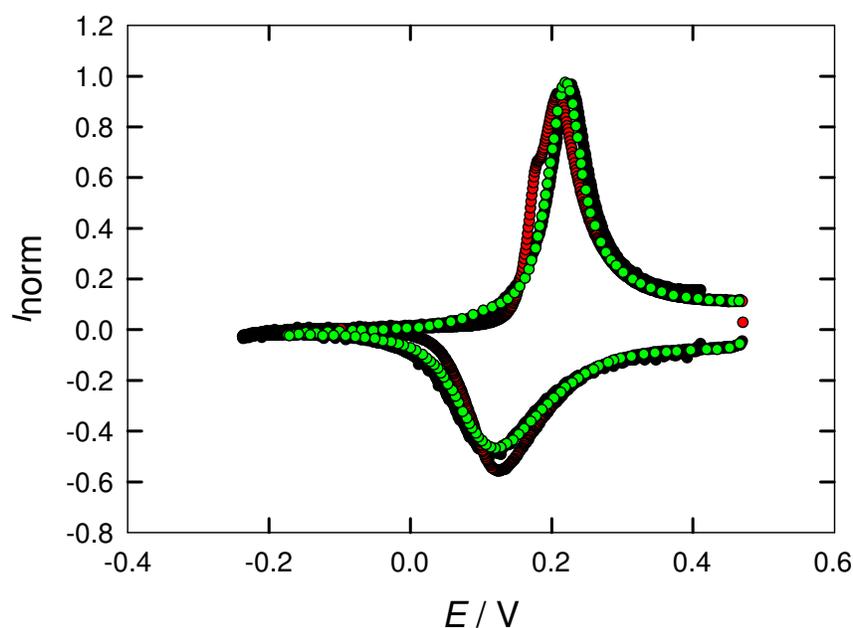


Figura 3.2. Voltamperogramas normalizados de la primera cupla de polianilina en (●) H_2SO_4 , (●) HCl , y (●) HClO_4 a $pH=-0,6$.

A medida que aumenta el pH de la solución externa, se modifican los parámetros de pico (corriente y potencial) así como la forma del voltamperograma. En un determinado intervalo de pH , todos estos cambios son completamente reversibles, es decir, que restaurando las condiciones iniciales se obtiene el perfil voltamperométrico anterior.

En la Figura 3.3a se muestran los perfiles estacionarios de polianilina en H_2SO_4 a $pH=0$ (línea negra) y a $pH=2$ (línea roja). Si luego de una hora de ciclado del polímero en la última solución, se regresa a la solución de $pH=0$ se obtiene un perfil equivalente al primero (línea verde).

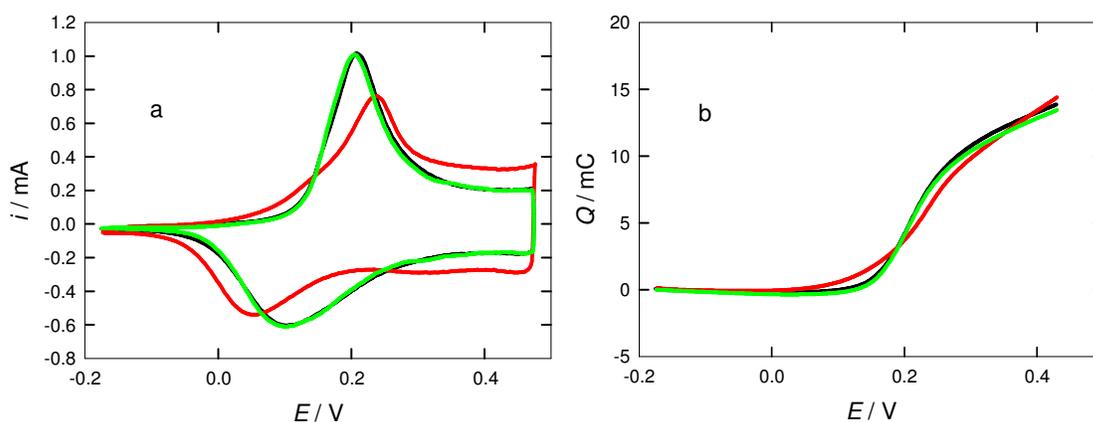


Figura 3.3. (a) Perfiles voltamperométricos estacionarios de polianilina en H_2SO_4 a $pH=0$ (-) antes y (-) después de ciclar la película, durante una hora, en una solución de H_2SO_4 de $pH=2$ (-). (b) Cargas resultantes de integrar los barridos anódicos correspondientes a la Figura 3.3a en el intervalo $-0,2 V < E < 0,45 V$.

Se observa que al restaurar las condiciones de trabajo anteriores se recupera la respuesta voltamperométrica inicial, es decir, que no se producen cambios irreversibles en el polímero. Además, a pesar de que las diferencias en los voltamperogramas a los distintos pH s son notorias, la carga voltamperométrica, Q_T , se mantiene constante, indicando que la cantidad de polímero que se oxida y se reduce permanece invariable.

En soluciones muy ácidas ($-1 < pH < 2$) este comportamiento es general para todos los electrolitos. Sin embargo, a medida que aumenta el pH , la respuesta electroquímica del polímero depende de la naturaleza del anión que lo acompaña.

Por ejemplo, en H_2SO_4 , a $pH > 4$, el pico voltamperométrico de la segunda cupla (Figura 3.1) se desplaza en sentido negativo y llega a superponerse con el de la primera. Esto genera dos problemas. Por un lado, la conductividad del polímero disminuye notoriamente debido a que la forma esmeraldina no puede ser obtenida. Por otro lado, al oxidarse directamente a pernigranilina se genera la degradación progresiva de la película a medida que se barre el potencial. En la Figura 3.4 se muestran tres ciclos consecutivos de Pani en H_2SO_4 a $pH=4$ donde se ven los picos correspondientes a las dos cuplas superpuestos. Se observa claramente cómo disminuye la carga a medida que se suceden los ciclos (en el sentido que indica la flecha).

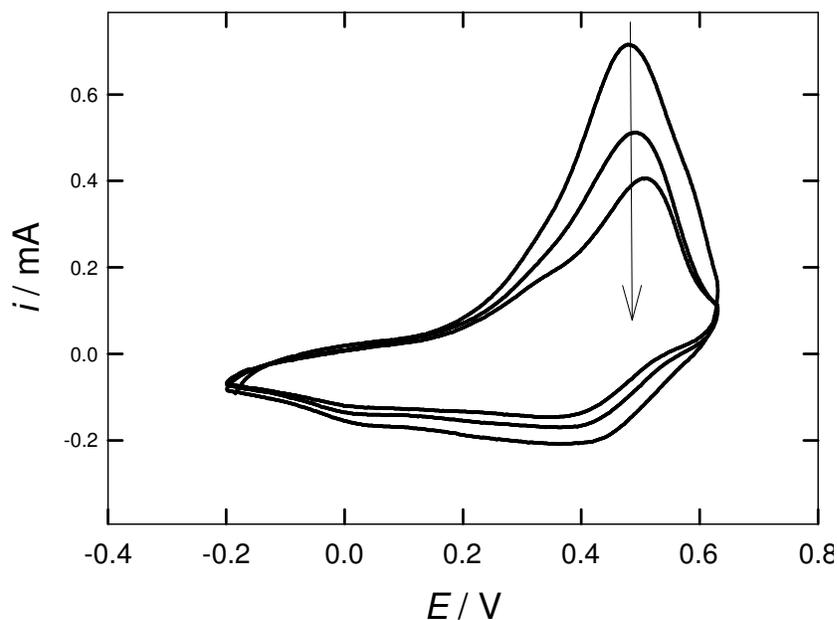


Figura 3.4. Ciclos de potencial sucesivos de Pani en H_2SO_4 a $pH=4$.

Contrario a lo que ocurre en H_2SO_4 , en HCl a $\text{pH}=4$ los picos se encuentran bien separados como se puede ver en la Figura 3.5.

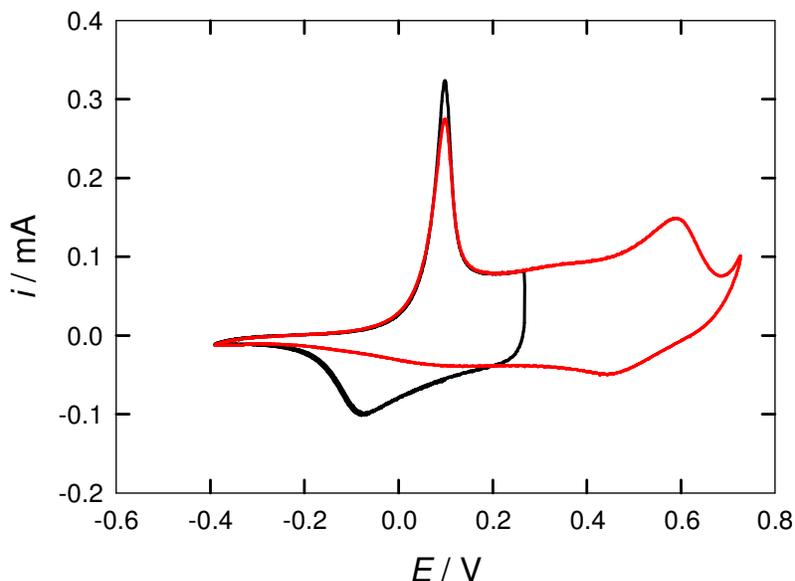


Figura 3.5 (a) Perfil voltamperométrico estacionario de polianilina en HCl 4M para la primera cupla (-) y cuando se oxida completamente el polímero (-).

En el caso de HClO_4 a $\text{pH}>4$ el polímero casi no presenta actividad electroquímica. Sin embargo, a diferencia de lo que ocurre en sulfúrico, el perfil estacionario se mantiene invariable con los sucesivos barridos. La Figura 3.6 muestra los perfiles voltamperométricos para una película que fue sometida a ciclados de potencial en distintos pH s crecientes hasta llegar a $\text{pH}=5$ (línea verde). Al regresar a la solución 4 M, se recupera el perfil inicial del polímero, mostrando que el aumento el pH no provoca cambios irreversibles en el polímero en este medio.

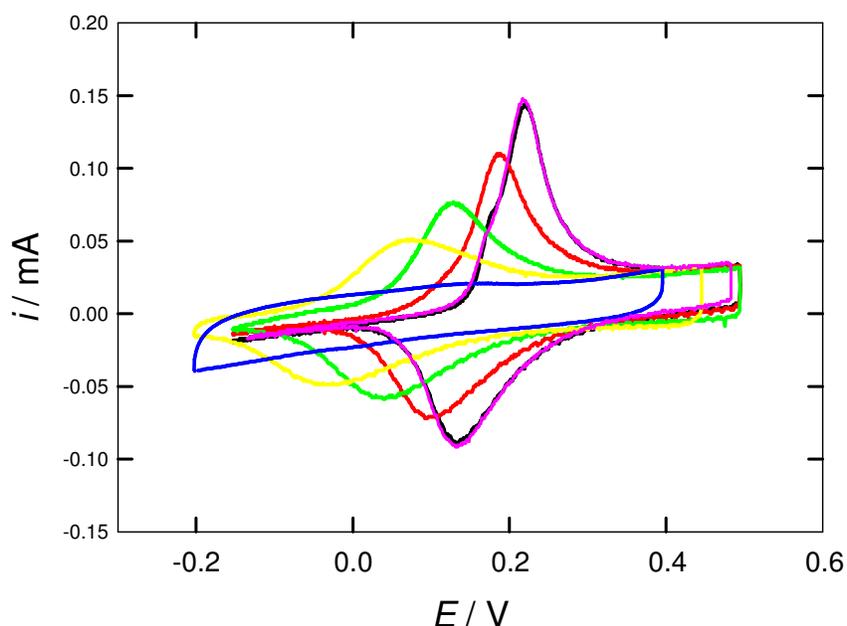


Figura 3.6. Voltamperogramas estacionarios en HClO_4 (-) antes y (-) después de ciclar la película en distintos pH s. (-) $pH=0$ (-) $pH=1$, (-) $pH=2$ y (-) $pH=0,45$

Los resultados anteriores ponen de manifiesto la dependencia de las propiedades de la Pani con la naturaleza del electrolito en que se encuentra sumergida. Si bien en soluciones muy ácidas el comportamiento es similar en todos los medios, a $pH > 4$ se observan diferencias importantes: mientras que en HCl el polímero es electroquímicamente activo y tiene una respuesta voltamperométrica con dos picos bien definidos, en HClO_4 no se observa que ocurra reacción faradaica y en H_2SO_4 la película directamente se degrada.

3.1.2. Dependencia con el pH de la reversibilidad de la reacción.

Una vez establecido el límite de pH en el cual la película es electroquímicamente activa en cada medio electrolítico, se evaluaron dos características de la respuesta voltamperométrica para determinar si la reacción en

este intervalo de pH puede considerarse reversible: la simetría de la curva corriente-potencial y la dependencia de los parámetros de pico con la velocidad de barrido.

En la Figura 3.7, se muestran, a modo de ejemplo, los voltamperogramas de una película de Pani a distintas velocidades de barrido en dos soluciones de H_2SO_4 de distinto pH ($pH=0,6$ y $pH=2$). Sin embargo, estos estudios se realizaron de forma sistemática a varios valores de pH en los tres medios de interés.

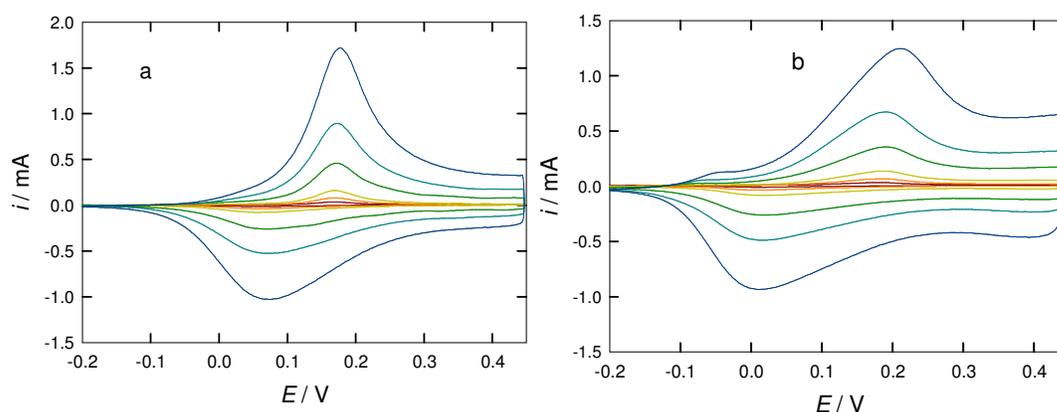


Figura 3.7 Voltamperogramas de Pani en H_2SO_4 a distintas velocidades de barrido. (a) $pH=0$ y (b) $pH=2$. $q_T=20mCcm^{-2}$. $\nu = 2 mVs^{-1}(-)$, $5 mVs^{-1}(-)$, $10 mVs^{-1}(-)$, $25 mVs^{-1}(-)$, $50 mVs^{-1}(-)$ y $100 mVs^{-1}(-)$.

3.1.2.1. Diferencias entre el barrido anódico y el barrido catódico

En un proceso electroquímicamente reversible para cuplas confinadas, los parámetros voltamperométricos para el barrido anódico y el barrido catódico deben ser coincidentes, es decir, que tanto el potencial y la corriente de pico como la forma del voltamperograma deberían ser iguales para el proceso de reducción y para el de oxidación. En el caso de la Pani, esto no es así. Por un lado, como se observa en la Figura 3.7, los potenciales de pico no coinciden. Existe una histéresis que hace que el pico de reducción se manifieste a potenciales menores que el de oxidación, cuyo origen se encuentra todavía en discusión¹²⁻¹⁵. Esta diferencia se hace cada vez más notoria con el aumento del pH . En la Figura 3.8 se grafica la diferencia entre los picos

anódico y catódico para soluciones de distintos pH s. La diferencia entre los picos varía según la naturaleza del electrolito utilizado pero en todos los casos sucede que, a medida que aumenta el pH , la distancia entre los picos es mayor.

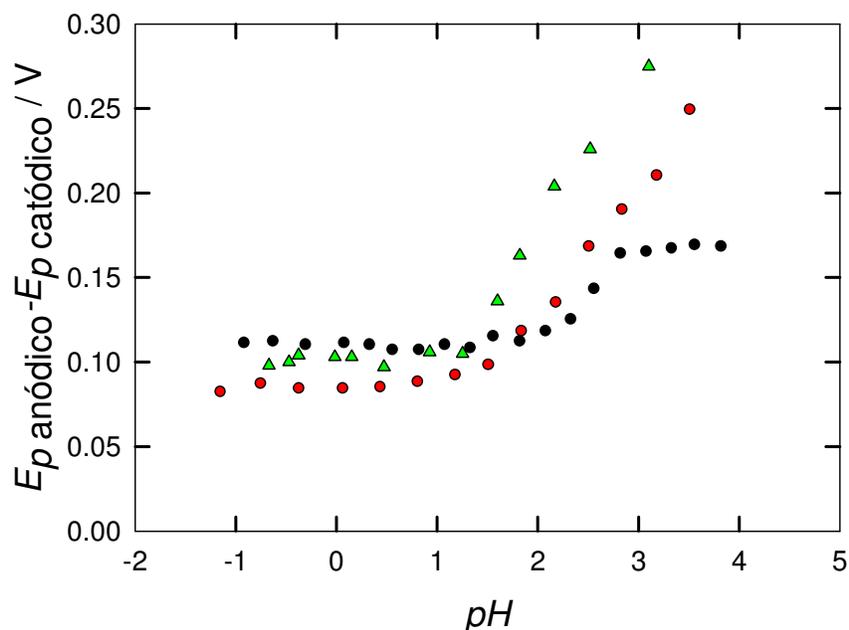


Figura 3.8. Diferencia entre el potencial de pico anódico y catódico de la reacción de óxido-reducción de Pani en (●) H₂SO₄, (●) HCl y (●) HClO₄.

De forma similar a lo que ocurre con el potencial, la corriente de pico resulta ser un poco menor para el barrido catódico que para el anódico agudizándose este fenómeno a medida que aumenta el pH .

3.1.2.2. Dependencia del potencial y la corriente de pico con la velocidad de barrido

Otro criterio en el análisis de la reversibilidad de una reacción es la dependencia de los parámetros de pico voltamperométricos con la velocidad de barrido. En la Figura 3.9 se muestra la dependencia de los potenciales de pico

anódicos y catódicos en función de ν a distintos pHs para una película de Pani en H_2SO_4 . Cuando se analizan por separado, los potenciales de pico se mantienen prácticamente constantes con la velocidad de barrido, por lo menos en el intervalo entre $0,5 \text{ mVs}^{-1} < \nu < 50 \text{ mVs}^{-1}$. Este estudio se realizó en películas de distinto espesor (en un intervalo entre 4 y 50 mCcm^{-2}) encontrándose para todas los mismos resultados.

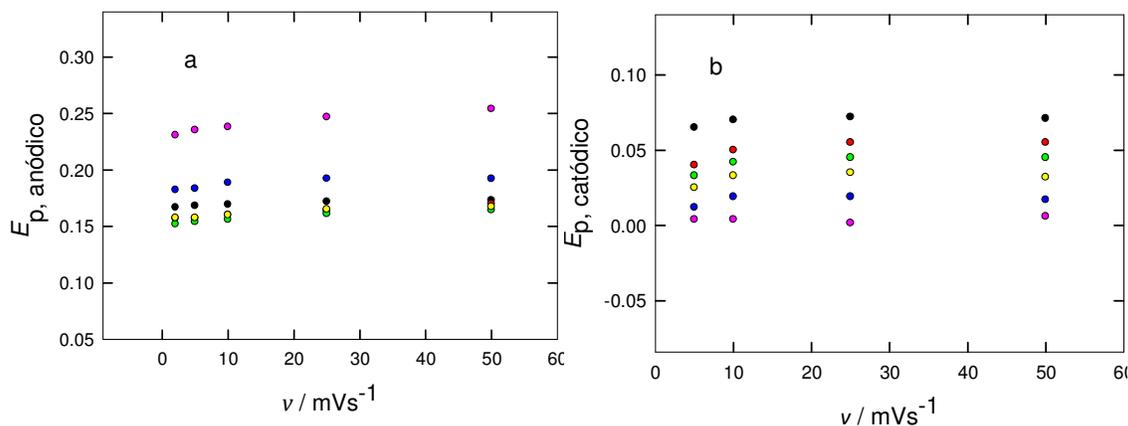


Figura 3.9. Potenciales de pico (a) anódicos y (b) catódicos en función de la velocidad de barrido a distintos pHs . (●) $pH=0,6$, (●) 1,00, (●) 1,33, (●) 1,66 (●) 2,01 y (●) 2,56.

Al analizar los picos separadamente, los valores de corriente dependen linealmente con la velocidad de barrido en el intervalo $2 \text{ mVs}^{-1} < \nu < 50 \text{ mVs}^{-1}$, para todos los pHs estudiados. A 100 mVs^{-1} , esta dependencia se aparta de la linealidad. Esto quiere decir que, a velocidades de barrido menores que 50 mV s^{-1} , el comportamiento es consistente con un proceso reversible en una película delgada. A velocidades de barrido mayores que este valor, se modifica la dependencia de la corriente con la velocidad de barrido, como consecuencia de la difusión en el polímero. En la Figura 3.10 se muestran las corrientes de pico, i_p , anódicas (Figura 3.10a) y catódicas (Figura 3.10b) graficadas en función de ν , tomadas de los voltamperogramas de la Figura 3.7.

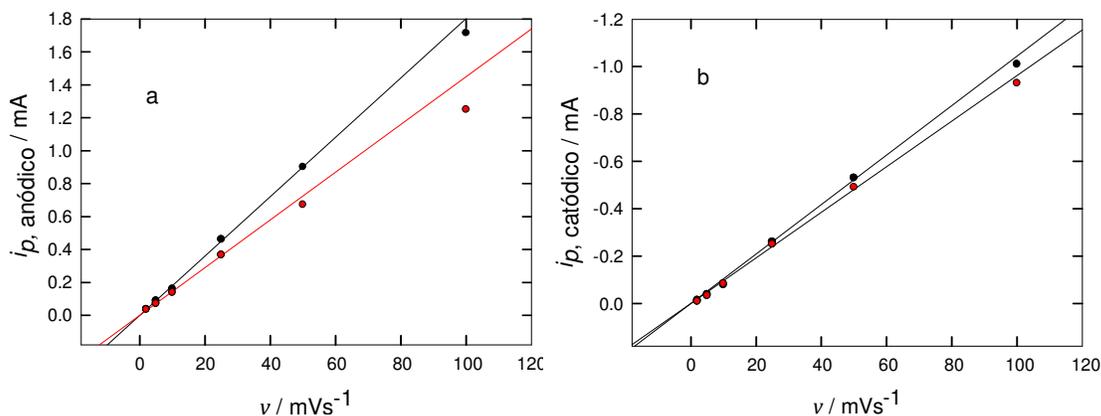


Figura 3.10. Corrientes de pico anódico (a) y catódicos (b) en función de la velocidad de barrido a $pH=0.6$ (●) y $pH=2$ (●).

El mismo comportamiento se observa para todos los aniones estudiados.

3.1.3. Influencia de la corriente capacitiva.

Además de la histéresis, existe otro factor que hace que el análisis de la respuesta voltamperométrica sea más complejo que el que supone un proceso faradaico reversible, y es la presencia de una corriente capacitiva superpuesta a la corriente faradaica. Debido a la corriente capacitiva, cuando el proceso de semioxidación de la Pani finaliza, la corriente en el voltamperograma no cae a cero sino que se mantiene en un valor constante.

El análisis de la respuesta voltamperométrica en la región de corriente capacitiva muestra que la misma depende linealmente con la velocidad de barrido, para todos los pHs estudiados (Figura 3.11). Esto hace que se mantenga la proporcionalidad entre la corriente de pico total (que es el parámetro experimental) y v . Además, el potencial de pico se desplaza en sentido positivo por la presencia de la capacidad (esto se explica en detalle en el capítulo 5), sin embargo su valor se mantiene constante con el aumento de v . Por lo tanto, a pesar de que la capacidad

altera el significado de los parámetros de pico voltamperométricos, se mantienen los criterios de reversibilidad que se establecieron en la sección anterior para los procesos de oxidación y reducción cuando son analizados por separado.

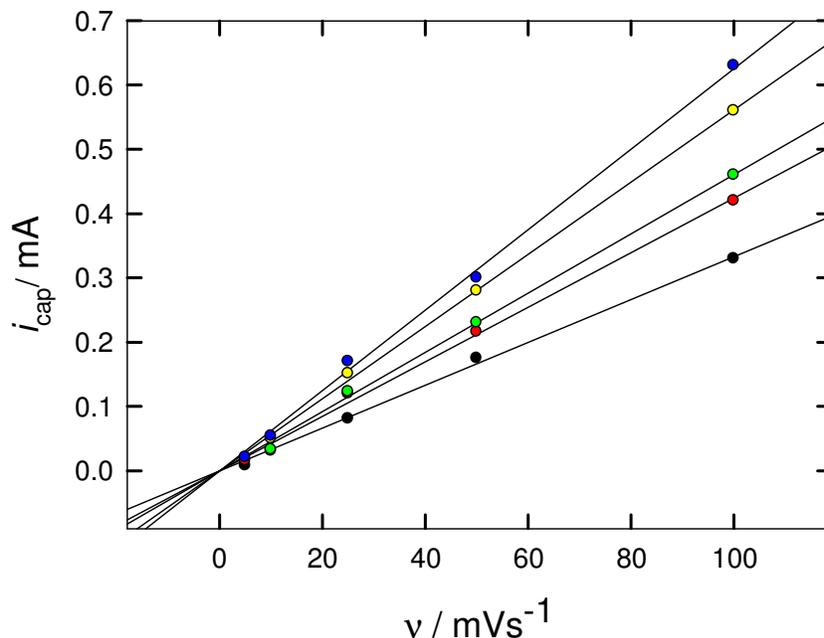


Figura 3.11. Corriente capacitiva en función de la velocidad de barrido a distintos pHs. (●) pH=0,60, (●) 1,00, (●) 1,33, (●) 1,66 y (●) 2,01.

3.2. Ecuación de Nernst para la reacción de óxido-reducción de Pani

Los resultados obtenidos en la sección anterior indican que la reacción de óxido-reducción de Pani se puede analizar a partir de las ecuaciones generales para un proceso reversible de cuplas confinadas en una película delgada. Por lo tanto, es posible relacionar el potencial rédox con la concentración de las especies intervinientes a través de la ecuación de Nernst. La reacción que representa la reducción de Pani desde el estado semioxidado se puede representar como:



donde R y Ox son las especies reducidas y oxidadas del polímero y n_e y ν_H son los coeficientes estequiométricos de los electrones y los protones respectivamente. La ecuación de Nernst para esta reacción, está dada por la ecuación (2.4) del Capítulo 2, agregando un término que surge como consecuencia de la participación de los protones en la misma:

$$E = E^{0'} - 2.303 \frac{\nu_H RT}{n_e F} pH - \frac{RT}{n_e F} \ln \left(\frac{1-x_{Ox}}{x_{Ox}} \right) \quad (3.2)$$

donde se expresó la relación de concentraciones $\frac{C_R}{C_{Ox}}$ en función del grado de oxidación x_{Ox} .

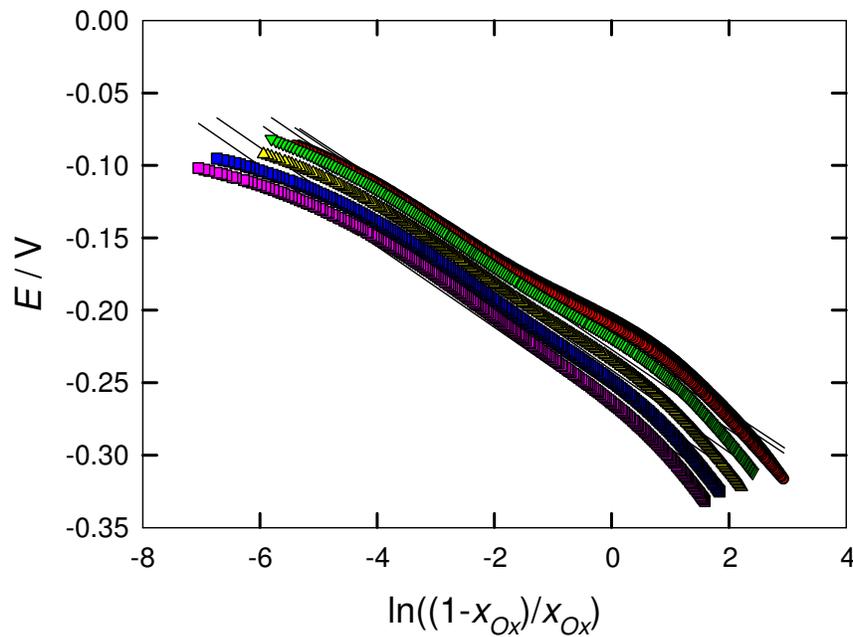


Figura 3.12 E vs $\ln \left(\frac{1-x_{Ox}}{x_{Ox}} \right)$ para una solución de HCl. (●) $pH=-0,91$, (●) $-0,6$, (●) $-0,3$, (●) $0,08$ (●) $0,33$ y (●) $0,56$.

La Figura 3.12 muestra un gráfico de E vs $\ln\left(\frac{1-x_{ox}}{x_{ox}}\right)$ para polianilina en HCl a distintos pH s. De la pendiente de estos gráficos se obtiene el valor de n_e . (El procedimiento utilizado para el cálculo de los grados de oxidación se explica en el Capítulo 5).

Los valores de las pendientes en los distintos pH s y electrolitos se muestran en la Tabla 3.1. El número de electrones intercambiados en la reacción resulta ser uno por cada centro rédox. Este valor se obtiene a pH s muy ácidos para todos los electrolitos estudiados. A medida que aumenta el pH , el valor aparente del coeficiente estequiométrico de los electrones disminuye como consecuencia de la presencia de interacciones entre los centros rédox del polímero. La influencia de las interacciones en la respuesta voltamperométrica de Pani se analizará en el Capítulo 6.

Tabla 3.1. Valores de n_e obtenidos de las pendientes de los gráficos de la Figura 3.12 a distintos pH s en los distintos medios electrolíticos.

HCl		HClO ₄		H ₂ SO ₄	
pH	n_e	pH	n_e	pH	n_e
-0,92	0,96	-1,14	1,00	-0,66	1,05
-0,62	0,95	-0,75	0,96	-0,47	0,95
-0,30	0,93	-0,37	0,91	-0,33	0,96
0,083	0,91	0,07	0,84	-0,01	0,74
0,33	0,92	0,44	0,78	0,47	0,76
0,56	0,92	0,81	0,75	0,73	0,67

3.3. Estudio espectroelectroquímico de la conmutación rédox de Pani depositada sobre ITO

La reacción de oxidación de la polianilina cuando se encuentra depositada sobre ITO, puede ser estudiada midiendo la variación de la absorbancia del polímero a medida que se aumenta el potencial aplicado. Esta dependencia se debe a que los espectros de absorción se modifican según el estado de oxidación del polímero.

Para poder utilizar la señal de absorbancia como medida del grado de avance de la reacción, es necesario corroborar que todos los procesos que ocurren en el polímero sean lo suficientemente rápidos para que la absorbancia sea función únicamente del potencial aplicado y no varíe en el tiempo. Para esto, se midió la absorbancia de una película de Pani, mientras se barría el potencial; en medio de la medida se detuvo el barrido manteniendo el potencial constante durante unos minutos y luego se continuó con el barrido. Este procedimiento se repitió interrumpiendo el barrido a distintos valores de potencial. En todos los casos se observó que cuando el potencial es constante, también lo es la absorbancia, como se puede apreciar en la Figura 3.13. Además, todas las curvas alcanzan el mismo valor final de absorbancia, demostrando que la misma depende únicamente de la cantidad relativa que haya de las distintas especies presentes en el polímero, y que esta relación se fija cuando se establece el valor del potencial.

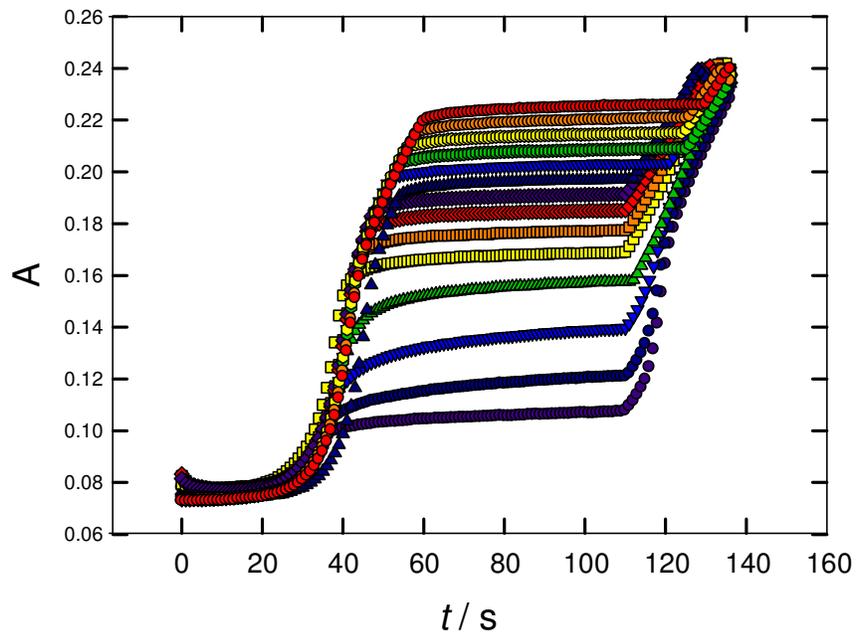


Figura 3.13. Absorbancia a 750 nm en función del tiempo cuando se barre el potencial aplicado una película de Pani a 5 mVs^{-1} , deteniendo el barrido a distintos valores de potencial durante unos minutos.

Por otro lado se estudiaron los límites de velocidad de barrido en los que la absorbancia es independiente de la misma. Para esto se midió la absorbancia a longitud de onda fija mientras se barría el potencial a distintas velocidades. Las curvas a 750 nm para los distintos valores de v se muestran en la Figura 3.14. El mismo procedimiento se realizó a 400 y 320 nm, obteniéndose resultados equivalentes.

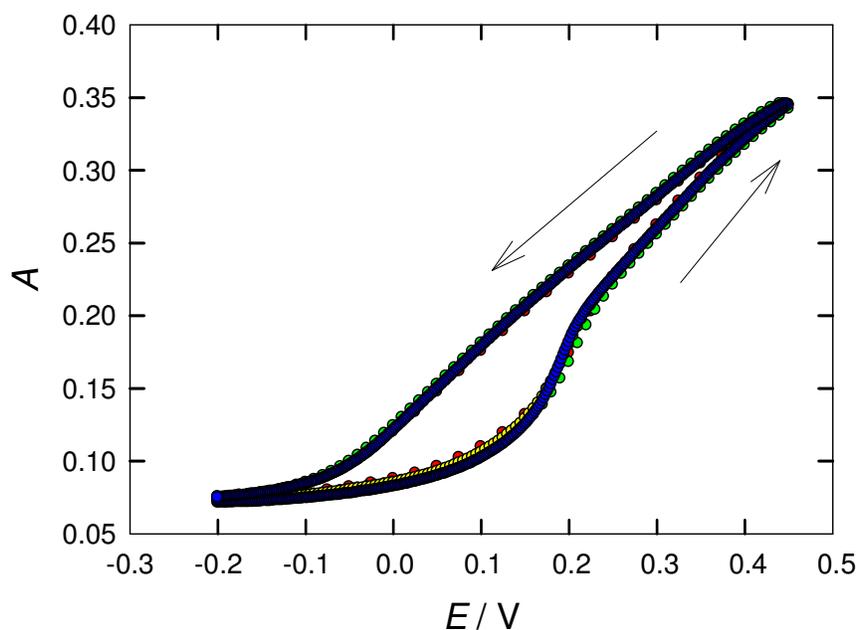


Figura 3.14. Absorbancia a 750 nm en función del potencial a distintas velocidades de barrido. (●) $v=25$, (●) 10, (●) 5 y (●) 2 mVs^{-1}

Se puede deducir a partir de este gráfico que la absorbancia no depende de la velocidad de barrido en un rango entre 2 y 25 mVs^{-1} .

3.3.1. Estabilidad de los electrodos de ITO modificados con Pani

Si bien las películas de Pani se depositan sobre ITO utilizando las mismas técnicas de síntesis que sobre oro, la estabilidad de estos electrodos es menor. Esto no se debe a un cambio en el polímero en sí, ya que el mismo presenta un comportamiento electroquímico idéntico al de las películas depositadas sobre oro. En la Figura 3.15 se muestra el voltamperograma de una película de Pani depositada sobre ITO, donde puede observarse que el perfil de corriente es equivalente al obtenido con la película depositada sobre oro de la Figura 3.1.

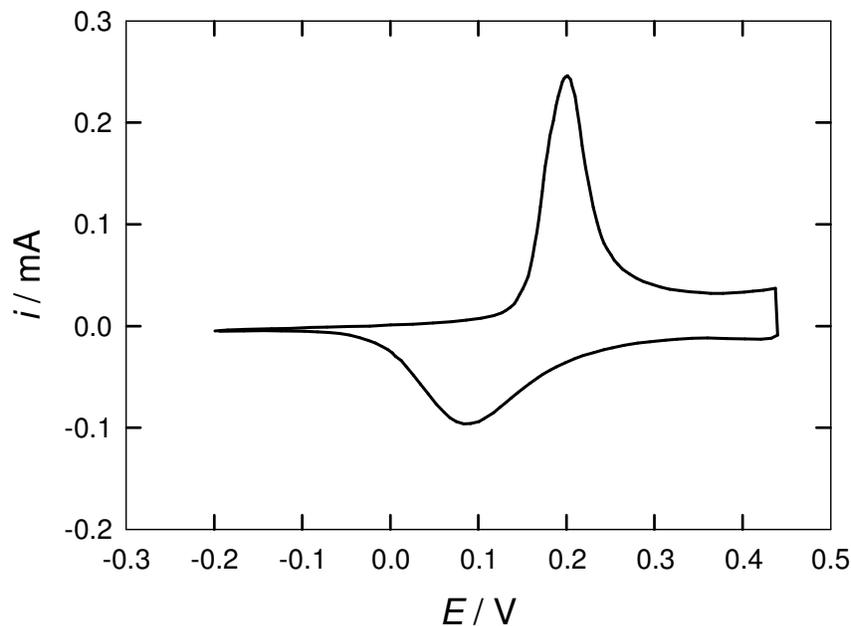


Figura 3.15. Voltamperograma de Pani en ITO a 5 mVs^{-1} en H_2SO_4 3,7M registrado durante las medidas de absorbancia a longitud de onda fija.

La baja durabilidad de los electrodos de ITO se debe, en realidad, al desprendimiento de la capa del óxido que cubre las placas de vidrio sobre las que se deposita la Pani. A esta conclusión se arribó a partir del estudio que se describe a continuación. Se sintetizó una película de Pani sobre ITO y se cicló el potencial aplicado a la misma en distintas soluciones de H_2SO_4 , comenzando por la solución más ácida (1M) y luego aumentando el valor de pH hasta llegar a $pH=3$. Antes de pasar de un pH al siguiente, se regresó a la solución 1M, la cual se utilizó como referencia, y se registró la variación de la absorbancia de la película en función del potencial. En la Figura 3.16 se muestran los voltabsorciogramas de Pani a 750 nm registrados en la misma solución de referencia (H_2SO_4 1 M), pero luego de haber sido ciclada en soluciones de distinto pH . Si el electrodo fuese completamente estable, todas las curvas deberían ser iguales. Lo que se observa experimentalmente es que a medida que aumenta la cantidad de barridos de potencial aplicados a la película, la magnitud de la variación de la absorbancia disminuye. Sin embargo, el potencial de pico y la forma del voltabsorciograma no se modifican. Esto demuestra que la diferencia entre

una y otra curva se debe exclusivamente a una disminución en la masa de película adherida a la placa de vidrio y no a un cambio estructural en el polímero.

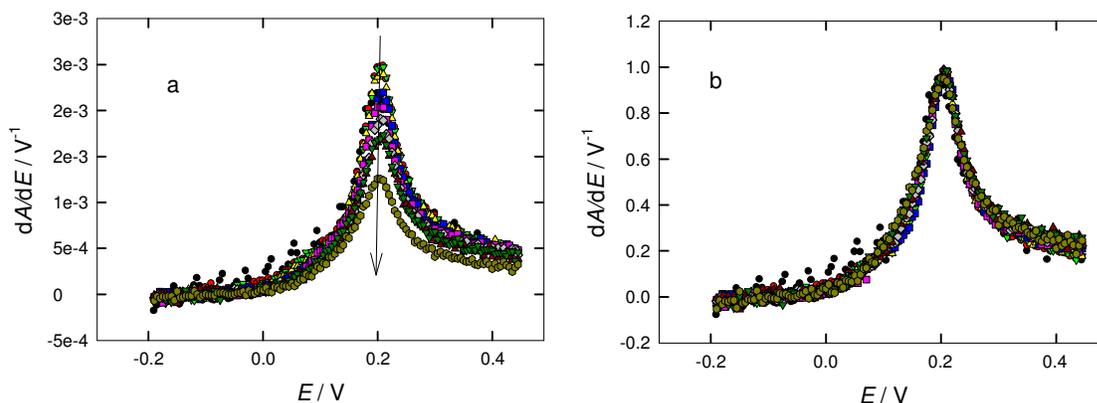


Figura 3.16. (a) Voltabsorciogramas a 750 nm en una solución de referencia (H_2SO_4 1M) luego de ciclar el potencial aplicado a un electrodo de ITO modificado con Pani en soluciones de distinto pH . (b) Voltabsorciogramas normalizados, dividiendo por el valor en el pico.

La Figura 3.16b muestra los voltabsorciogramas normalizados que evidencian que el perfil voltabsorciométrico, así como el potencial de pico, no se modifican en los sucesivos ciclados de potencial.

3.4. Películas "free standing"

Se estudió la respuesta electroquímica de películas "free standing". La voltamperometría realizada en estas películas es equivalente a la que se obtiene cuando se estudia el polímero depositado sobre oro e ITO. Esto demuestra que la película puede ser oxidada y reducida sin necesidad de estar enteramente en contacto con un electrodo base conductor. Además, estas películas tienen la ventaja de que

permiten hacer estudios espectrofotométricos sin el inconveniente de la inestabilidad del electrodo que se produce cuando se estudian películas depositadas sobre ITO.

En la Figura 3.17 se muestra un voltamperograma de una película de Pani en HCl colocada sobre una malla de Pt que se utilizó como marco y contacto eléctrico de la película.

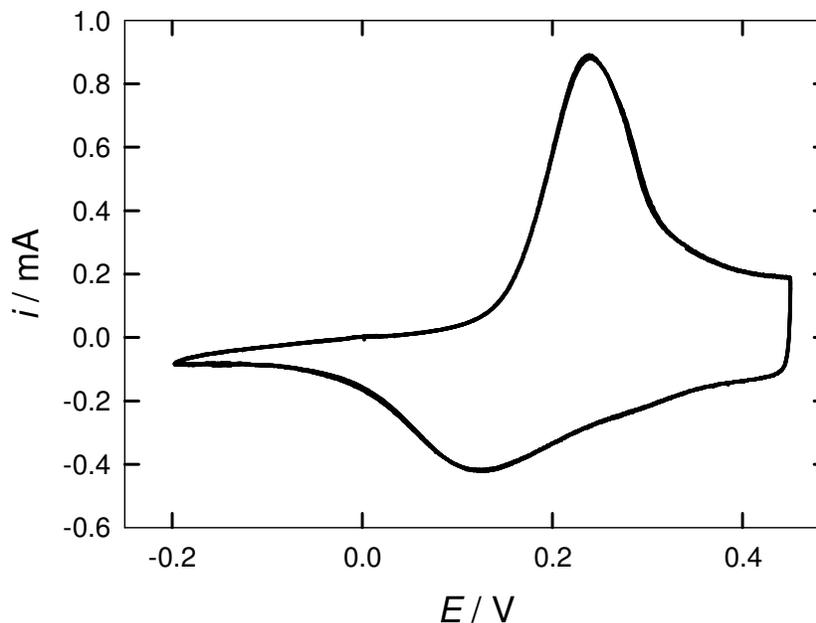


Figura 3.17. Voltamperograma de una película "free standing" de Pani en HCl 4M.

Además de la similitud en el comportamiento electroquímico, las medidas espectrofotométricas de las películas "free standing" son muy similares a las de los electrodos de ITO modificados.

En la Figura 3.18 se muestran los espectros de absorción de Pani en ITO (a) y en películas sueltas (b) a distintos potenciales. En ambos casos se observan las mismas tres bandas a partir de 300 nm que se modifican con el aumento del potencial aplicado en el sentido que indican las flechas. En los experimentos realizados en películas "free standing" se observan además otras dos bandas en la región del UV. La naturaleza de todas estas bandas se discutirá en el capítulo siguiente.

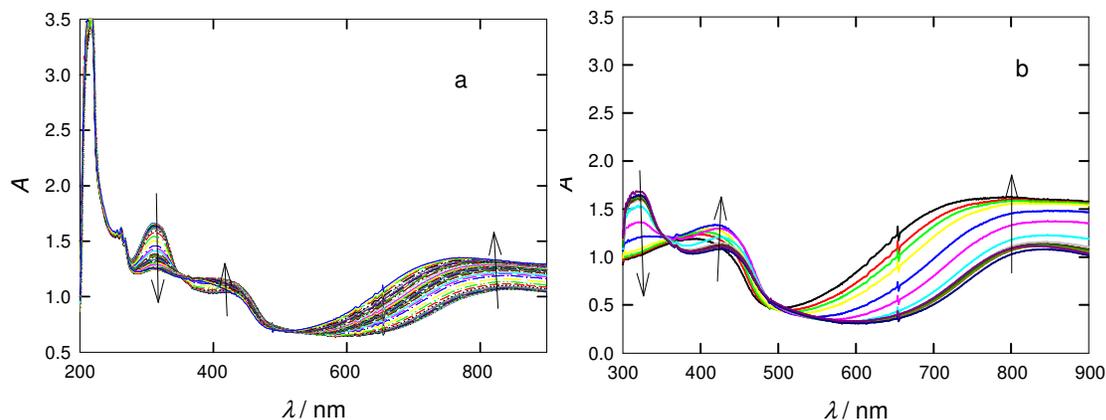


Figura 3.18. Espectros de absorción de Pani (a) depositada sobre ITO y (b) "free standing". Las flechas indican el sentido del aumento de potencial.

3.5. Conclusiones

La actividad electroquímica de Pani depende de la composición de la solución en que se encuentra sumergida. En medios muy ácidos, las propiedades del polímero son muy similares para todos los electrolitos estudiados. Sin embargo, a medida que aumenta el pH , la respuesta voltamperométrica del polímero depende de la naturaleza del anión presente en la solución. En H_2SO_4 , se observa que a pH mayor que 4, la polianilina se oxida a pernigranilina degradándose. En $HClO_4$, si bien la película no pierde estabilidad, tampoco muestra actividad electroquímica a este pH . En HCl , en cambio, el polímero se oxida y se reduce reversiblemente inclusive a valores de pH cercanos a 5.

En general, los valores de potencial y corriente de pico no coinciden para el barrido anódico y el catódico. La diferencia entre uno y otro aumenta con el pH . Cuando se analizan estos perfiles por separado, el comportamiento de los parámetros de pico es el esperado para un proceso electroquímicamente reversible para una cupla confinada. Este comportamiento se observa sólo en un intervalo acotado de pH que depende de la naturaleza del electrolito presente en la solución.

Existe una corriente capacitiva que se acopla a la corriente faradaica deformando el voltamperograma, haciendo más complejo el análisis de los

parámetros de pico. Esta corriente resulta lineal con la velocidad de barrido y prácticamente independiente del pH en todo el intervalo estudiado.

Los experimentos espectroelectroquímicos muestran que la absorbancia de la Pani a longitud de onda fija en una determinada solución depende únicamente del potencial aplicado, por lo que es posible utilizar estos resultados como una medida del grado de avance de la reacción. Más aún, los valores de absorbancia son independientes de la velocidad de barrido y se mantienen en el tiempo cuando se detiene el barrido, indicando así que durante el proceso faradaico no hay otros procesos de control cinético acoplados que puedan ser apreciados en la escala de tiempo en la que se realizan estos experimentos.

Todas las películas de Pani, ya sea depositadas sobre oro, ITO o “free standing”, muestran una respuesta electroquímica y espectroelectroquímica prácticamente idéntica. La utilización de estas últimas permite, además, estudiar los espectros UV hasta valores de longitud de onda de 200 nm.

Referencias

- (1) Huang, W. S.; Humphrey, B. D.; MacDiarmid, A. G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 1986, 82 (8), 2385–2400.
- (2) Orata, D.; Buttry, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 3574, 109.
- (3) Hirai, T.; Kuwabata, S.; Yoneyama, H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 1989, 85 (4), 969–976.
- (4) Focke, W.; Wnek, G.; Wei, Y. *Journal of Physical Chemistry*. 1987, 5813–5818.
- (5) Inzelt, G.; Horanyi, G. *Electrochimica Acta*. 1990, 27–34.
- (6) Geniès, E. M.; Penneau, J. F.; Vieil, E.; Genies, E. M.; Penneau, J. F.; Vieil, E.; *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.* 1990; 283, 205–219.
- (7) Kalaji, M.; Nyholm, L.; Peter, L. M. *J. Electroanal. Chem.* 1991, 271–289.
- (8) Marmisollé, W. A.; Florit, M. I.; Posadas, D. *J. Electroanal. Chem.* 2011, 655 (1), 17–22.
- (9) Rodríguez Presa, M. J.; Posadas, D.; Florit, M. I. *J. Electroanal. Chem.* 2000, 482 (2), 117–124.
- (10) Marmisollé, W. A.; Inés Florit, M.; Posadas, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12 (27), 7536–7544.
- (11) Horanyi, G.; Inzelt, G. *Electrochim. Acta* 1988, 33, 947.
- (12) Grzeszczuk, M.; Szostak, R. *Solid State Ionics* 2003, 157 (1-4), 257–262.
- (13) Matencio, T.; Vieil, E. *Synthetic Metals*. 1991, 3001–3004.
- (14) Vorotyntsev, M. A.; Daikhin, L. I.; Levi, M. D. *J. Electroanal. Chem.* 1992, 332 (1-2), 213–235.
- (15) Inzelt, G. *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry*, 2nd ed.; Scholz, F., Ed.; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2012.

Capítulo 4

Estructura de la Pani

Estudio espectroelectroquímico
de los productos de oxidación y de
los portadores de carga

Capítulo 4. Estructura de la Pani. Estudio espectroelectroquímico de los productos de oxidación y de los portadores de carga

4.1. Estructura electrónica de los polímeros conductores.....	95
4.2. Estructura de la polianilina	96
4.3. Espectroscopía UV-visible de Pani	99
4.3.1. Espectros en el intervalo $200 < \lambda < 300$ nm.....	99
4.3.2. Espectros a $\lambda > 300$ nm.....	101
4.3.2.1. Leucoesmeraldina sal	103
4.3.2.2. Esmeraldina Sal.....	103
4.3.3. Dependencia con el <i>pH</i> de la estructura de Pani y su espectro de absorción.	104
4.3.4. Diferencias en los espectros durante el proceso de oxidación y reducción ...	105
4.4. Equilibrios entre las distintas estructuras de polianilina. Puntos isobéuticos.....	107
4.4.1. Zona de reacción faradaica	108
4.4.2. Zona de corrientes capacitivas.....	109
4.5. Dependencia de la absorbancia con el potencial.....	110
4.5.1. Derivadas de la absorbancia en función del potencial (voltabsorciogramas)	113
4.5.2. Relación entre las distintas especies durante la reacción de óxido-reducción	114
4.6. Equilibrio entre leucoesmeraldina y esmeraldina. Polarones y bipolarones	118

4.7. Conclusiones	119
Referencias	121

4.1. Estructura electrónica de los polímeros conductores

En general, las sustancias poliméricas son aislantes eléctricos debido a que la diferencia de energía entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) (*band gap*) es suficientemente grande como para impedir que la última esté poblada a temperatura ambiente. Sin embargo, para ciertos polímeros, es posible generar niveles de energía intermedios entre las bandas, a través de un proceso de dopado que consiste en la oxidación o reducción de la macromolécula. De esta forma, un polímero aislante puede convertirse, bajo determinadas condiciones, en conductor.

La mayoría de los polímeros conductores, como el polipirrol, el politiofeno y la polianilina, entre otros, alcanzan el estado conductor cuando son oxidados. En este caso, la conductividad se debe a la presencia portadores de carga que se originan al extraer electrones de la cadena. Este proceso de dopado es diferente al de un semiconductor ya que en éstos, la generación de cargas positivas está asociada a huecos que se encuentran deslocalizados en toda la red. En cambio, al remover un electrón de una cadena polimérica, puede ser energéticamente favorable que la carga resultante se encuentre localizada y se genere alrededor de ella una distorsión de la red, disminuyendo así la energía del estado ionizado (relajación de la red). Este proceso genera estados electrónicos localizados en el *band gap* debido a una disminución (ΔEI) en la energía del último nivel ocupado (HOMO) y un aumento en la energía del primer nivel desocupado (LUMO) (véase la Figura 4.1). Si la disminución en la energía de ionización causada por la relajación (que es igual a ΔEI) es mayor que la energía necesaria para distorsionar la red, el proceso de localización de la carga resulta energéticamente favorable. En este caso, se forma un catión radical, que tiene asociada una distorsión de la red y la presencia niveles electrónicos localizados en el *band gap*, al que se denomina polarón.

Al remover un segundo electrón se pueden dar dos situaciones: que el electrón removido sea el del polarón o que sea extraído de otra región de la cadena. En el primer caso, se forma un bipolarón, que consiste en dos cargas positivas con una fuerte distorsión de la red asociada. La formación de un bipolarón requiere que la

energía ganada por la interacción de la red sea mayor que la repulsión coulombica entre las cargas. En el otro caso, se forma un segundo polarón^{1,2}.

Los cálculos realizados para el poliacetileno, poliparafenileno y polipirrol muestran que la formación de un bipolarón es termodinámicamente más estable que la formación de dos polarones^{3,4}.

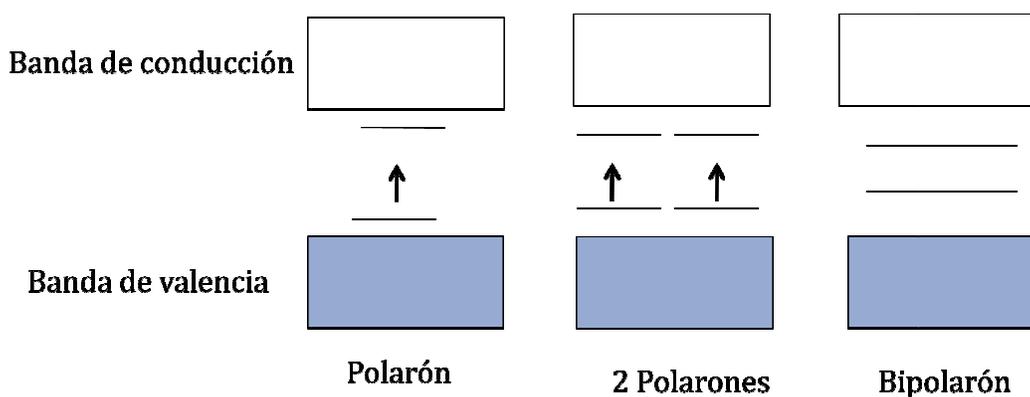


Figura 4.1. Esquema de bandas para un polarón, dos polarones y un bipolarón.

En todos los casos, la formación de cargas en el polímero es contrarrestada por el ingreso de iones de signo opuesto para mantener la electroneutralidad.

4.2. Estructura de la polianilina

En la polianilina, los átomos de nitrógeno que se ubican entre los anillos de benceno pueden enlazar electrones y protones e interactuar con los grupos vecinos. En consecuencia, la estructura electrónica y molecular del polímero depende no sólo del estado de oxidación en que se encuentre, sino también de la concentración de protones del medio externo y de los contraiones que apantallan los sitios cargados de la macromolécula.

La Pani en su estado completamente reducido consiste en una cadena de anillos bencénicos unidos a través de grupos amino. Las interacciones entre los grupos hacen que los anillos de benceno vecinos se ubiquen fuera del plano formado por los nitrógenos, rotados en sentido opuesto⁵. El solapamiento de los orbitales moleculares de los anillos y los nitrógenos vecinos generan un *band gap* de alrededor de 3,6 eV, por lo que el polímero en este estado es un aislante eléctrico.

Cuando el polímero es oxidado a esmeraldina base, la mitad de los grupos amino del polímero se transforman en imino generando dobles enlaces entre los nitrógenos y los grupos quinoides. Esta forma es también un aislante eléctrico y tiene un *band gap* similar al de la leucoesmeraldina^{5,6}.

En medio ácido, los grupos amino e imino de la esmeraldina se protonan dando lugar a la esmeraldina sal. La unidad polimérica compuesta por dos anillos bencénicos y dos anillos quinoides cargados positivamente constituye un bipolarón (Figura 4.2a). Los cálculos realizados por Epstein *et al.*⁷⁻⁹, indican que las interacciones coulómbicas que se generan entre las cargas hacen que los bipolarones sean inestables, y sufran una reestructuración para dar lugar a una cadena de grupos radicales positivos denominados polarones (Figura 4.2b), los que luego se separan formando una red de polarones, como se muestra en el esquema 4.2c. La presencia de un polarón centrado en el anillo bencénico genera que este anillo y su vecino distorsionen su configuración hacia una más plana⁵.

De acuerdo con estos resultados, el caso de la Pani es algo distinto al de los otros polímeros antes mencionados (poliacetileno, poliparafenileno y polipirrol) en los que la forma bipolarónica resulta más estable. Además, según estos autores, la red de polarones es la especie que genera la conductividad en la polianilina. Sin embargo, este mecanismo no está completamente aceptado, ya que otros investigadores, encuentran que los bipolarones constituyen la estructura de menor energía para la polianilina semioxidada y que es esta especie la responsable de la conducción¹⁰.

Hasta el momento, se han realizado numerosas investigaciones con el fin de esclarecer estas cuestiones, tanto a partir de cálculos teóricos^{9,11-14}, como de distintas técnicas espectroscópicas para la corroboración de los mismos^{6,8,9,13-20}.

En este trabajo, si bien no se trata el tema la estabilidad de las especies, se aporta evidencia experimental acerca de cuáles son las especies responsables de la conducción y cómo se generan en función del potencial aplicado y el *pH* de la solución.

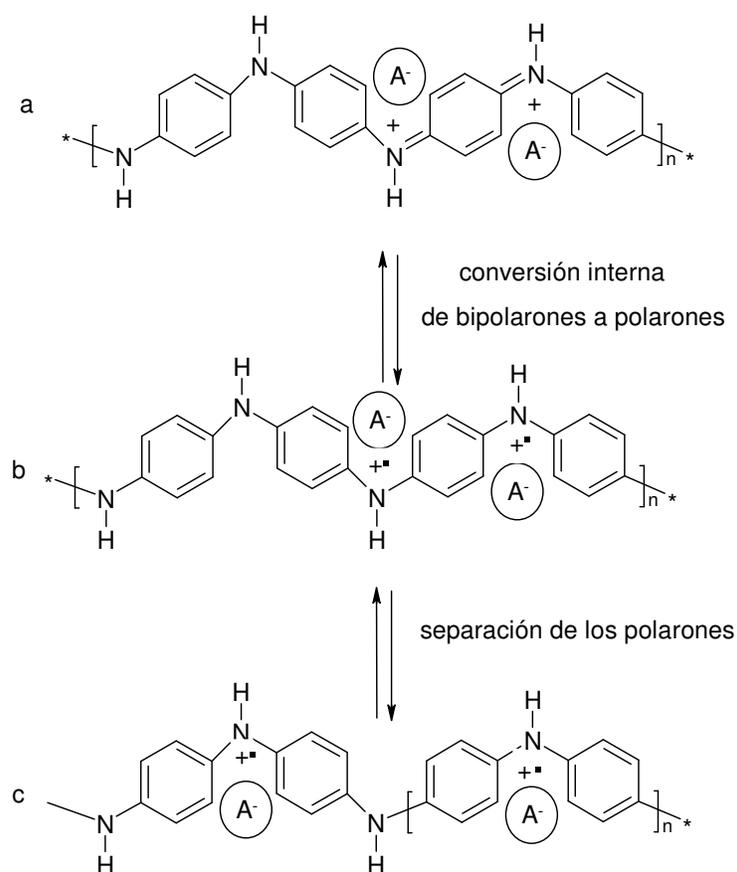


Figura 4.2. Estructura de esmeraldina en estado de (a) bipolarón, (b) polarones y (c) red de polarones.

4.3. Espectroscopía UV-visible de Pani

La influencia de los equilibrios de enlace de electrones y protones en la estructura de la cadena hace que los espectros de absorción de la Pani se modifiquen según el estado de oxidación y de protonación del polímero. El efecto del estado de oxidación en la absorción de la polianilina se puede apreciar a simple vista. Cuando el polímero se encuentra en su forma completamente reducida presenta un color amarillo claro y al pasar a la forma semioxidada se torna verde brillante. Cuando la oxidación es completa se ve de un color violeta oscuro correspondiente a la pernigranilina. Por otro lado, la intensidad de las bandas así como la posición de los máximos de absorción de los espectros, dependen del grado de oxidación de la película. Esto permite utilizar la técnica de espectrofotometría UV-Visible para seguir la reacción electroquímica.

4.3.1. Espectros en el intervalo $200 < \lambda < 300$ nm

La polianilina se forma a partir de la polimerización de la anilina. En esta tesis la polimerización se realizó en solución ácida, en la cual la anilina se protona formando el ión anilinio. En la Figura 4.3a se muestra el espectro de absorción UV-visible del ión anilinio en una solución de ácido sulfúrico. Se ven dos picos de absorción característicos de las transiciones primarias y secundarias π - π^* del benceno (ligeramente corridas hacia el rojo por efecto del grupo amino protonado), uno a 213 nm y el otro a 260 nm.

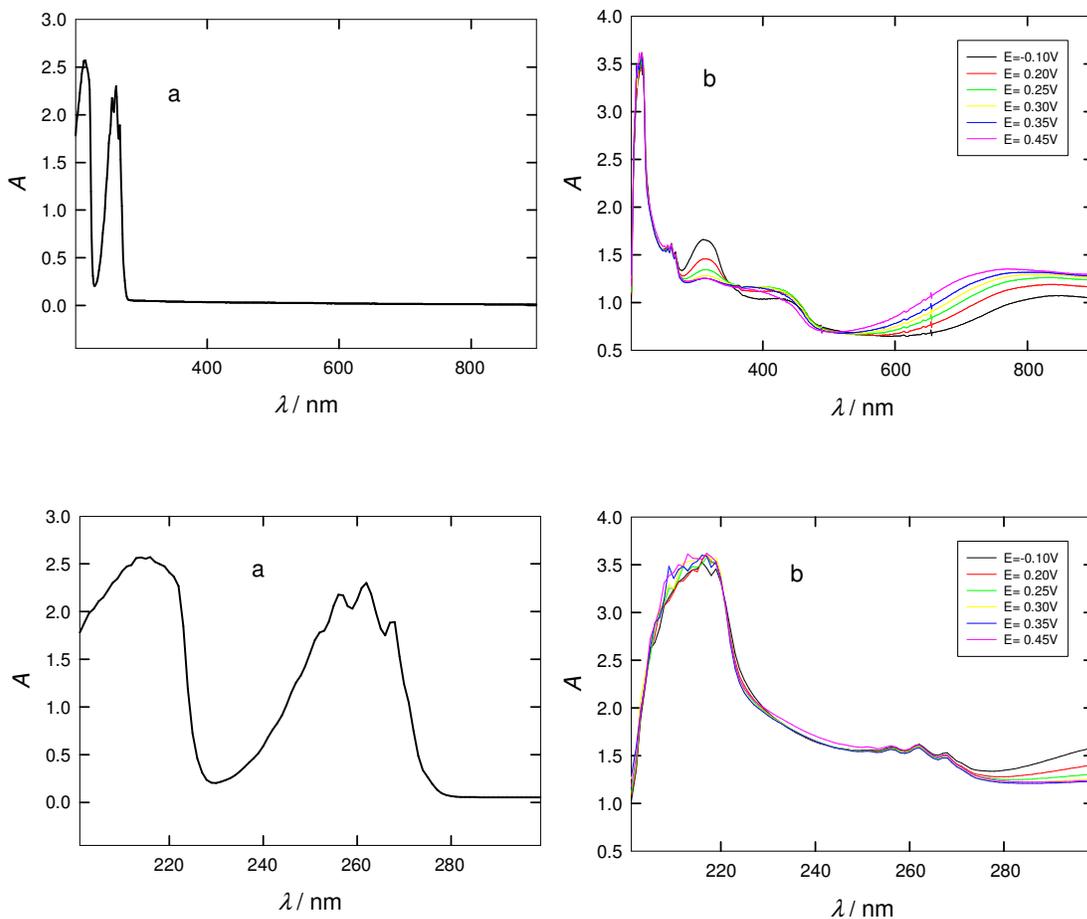


Figura 4.3. Espectros UV-visible de (a) anilina en H_2SO_4 y (b) polianilina a distintos potenciales en H_2SO_4 3,7 M.

En la Figura 4.3b se muestran los espectros de absorción de una película de Pani en ácido sulfúrico a distintos potenciales entre 200 y 300 nm. Las bandas de absorción de la polianilina aparecen a la misma longitud de onda que las observadas en el espectro de la anilina en solución ácida (aunque con distinta relación de intensidades) y son prácticamente independientes del potencial aplicado.

4.3.2. Espectros a $\lambda > 300$ nm

En la región a partir de los 300 nm la anilina no absorbe, mientras que la polianilina presenta tres grandes bandas de absorción. La intensidad de estas bandas varía con el grado de oxidación del polímero. Para facilitar el estudio de los espectros de absorción y su dependencia con el estado de oxidación se muestran, además, los espectros diferencia, los cuales se calculan a partir de la relación

$$\Delta A(E) = A(E) - A(-0,2V) \quad (4.1)$$

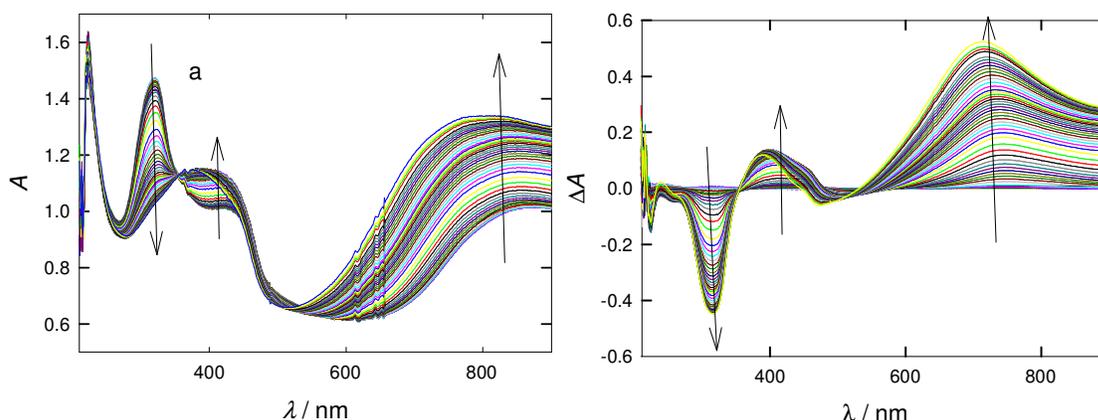


Figura 4.4. (a) Espectros a distintos potenciales para una película "free standing" de Pani en HCl 4 M. (b) Espectros diferencia calculados según la ecuación (4.1). Las flechas indican el sentido creciente del potencial.

En la Figura 4.4a se muestran espectros de polianilina en HCl 4 M a distintos potenciales. Los mismos fueron registrados para valores de potencial aplicado constante realizando saltos de potencial en sentido positivo, tal como se describe en la sección 2.6 del Capítulo 2. En la Figura 4.4b se muestran los espectros diferencia para el mismo experimento. Allí se observan las tres bandas principales de absorción, cuya intensidad varía con el potencial aplicado. Cada curva corresponde a un potencial diferente, y las flechas indican el sentido en el que aumenta el mismo.

La primera banda presenta un máximo de absorción alrededor de los 320 nm. Como se verá más adelante, las longitudes de onda de los máximos de las bandas dependen del pH del medio en el que se encuentre sumergido el polímero. Esta primera banda corresponde a las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ de los anillos bencénicos^{5,8,20}. La intensidad de la banda a 320 nm disminuye a medida que el polímero se oxida, por lo que se la asigna principalmente a la forma reducida de la Pani.

La segunda banda importante se observa en la región del visible, alrededor de los 400 nm y aumenta a medida que el polímero se oxida. Observando en detalle se puede ver que esta banda está en realidad compuesta por dos bandas superpuestas: una con un máximo alrededor de los 390 nm y otra con un máximo cerca de los 440 nm. En la bibliografía, estas bandas están asociadas a la forma protonada de la esmeraldina sal, tanto en su forma polarónica como bipolarónica^{5,6,20}.

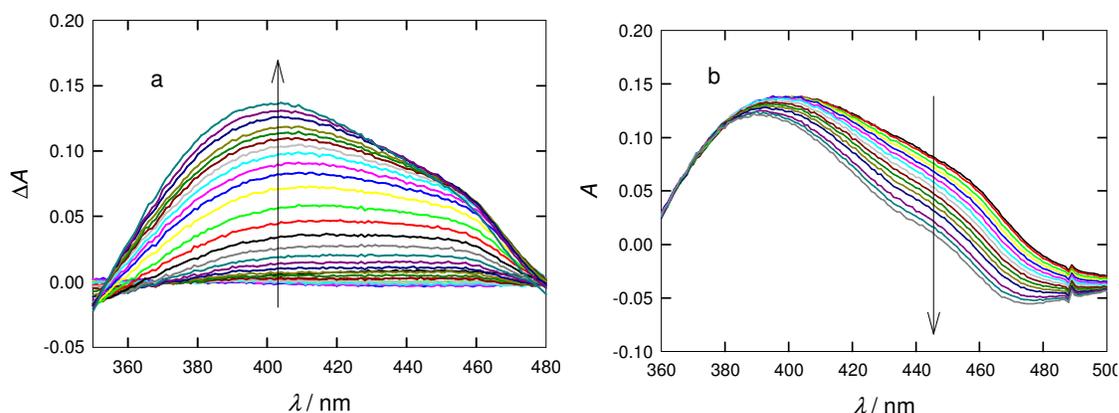


Figura 4.5. Ampliación de la figura 4.4b en el intervalo de potencial (a) $-0,2 \text{ V} < E < 0,3 \text{ V}$ y (b) $0,3 \text{ V} < E < 0,45 \text{ V}$. Las flechas indican el sentido creciente del potencial.

La tercera banda importante se encuentra alrededor de los 750 nm y está principalmente asociada a la red de polarones^{8,20}. Esta banda se extiende al infrarrojo cercano y tiene un ancho de aproximadamente 1 eV⁸.

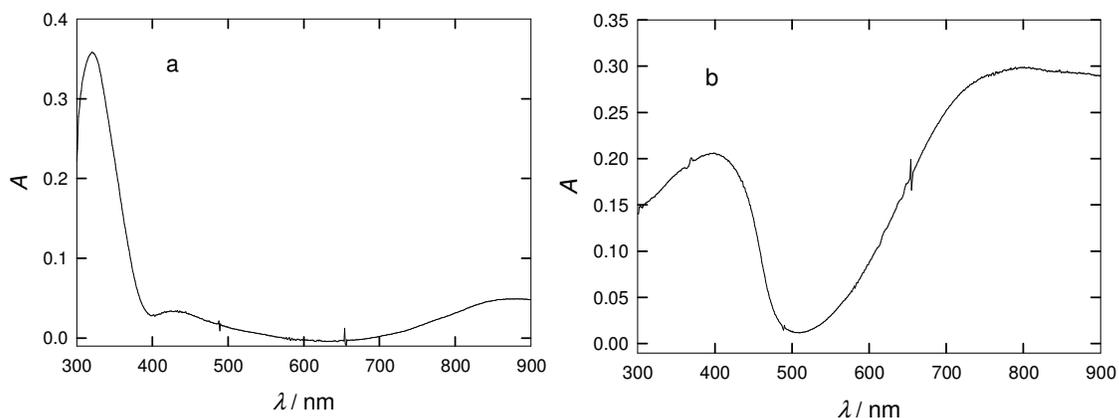


Figura 4.6. Espectro de absorción de Pani en H_2SO_4 3,7 M. (a) leucoesmeraldina sal ($E=-0,2$ V) y (b) esmeraldina sal ($E=0,45$ V).

4.3.2.1. Leucoesmeraldina sal

La Figura 4.6a muestra el comportamiento de una película fina de polianilina depositada sobre ITO con un potencial aplicado de -0,2 V en una solución de H_2SO_4 3,7 M. A estos valores de potencial y pH , el polímero debería encontrarse totalmente reducido formando la leucoesmeraldina sal. Se puede observar que en estas condiciones la banda a 320 nm es prácticamente la única en esa región del espectro. La presencia de bandas débiles a 400 y 750 nm sugiere que, incluso a potenciales suficientemente negativos ($E < 0,2$ V), la reducción del polímero no es completa sino que hay dominios que poseen grupos quinoides. Para películas más gruesas, como la que se muestra en la Figura 4.4, el porcentaje de grupos imino es mayor.

4.3.2.2. Esmeraldina Sal

Para la esmeraldina sal (Figura 4.6b) las únicas bandas de absorción se ven a 400 y 750 nm. Si bien la banda a 320 nm desaparece, la absorbancia a esta longitud de onda no cae a cero debido a que la banda a 400 nm se extiende hasta esta región.

4.3.3. Dependencia con el *pH* de la estructura de Pani y su espectro de absorción.

En la anilina, la sustitución de los hidrógenos del benceno por un grupo amino producen un desplazamiento batocrómico (hacia mayores longitudes de onda) de la banda de absorción con respecto a la del benceno. Por otro lado, la protonación del grupo amino genera un desplazamiento hipsocrómico (hacia menores longitudes de onda). El mismo efecto ocurre en la polianilina cuando se modifica el *pH* del medio en el que se encuentra sumergida. La protonación de los grupos amino modifica el estado electrónico del polímero generando el desplazamiento de las bandas de absorción cuando se modifica el *pH* de la solución externa.

La Figura 4.7a muestra los espectros de absorción de la Pani a distintos *pH*s. Se observa que el máximo de absorción correspondiente a la transición π - π^* de los anillos bencénicos en la leucoesmeraldina se desplaza hacia longitudes de onda mayores a medida que aumenta el *pH*.

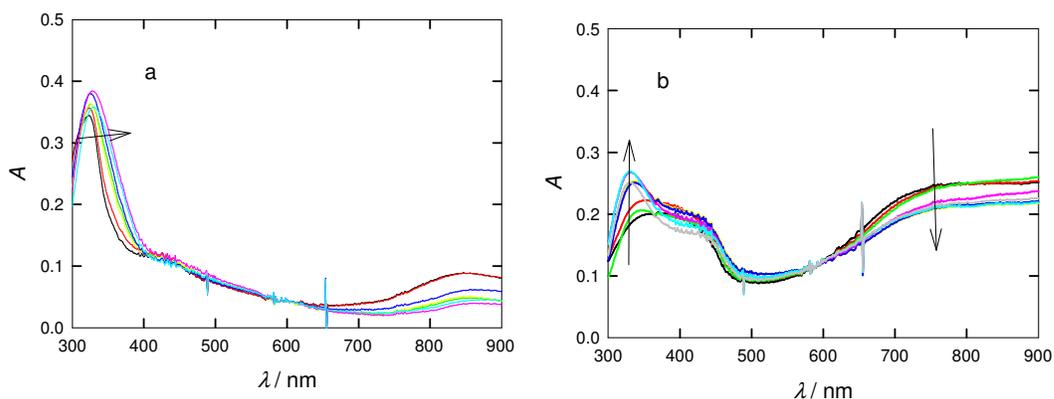


Figura 4.7. Espectros en $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{NaHSO}_4$ de $\mu=3,7$ M a distintos *pH*s, (—) -0,60, (—) -0,30, (—) 0,32, (—) 0,56, (—) 0,96, (—) 1,81, (—) 2,16, correspondientes a (a) leucoesmeraldina y (b) esmeraldina. Las flechas indican el sentido creciente del *pH*.

En la esmeraldina, la estructura del polímero, y por lo tanto sus propiedades, cambian sustancialmente con el pH . En consecuencia, el espectro es muy distinto para una forma que para la otra. El espectro de absorción de la esmeraldina base se encuentra reportado en la bibliografía, y posee una banda característica alrededor de los 600 nm (aproximadamente 2 eV) correspondiente a las transiciones de los anillos bencénicos a los quinónicos^{5,6,8,9,20,21}. Cuando la esmeraldina se protona, esta banda desaparece y se manifiestan dos nuevas regiones de gran absorción alrededor de los 440 y 750 nm correspondientes a los polarones y bipolarones.

En la Figura 4.7b se muestra el espectro de absorción de la esmeraldina sal donde se observan las bandas a 400 y 750 nm. Esta última decrece con el pH debido a la disminución de la cantidad de sitios protonados y en consecuencia, del número de polarones en el polímero. Además, a pH s suficientemente ácidos la banda a 320 nm correspondiente a la esmeraldina base desaparece completamente. En cambio, a medida que aumenta el pH , aumenta el número de sitios no protonados y esta banda se hace más evidente.

4.3.4. Diferencias en los espectros durante el proceso de oxidación y reducción

Es sabido que, debido a la histéresis en la reacción de óxido-reducción de la Pani, la respuesta electroquímica para el proceso anódico no coincide con la del catódico. Por este motivo, se registraron espectros a distintos potenciales, realizando saltos de potencial en sentido positivo y luego en sentido opuesto, con el fin de comparar los espectros durante el proceso de oxidación y de reducción. Estos experimentos se realizaron sobre electrodos de ITO en H_2SO_4 a distintos pH s. La Figura 4.8a corresponde al proceso anódico y la 4.8.b al catódico a $pH=-0,6$. Los mismos gráficos se muestran en la Figura 4.9 para $pH=0$.

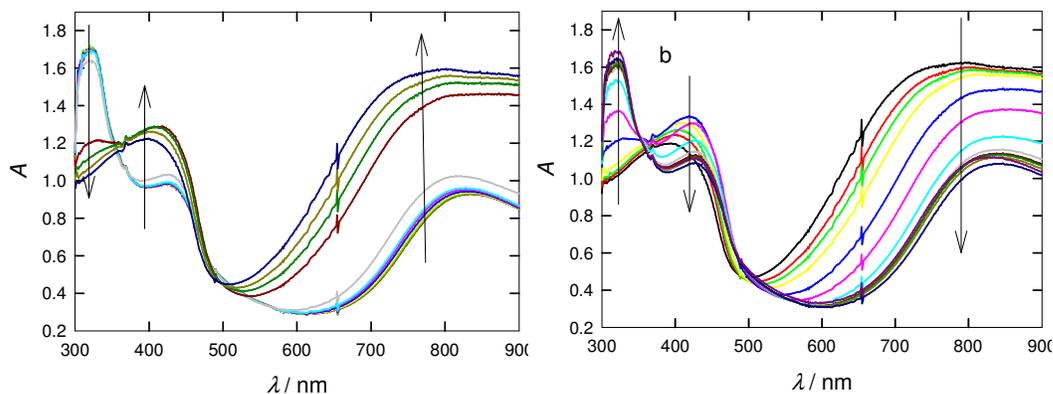


Figura 4.8. Espectros de Pani en H_2SO_4 $\text{pH}=-0,6$ a distintos potenciales tomados durante (a) el proceso de oxidación y (b) el de reducción. Las flechas indican el sentido de la variación del potencial en el barrido; creciente en el anódico y decreciente en el catódico.

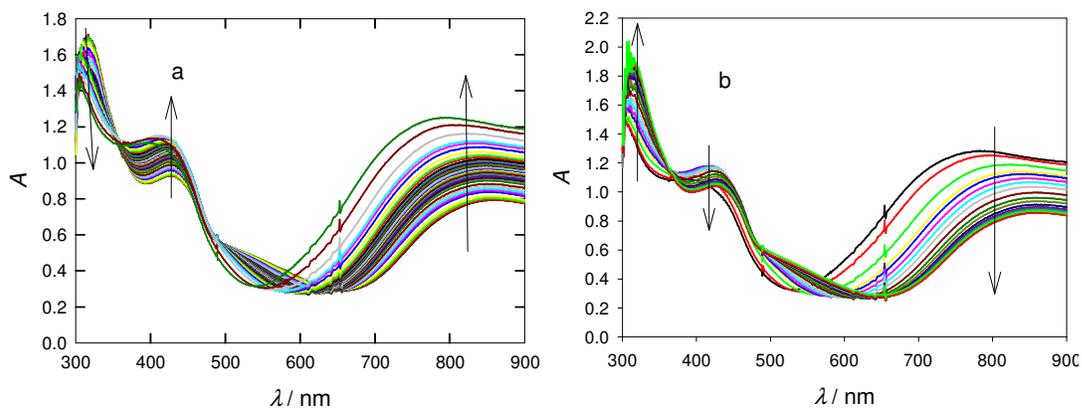


Figura 4.9. Espectros de Pani en H_2SO_4 $\text{pH}=0$ a distintos potenciales tomados durante (a) el proceso de oxidación y (b) el de reducción. Las flechas indican el sentido del potencial en el barrido; creciente en el anódico y decreciente en el catódico.

Para ambos pHs , se observa que las longitudes de onda de los máximos de las bandas de absorción y las intensidades de las mismas son coincidentes para el proceso de oxidación y de reducción. Sin embargo el valor de potencial al que se

observa cada curva es diferente. Es decir, que para obtener espectros iguales se requieren distintos potenciales según se parta del polímero reducido o semioxidado. De aquí se concluye que la estructura que adopte el polímero no depende únicamente del potencial aplicado y de las condiciones del medio externo, sino también del estado inicial del cual se parta.

4.4. Equilibrios entre las distintas estructuras de polianilina. Puntos isosbéticos

La reacción aceptada en la bibliografía para la oxidación de leucoesmeraldina a esmeraldina es aquella que representa un equilibrio electroquímicamente reversible entre ambas formas y puede escribirse como



Observando que los espectros de la polianilina presentan diferentes máximos de absorción para cada una de las especies, se esperaría que al avanzar la reacción (aumentando el potencial aplicado), la banda característica de la leucoesmeraldina disminuyera a la vez que las bandas características de la esmeraldina aumentarían. Sin embargo, este comportamiento tan simple sólo se observa experimentalmente hasta un determinado valor de potencial.

Por otro lado, una vez que se alcanza el potencial a partir del cual finaliza el proceso faradaico, no deberían observarse más cambios en el espectro. Contrario a lo esperado, las bandas de absorción siguen manifestando cambios en esta región de potencial. En principio, podría pensarse que la reacción de oxidación no ha finalizado, o bien que está ocurriendo algún otro proceso de transferencia de carga. En este trabajo se demuestra que esto no es así, sino que a partir de este potencial la corriente que circula se debe exclusivamente a procesos capacitivos y que la variación en los espectros no está asociada a un proceso de transferencia de carga.

A fin de analizar las posibles explicaciones para este comportamiento es conveniente separar el tratamiento de los datos en dos regiones de potencial. Por un lado la región en la que ocurre reacción faradaica, y por otro lado, la zona de corrientes capacitivas.

4.4.1. Zona de reacción faradaica

En la Figura 4.10a se muestran los espectros diferencia para la región de potencial en la que ocurre el proceso faradaico. En HCl 4 M este intervalo es $-0,2 \text{ V} < E < 0,3 \text{ V}$.

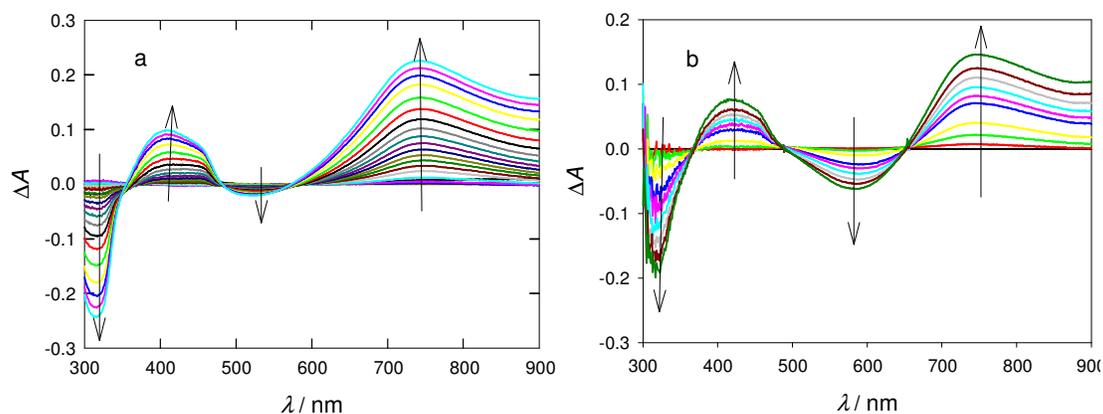


Figura 4.10. Espectros diferencia en la región de potencial en la que ocurre la reacción faradaica (a) $pH=-0,6$ (b) $pH=0$. Las flechas indican el sentido creciente del potencial.

A medida que aumenta el potencial aplicado, el polímero se oxida y la banda a 320 nm (asociada a la leucoesmeraldina) disminuye mientras que las bandas a 400 nm y 750 nm (asociadas a la esmeraldina) aumentan. Como consecuencia, se genera un punto isobéptico a 350 nm. Los puntos isobépticos son manifestación de la presencia de dos especies que se encuentran en equilibrio. Este punto de cruce entre

las bandas de absorción a distintos potenciales evidencia la existencia de un equilibrio electroquímico entre las formas reducida y semioxidada de la Pani.

Además de las tres bandas principales, puede observarse una banda que disminuye entre los 500 y 600nm a medida que el polímero se oxida. Esta banda a aproximadamente 2 eV está asociada a las unidades quinoides de los grupos imino de la esmeraldina base^{5,8,10}. Por lo que es posible que el decrecimiento de la banda con el aumento del potencial se deba a la transformación de los grupos quinoides presentes en el polímero en la red de polarones. Debido a esta variación en la absorbancia, se generan otros dos puntos isobéuticos alrededor 480 y 580 nm. En los espectros tomados a $pH=0$, la banda que decrece a 500 nm es más notoria y se distinguen mejor los puntos isobéuticos que, a este pH , aparecen a 490 y 650 nm (Figura 4.10b).

4.4.2. Zona de corrientes capacitivas

A partir de 0,3 V, la banda a 320 nm ya no disminuye con el aumento del potencial sino que se mantiene prácticamente constante, lo que es consistente con la finalización del proceso faradaico. Sin embargo, las otras dos bandas continúan variando con el potencial: mientras que la banda a 750 nm aumenta, la banda a 440 disminuye (Figura 4.4b). Este hecho experimental muestra que la reacción no es tan simple como la que se propone en la ecuación (4.2), sino que las especies oxidadas deben ser por lo menos dos. El espectro de absorción varía porque la estructura de la polianilina cambia. Por lo tanto, estas variaciones en la absorbancia son evidencia de que las especies que constituyen el polímero se modifican una vez finalizado el proceso faradaico.

En la Figura 4.11 se observa que a partir de 0,3 V, el punto de cruce a 350 nm desaparece (debido a que no hay Pani reducida en equilibrio), pero aparece un nuevo punto isobéutico a 500 nm como resultado de la variación en la absorbancia de las bandas a 400 nm y 750 nm. Dado que esta transformación se produce en la región de corrientes capacitivas, se deduce que la misma no involucra el pasaje de electrones,

sino que se trata de una reorganización de cargas dentro del polímero. El nuevo punto isobéptico implica que, a pesar de no estar ocurriendo una reacción electroquímica, sigue existiendo un equilibrio químico entre dos formas de esmeraldina.

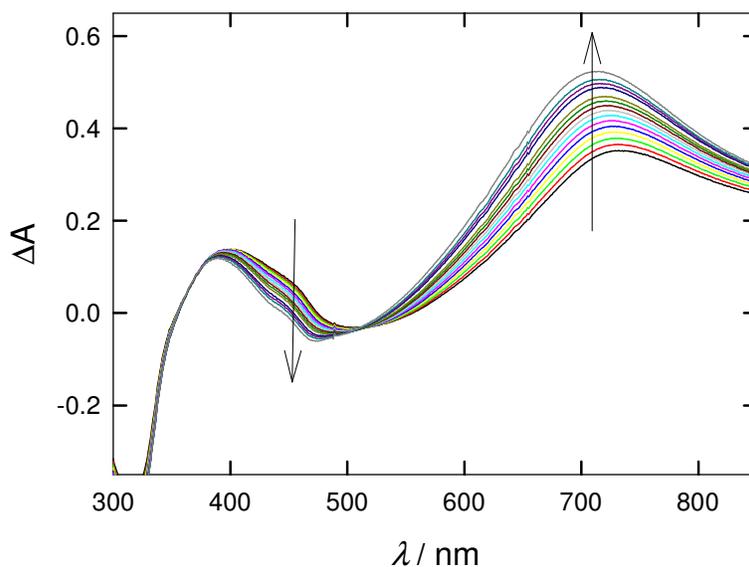


Figura 4.11. Espectros diferencia en la región de corrientes capacitivas para una película de Pani en HCl 4M.

4.5. Dependencia de la absorbancia con el potencial.

Se realizaron medidas espectroelectroquímicas en las que se midieron las absorbancias a las tres longitudes de onda correspondientes a los máximos de absorción (320, 400 y 750 nm) mientras se realizaban barridos de potencial a 5 mVs^{-1} . Las medidas se realizaron sobre una película de Pani depositada sobre ITO en H_2SO_4 a distintos pH s. Los resultados obtenidos en H_2SO_4 3,7 M se muestran en la Figura 4.12.

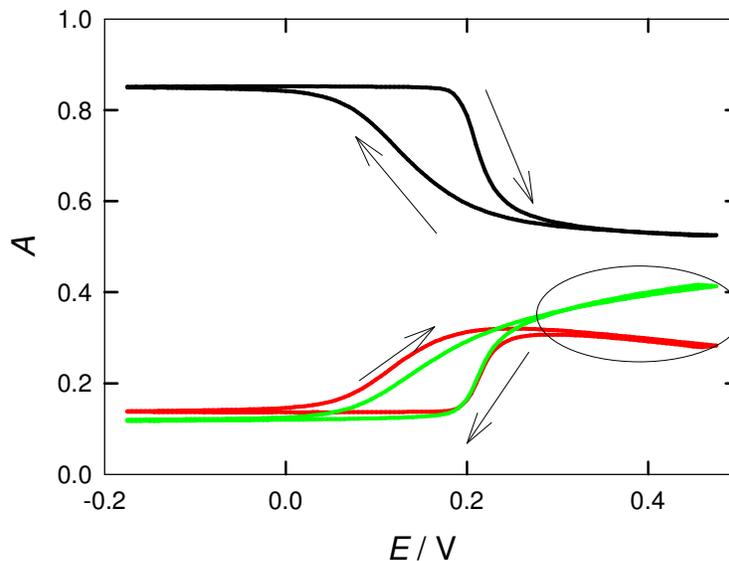


Figura 4.12. Absorbancia en función del potencial para una película de Pani depositada sobre ITO en H_2SO_4 3,7M a (—) 320, (—) 400 y (—) 750 nm.

En primer lugar, puede observarse que la variación de la absorbancia para el barrido anódico es diferente que para la del catódico, tal como se manifiesta en la carga voltamperométrica. En segundo lugar, se ve que a partir del potencial en que termina el proceso faradaico, la absorbancia a 320 nm prácticamente no varía. En cambio, tal como se veía en los espectros de la Figura 4.11, la absorbancia a 750 nm aumenta, mientras que la absorbancia a 400 nm disminuye (esta absorbancia decrece como consecuencia de la disminución de la banda a 440 nm, véase la Figura 4.5b). La novedad que aporta este tipo de medidas es que estas variaciones de absorbancia en la región de corrientes capacitivas dependen linealmente con el potencial. El motivo de este comportamiento se discutirá más adelante, y permitirá encontrar la relación entre los espectros y la conductividad del polímero.

Por el momento, es suficiente con establecer que en la zona de corrientes capacitivas la absorbancia a 400 nm disminuye proporcionalmente con el aumento de la absorbancia a 750 nm. Lo que indica que la oxidación del polímero lleva a la

formación de una especie de Pani con una fuerte absorción a 400 nm que luego se transforma en otra que provoca el aumento de absorción a 750 nm.

Considerando que estas bandas de absorción están asignadas principalmente a los bipolarones y a la red de polarones, respectivamente, se debe concluir que hay bipolarones generados en la oxidación de la leucoesmeraldina que sufren, a través de una perturbación de potencial, una reestructuración para formar la red de polarones. Es decir, que el pasaje de los bipolarones a polarones se incrementa a medida que aumenta el potencial aplicado, y que este incremento ocurre de forma lineal.

El mismo comportamiento se observa para todos los pH s estudiados. Las pendientes del gráfico A vs E , en la región de zonas capacitivas no dependen mucho del pH como se puede ver en la Figura 4.13.

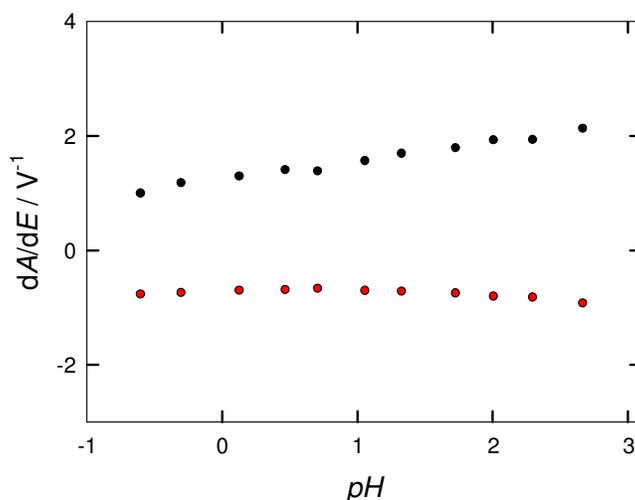


Figura 4.13. dA/dE en el intervalo $0,35 \text{ V} < E < 0,45$ en función del pH a (•) 400 y (●) 750 nm para una película de Pani en H_2SO_4 3,7M.

4.5.1. Derivadas de la absorbancia en función del potencial (voltabsorciogramas)

En la Figura 4.14 se muestran los voltabsorciogramas a 320, 400 y 750 nm en H_2SO_4 3,7M. Los valores de dA/dE fueron normalizados dividiendo cada curva por el valor en el pico anódico. La Figura 4.14a corresponde al barrido anódico y la 4.14b al barrido catódico. Los mismos gráficos se realizaron para todos los pH s estudiados.

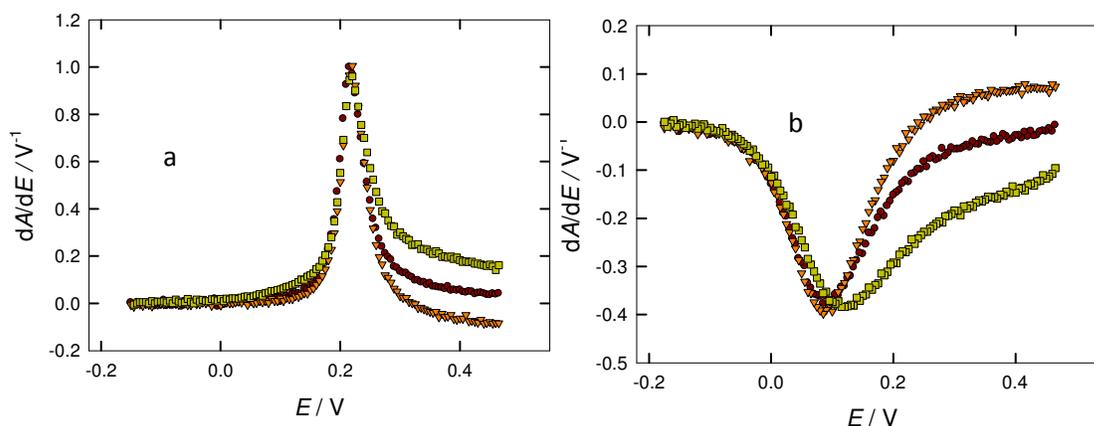


Figura 4.14. Voltabsorciogramas a 320(●), 400(●) y 750nm (●) para el barrido anódico (a) y para el barrido catódico (b).

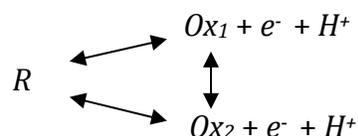
Los voltabsorciogramas resultan ser muy similares a los voltamperogramas. Esto tiene sentido ya que si la absorbancia varía debido al pasaje de carga en el polímero, la derivada de la absorbancia (dA/dE) tiene que estar directamente relacionada con la corriente (vdQ/dE).

Por otra parte, es interesante notar dos aspectos de la respuesta voltabsorciométrica. El primero, es que los voltabsorciogramas a 400 nm y 750 nm no coinciden, es decir, el potencial de pico a 750 nm se encuentra desplazado en sentido positivo. Esta diferencia aumenta con el pH y es más evidente en el barrido catódico que en el anódico, como se puede apreciar en la Figura 4.15. El segundo, es que, en la región de corrientes capacitivas, la derivada de la absorbancia cae prácticamente a cero a 320 nm, mientras que a 750 nm tiene un valor positivo y a 400 nm es menor

que cero. Estos hechos confirman que existe más de una especie para esmeraldina y que la formación de cada una de ellas tiene una dependencia diferente con el potencial.

4.5.2. Relación entre las distintas especies durante la reacción de óxido-reducción

El análisis de los espectros de absorción mostrados en la sección anterior prueba la existencia de distintas especies para la esmeraldina, que se encuentran en equilibrio. Tomando en cuenta esto, la reacción de oxidación de la Pani puede representarse mediante el siguiente esquema:



donde Ox_1 y Ox_2 representan dos formas posibles para la esmeraldina, asociadas a los bipolarones y a la red de polarones respectivamente.

De acuerdo con este esquema, a cualquier potencial hay como máximo tres especies presentes. La absorbancia a cualquier longitud de onda está dada por la suma de todas las contribuciones, y puede expresarse como

$$A^\lambda = A_R^\lambda + A_{Ox_1}^\lambda + A_{Ox_2}^\lambda \quad (4.3)$$

Donde A_R^λ , $A_{Ox_1}^\lambda$ y $A_{Ox_2}^\lambda$ son las absorbancias de las especies R , Ox_1 y Ox_2 a la longitud de onda λ . Aquí se asume que las absorbancias son aditivas, es decir, que la absorción de cada especie es independiente de la presencia de las demás. Utilizando la ley de Beer-Lambert se puede escribir

$$A^\lambda = \varepsilon_R^\lambda l_o c_R + \varepsilon_{Ox_1}^\lambda l_o c_{Ox_1} + \varepsilon_{Ox_2}^\lambda l_o c_{Ox_2} \quad (4.4)$$

donde l_o es el camino óptico, c_R , c_{Ox_1} y c_{Ox_2} son las concentraciones molares de las formas leucoesmeraldina, bipolarón, y red de polarones respectivamente. ε_R^λ , $\varepsilon_{Ox_1}^\lambda$ y $\varepsilon_{Ox_2}^\lambda$ son las absorptividades molares de las distintas especies a la longitud de onda λ .

La ecuación anterior puede escribirse en función de las fracciones molares $x_i = c_i/c_T$ como

$$\frac{A^\lambda}{l_o c_T} = \varepsilon_R^\lambda x_R + \varepsilon_{Ox_1}^\lambda x_{Ox_1} + \varepsilon_{Ox_2}^\lambda x_{Ox_2} \quad (4.5)$$

donde c_T es la concentración total de centros rédox que tiene el polímero.

Escribiendo la ecuación (4.5) para las tres longitudes de onda y eliminando las fracciones molares entre ellas, se obtiene:

$$\left(\frac{A^{320}}{l_o c_T} - \varepsilon_R^{320}\right) = a \left(\frac{A^{400}}{l_o c_T} - \varepsilon_R^{400}\right) + b \left(\frac{A^{750}}{l_o c_T} - \varepsilon_R^{750}\right) \quad (4.6)$$

donde

$$a = \frac{(\varepsilon_{Ox_2}^{320} - \varepsilon_R^{320})(\varepsilon_{Ox_1}^{750} - \varepsilon_R^{750}) - (\varepsilon_{Ox_1}^{320} - \varepsilon_R^{320})(\varepsilon_{Ox_2}^{750} - \varepsilon_R^{750})}{(\varepsilon_{Ox_1}^{750} - \varepsilon_R^{750})(\varepsilon_{Ox_2}^{400} - \varepsilon_R^{400}) - (\varepsilon_{Ox_2}^{750} - \varepsilon_R^{750})(\varepsilon_{Ox_1}^{400} - \varepsilon_R^{400})}$$

y

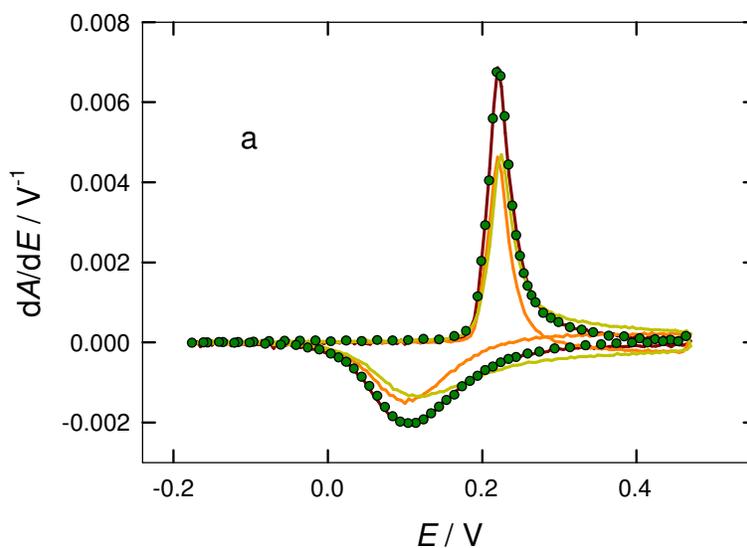
$$b = \frac{(\varepsilon_{Ox_1}^{320} - \varepsilon_R^{320})(\varepsilon_{Ox_2}^{400} - \varepsilon_R^{400}) - (\varepsilon_{Ox_2}^{320} - \varepsilon_R^{320})(\varepsilon_{Ox_1}^{400} - \varepsilon_R^{400})}{(\varepsilon_{Ox_1}^{750} - \varepsilon_R^{750})(\varepsilon_{Ox_2}^{400} - \varepsilon_R^{400}) - (\varepsilon_{Ox_2}^{750} - \varepsilon_R^{750})(\varepsilon_{Ox_1}^{400} - \varepsilon_R^{400})}$$

De acuerdo con la ecuación (4.6), las absorptividades a las distintas longitudes de onda guardan una relación lineal entre sí, que depende sólo de los coeficientes de absorptividad molar de las distintas especies en cada región del espectro.

La misma relación se cumple para las derivadas de la absorbancia respecto del potencial (Figura 4.15):

$$\frac{\partial A^{320}}{\partial E} = a \frac{\partial A^{750}}{\partial E} + b \frac{\partial A^{400}}{\partial E} \quad (4.7)$$

Es decir, que si el esquema de reacción propuesto es correcto, debería ser posible calcular la variación de la absorbancia a una longitud de onda, a partir de las absorbancias a las otras dos. En la Figura 4.15 se muestran las derivadas de la absorbancia a las tres longitudes de onda obtenidas experimentalmente para distintos *pHs*. La línea marrón muestra la derivada a 320 nm obtenida experimentalmente (con el signo cambiado a fin de ser comparada con las otras dos longitudes de onda). Los círculos verdes muestran la absorbancia a la misma longitud de onda calculada con los valores experimentales de los términos de la derecha de la ecuación (4.7). Puede observarse que la ecuación ajusta a todos los potenciales, tanto para el barrido anódico como para el catódico. Este resultado se repite para todos los *pH* estudiados. Los parámetros de ajuste se muestran en la tabla 4.1.



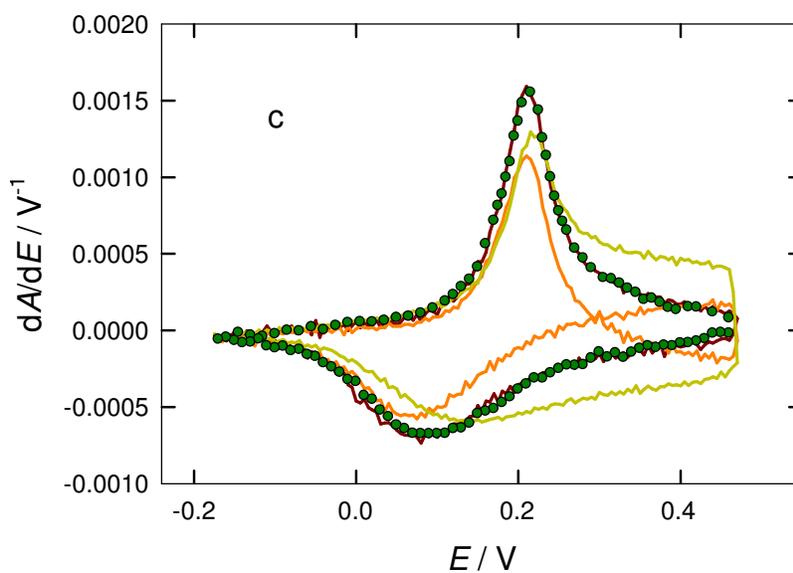
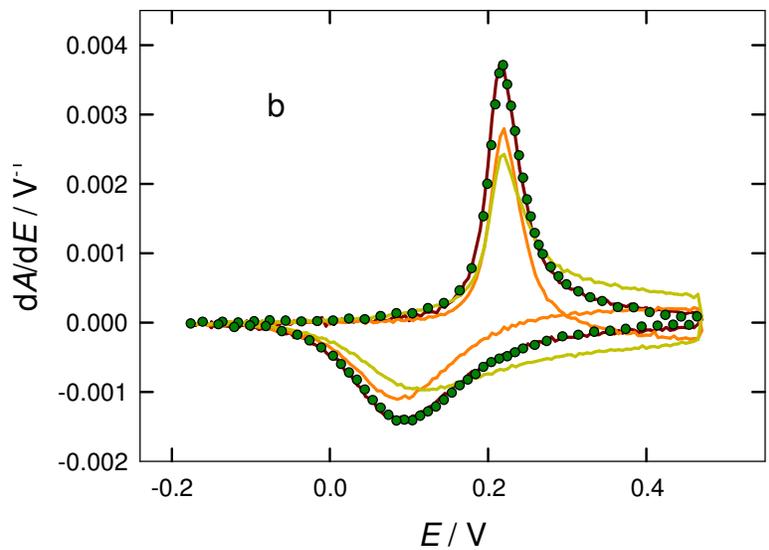


Figura 4.15. Voltabsorciogramas de una película de Pani en H_2SO_4 , $\mu=3,7$ M a distintos $p\text{H}$ s: (a) -0,6, (b) 0,0, y (c) 0,96. (—) 320, (—) 400 y (—) 750 nm: (•) derivada de la absorbancia respecto del potencial a 320 nm calculada a través del ajuste de la ecuación (4.7).

Tabla 4.1. Parámetros de ajuste de la ecuación (4.7) a distintos *pH*s.

<i>pH</i>	-0,6	-0,3	0,0	0,32	0,56	0,96
a	0,778	0,7883	0,7767	0,7419	0,7195	0,7433
b	0,7086	0,7039	0,6295	0,6204	0,6180	0,5591

Estos resultados muestran que la disminución de la absorbancia a 320 nm, vinculada a la desaparición de la leucoesmeraldina, está balanceada por el aumento de las absorbancias a 400 y 750 nm, que es consecuencia de la formación de esmeraldina. Si bien los picos de los voltabsorciogramas a 400 nm y 750 nm no coinciden, cuando se suman sus absorbancias, multiplicadas por sus respectivos coeficientes, el potencial de pico resultante coincide exactamente con el de la absorbancia a 320 nm (tanto para el barrido anódico como para el catódico). Por otra parte, en la zona de corrientes capacitivas, la diferencia entre el aumento a 750 nm y la disminución de la absorbancia a 400 nm es exactamente la variación de absorbancia a 320 nm para todos los valores de potencial. Esto prueba que esas especies están en equilibrio durante toda la reacción.

4.6. Equilibrio entre leucoesmeraldina y esmeraldina. Polarones y bipolarones

Los resultados obtenidos pueden interpretarse de la siguiente manera. Al aumentar el potencial aplicado en el polímero, la leucoesmeraldina se oxida formando bipolarones y a su vez, la red de polarones. Tal como muestra el esquema propuesto para la reacción, la leucoesmeraldina se encuentra en equilibrio electroquímico con las dos especies oxidadas. En los bipolarones, además, puede ocurrir una redistribución de carga para formar la red de polarones, en un proceso que no involucra el pasaje de electrones (Figura 4.2). Estas dos especies existen en todo intervalo de potencial y se encuentran en equilibrio. Cuando el proceso faradaico

finaliza, el único proceso que se observa es el de conversión de bipolarones en la red de polarones y el mismo se ve favorecido por el aumento de potencial.

Vale la pena aclarar, que si bien el mecanismo de conversión de una especie a la otra coincide con el propuesto inicialmente por Epstein *et al.*, los resultados aquí obtenidos no indican que la red de polarones sea más estable que la estructura bipolarónica, sino simplemente que la segunda se transforma en la primera como consecuencia de un aumento en el potencial. Esta conversión de bipolarones a polarones tiene una dependencia lineal con el potencial aplicado. En el Capítulo 5 se brinda una explicación para este comportamiento y se utilizan estos equilibrios para explicar la naturaleza de la capacidad en el polímero.

4.7. Conclusiones

La estructura de la polianilina, y por lo tanto sus espectros de absorción dependen del grado de oxidación y de protonación del polímero, lo que permite seguir la reacción electroquímica por espectroscopía UV-visible.

En la región de potencial en la que ocurre la reacción faradaica, la disminución de la banda a 320 nm, como consecuencia de la desaparición de la leucoesmeraldina, está balanceada por el aumento de dos bandas de absorción a 400 y 750 nm producto de la formación de la esmeraldina.

En la zona puramente capacitiva, el espectro se modifica con el potencial, demostrando la existencia de más de una estructura para la esmeraldina. La presencia de un punto isobéptico entre las bandas de absorción a 400 y 750 nm es evidencia de que las distintas especies se encuentran en equilibrio químico.

El análisis de los voltabsorciogramas a las distintas longitudes de onda justifica la hipótesis de que todas las especies de Pani (reducida y las distintas estructuras de Pani oxidada) se encuentran en equilibrio durante todo el barrido de potencial.

La asignación de bandas reportada en la bibliografía permite inferir, a partir de los resultados experimentales aquí obtenidos, que la estructura bipolarónica generada por la oxidación de la leucoesmeraldina sufre una reestructuración para dar lugar a la red de polarones, y que esta conversión de una especie en otra aumenta linealmente con el potencial.

Referencias

- (1) Bredas, J. L.; Street, G. B. *Acc. Chem. Res.* 1985, *18*, 309–315.
- (2) Anderson, P. W. *Phys. Rev. Lett.* 1975, *34* (15), 953–955.
- (3) Brédas, J. E.; Chance, R. R.; Silbey, R. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1981, *77* (1-4), 319–332.
- (4) Brédas, J. L.; Scott, J. C.; Yakushi, K.; Street, G. B. *Phys. Rev. B* 1984, *30* (2), 1023–1025.
- (5) 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. *Physical Review B*. 1990, 5202–5213.
- (6) Chinn, D.; DuBow, J.; Liess, M.; Josowicz, M.; Janata, J. *chem mater* 1995, *7*, 1510–1518.
- (7) Ginder, J. M.; Richter, A. F.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Solid State Communications*. 1987, 97–101.
- (8) Stafstrom, S.; Bredas, J. L.; Epstein, A. J.; Woo, H. S.; Tanner, D. B.; Huang, W. S.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* 1987, *59* (13), 1464.
- (9) Epstein, A. J.; Ginder, J. M.; Richter, A. F.; MacDiarmid, A. G. 1987, 121–140.
- (10) Varela Álvarez, A.; Sordo, J. A. *J. Chem. Phys.* 2008, *128* (17), 1–7.
- (11) Sjögrem, B.; Stafström, S. *J. Chem. Phys.* 1988; *88*, 3840.
- (12) De Oliveira, Z. T.; Dos Santos, M. C. *Chem. Phys.* 2000, *260* (1-2), 95–103.
- (13) Varela Álvarez, A.; Sordo, J. A.; Scuseria, G. E. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, *127*, 11318.
- (14) Kobayashi, T.; Yoneyama, H.; Tamura, H. *J. Electroanal. Chem.* 1984, 281–291.
- (15) Cushman, R. J.; McManus, P. M.; Cheng Yang, S. *J. Electroanal. Chem.* 1987,

335–346.

- (16) Genies, E. M.; Lapkowski, M. *J. Electroanal. Chem.* 1987, 67–82.
- (17) Stilwell, D.; Park, S. M. *Journal of The Electrochemical Society.* 1988, 2499.
- (18) Neudeck, A.; Petr, A.; Dunsch, L. *Synth. Met.* 1999, 107 (3), 143–158.
- (19) Nekrasov, A. A.; Ivanov, V. F.; Vannikov, A. V. *Electrochimica Acta.* 2001, 4051–4056.
- (20) Nekrasov, A. A.; Ivanov, V. F.; Vannikov, A. V. *J. Electroanal. Chem.* 2000, 482, 11–17.
- (21) Rama, M. K.; Mascettib, G.; Paddeub, S.; Maccionia, E.; Nicolinia, C. *Synth. Met.* 1997, 63–69.

Capítulo 5

Origen de la capacidad en la
polianilina

Capítulo 5. Origen de la capacidad en la polianilina

5.1. Corrientes capacitivas en los polímeros conductores	127
5.2. Estudio de la capacidad por voltamperometría cíclica.....	128
5.2.1. El Modelo de Feldberg.....	129
5.2.2. Determinación del grado de oxidación en función del potencial a partir de medidas voltamperométricas	132
5.2.3. Capacidad en la respuesta voltamperométrica de Pani.....	133
5.3. Estudio de la capacidad por EIS.....	136
5.3.1. Capacidad en la respuesta de EIS de Pani.....	137
5.4. Estudio de la capacidad por espectroelectroquímica	141
5.4.1. Determinación del grado de oxidación a partir de medidas espectroelectroquímicas.....	145
5.5. Relación entre la carga voltamperométrica y la absorbancia en función del potencial.....	149
5.6. Naturaleza de la corriente capacitiva en la Pani.....	150
5.7. Conclusiones	151
Referencias	153

5.1. Corrientes capacitivas en los polímeros conductores

Una de las aplicaciones que hacen tan atractivos a los polímeros conductores es su empleo en la construcción de capacitores electroquímicos o supercapacitores. El interés en estos materiales radica en que poseen una elevada capacidad de almacenamiento de energía a través de procesos de carga/descarga que resultan altamente reversibles. El funcionamiento de los capacitores electroquímicos se basa en dos tipos de procesos. El primero es un proceso faradaico que se genera como consecuencia del pasaje de carga cuando tiene lugar una reacción de transferencia de carga. Debido a que la carga es una función continua del potencial, surge de la relación entre éstas (dQ/dE) una capacidad rédox o pseudocapacidad¹. El segundo, es un proceso capacitivo, que consiste en la carga y descarga de la doble capa.

En los polímeros conductores, la reacción de óxido-reducción que da lugar a la pseudocapacidad y el proceso de carga/descarga de la doble capa, pueden ocurrir simultáneamente y separar ambas contribuciones no es una tarea sencilla. Particularmente, en el caso de la polianilina, se han realizado muchas investigaciones al respecto²⁻⁶, sin embargo, hay varios aspectos vinculados a la superposición de estas corrientes que no están del todo resueltos. Por ejemplo, no está claro si la contribución capacitiva se encuentra presente en el polímero desde el comienzo del proceso de oxidación o si es necesario alcanzar un determinado valor de potencial para que la misma se manifieste. Por otra parte, el desarrollo de la capacidad en el polímero se encuentra ligado al aumento de la conductividad del mismo⁷. La polianilina alcanza la máxima conductividad en el estado de semioxidación y en contacto con soluciones ácidas. Esto lleva a preguntarse cuál es la naturaleza de los portadores de carga que dan lugar a la conductividad en el polímero y cuál es su relación con el *pH* del medio y el potencial aplicado.

Para determinar el mecanismo mediante el cual se genera la capacidad es conveniente establecer primero algunas cuestiones. Entre ellas, en qué lugar del polímero se desarrolla la capacidad y cuál es el orden de magnitud de la misma. En este capítulo estos temas se abordan a través del estudio de la Pani utilizando tres

técnicas: voltamperometría cíclica, EIS y espectroelectroquímica. Cada una de ellas aporta información diferente acerca de los procesos que ocurren en el electrodo, y el conjunto de resultados permitirá proponer una explicación para el origen de la capacidad en el polímero.

5.2. Estudio de la capacidad por voltamperometría cíclica

La presencia de corrientes capacitivas distorsiona la respuesta voltamperométrica de los polímeros. El *plateau* capacitivo que se manifiesta en la respuesta voltamperométrica al finalizar el proceso faradaico ha sido estudiado en muchos polímeros tales como el politiofeno⁸, el polipirrol⁹, y la polianilina¹⁰. La existencia de una corriente capacitiva superpuesta a la faradaica afecta el valor de los parámetros característicos que se obtienen de la voltamperometría, es decir, que, por ejemplo, el potencial y la corriente de pico pierden el significado usual y no pueden ser analizados con las ecuaciones que se utilizan generalmente para representar un proceso faradaico reversible de cuplas confinadas¹¹. A pesar de los numerosos trabajos realizados al respecto^{2,3,5,6,12,13}, la magnitud de la contribución capacitiva a la corriente voltamperométrica total no se conoce con certeza.

En la Figura 5.1 se encuentra graficada de forma representativa la corriente capacitiva sumada a la corriente faradaica para dar el perfil voltamperométrico de una película de polianilina. En este esquema puede observarse cómo la corriente capacitiva modifica la respuesta voltamperométrica. Por un lado, la corriente de pico es mayor que la que se circularía si sólo se tratara del proceso faradaico. Por otra parte, el potencial de pico se desplaza en sentido positivo.

Otra de las consecuencias que tiene la presencia de la capacidad, es que la carga que se obtiene de integrar la corriente que circula durante el proceso de oxidación deja de ser representativa de la cantidad de material electroactivo en el electrodo, ya que, al tener incluida la carga capacitiva, no es una medida directa de la cantidad de polímero oxidado.

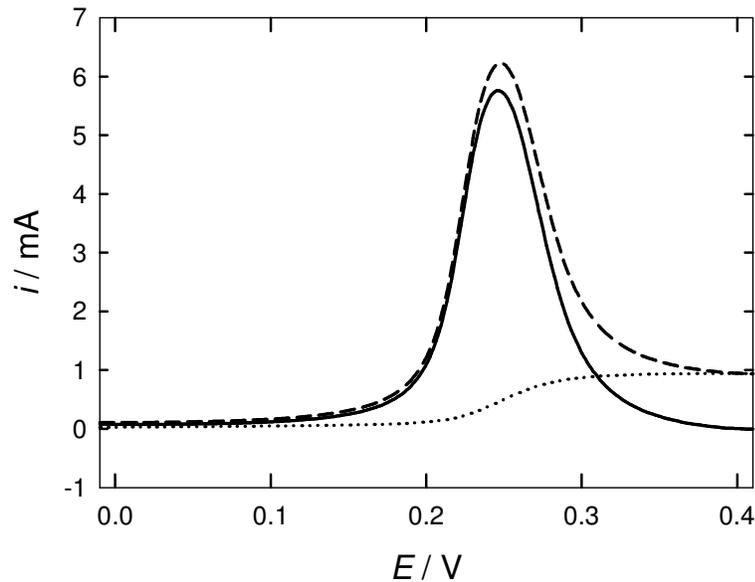


Figura 5.1. Representación de la corriente voltamperométrica total (---) como la suma de la corriente faradaica (—) y la corriente capacitiva (...).

5.2.1. El Modelo de Feldberg

Años atrás, Feldberg¹⁴ propuso un modelo para explicar la respuesta voltamperométrica de los polímeros conductores en presencia de corrientes capacitivas. Si bien este modelo ha sido utilizado por otros autores, nunca ha sido contrastado empíricamente para demostrar su validez.

El modelo de Feldberg se basa en la suposición de que las cargas capacitivas y faradaicas son aditivas:

$$Q_T(E) = Q_C(E) + Q_f(E) \tag{5.1}$$

o bien, que la corriente total en el voltamperograma es la suma de ambas contribuciones:

$$i_T(E) = i_C(E) + i_f(E) \quad (5.2)$$

Otro supuesto del modelo, es que la carga capacitiva se debe a la existencia de una capacidad, C_d , que es proporcional a la cantidad de polímero que se encuentra en la forma oxidada. Es decir que

$$C_d = a_f Q_f \quad (5.3)$$

donde a_f es una constante con unidades de V^{-1} .

La capacidad puede escribirse como:

$$C_d = \frac{Q_c}{(E - E_z)} \quad (5.4)$$

donde E_z es un potencial al cual la carga capacitiva es nula denominado *potencial de carga cero*.

Combinando las ecuaciones (5.3) y (5.4), se obtiene la relación entre la carga capacitiva y la carga faradaica:

$$Q_C(E) = a_f (E - E_z) Q_f(E) \quad (5.5)$$

A partir de este modelo, la carga capacitiva resulta proporcional a la carga faradaica así como al potencial aplicado. Derivando la ecuación (5.5) respecto del tiempo se obtiene la relación entre la corriente capacitiva y la corriente faradaica.

$$j_C(E) = a_f (E - E_z) j_f(E) + a_f \nu Q_f(E) \quad (5.6)$$

Finalmente, se pueden obtener expresiones para la carga y la corriente total:

$$Q_T(E) = (1 + a_f (E - E_z)) Q_f(E) \quad (5.7)$$

y

$$j_T(E) = (1 + a_f (E - E_z)) j_f(E) + a_f \nu Q_f(E) \quad (5.8)$$

Es interesante notar que, si el modelo de Feldberg es correcto, la corriente capacitiva está presente durante todo el voltamperograma y no se requiere alcanzar un valor determinado de potencial para que se manifieste. Es decir, que apenas comienza el proceso de oxidación, en el polímero se desarrolla una capacidad.

En la Figura 5.2 se muestra la carga que resulta de integrar la corriente del voltamperograma de la Figura 5.1 en función del potencial. Como consecuencia del *plateau* capacitivo, cuando se alcanza el valor de potencial en que finaliza el proceso faradaico, E_L , la carga total no se mantiene constante, sino que aumenta linealmente con el potencial. Es decir, que en la región de potencial en la que no hay transferencia de carga se cumple:

$$Q_f(E > E_L) = Q^0 \quad (5.9)$$

y

$$Q_T(E > E_L) = Q^0(1 + a_f(E - E_z)) \quad (5.10)$$

donde Q^0 es la carga faradaica máxima.

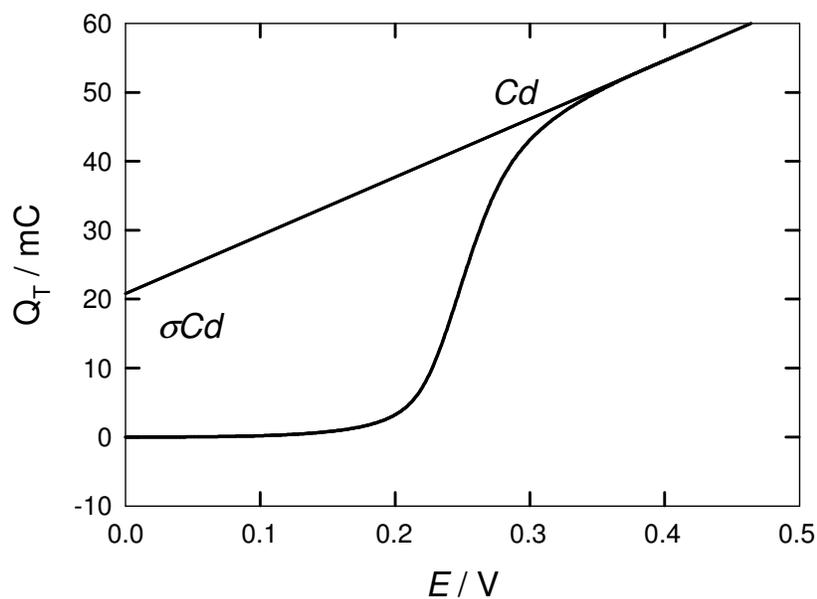


Figura 5.2. Carga voltamperométrica en función del potencial obtenida de integrar el voltamperograma de la Figura 5.1; junto con la regresión lineal realizada en la región de potencial en la que $E > E_L$.

5.2.2. Determinación del grado de oxidación en función del potencial a partir de medidas voltamperométricas

El grado de oxidación de una película de Pani a un potencial determinado puede escribirse como

$$x_{Ox}(E) = \frac{Q_f(E)}{Q^0} \quad (5.11)$$

Reemplazando esta expresión en la ecuación (5.7), se obtiene la carga total en función del grado de oxidación:

$$Q_T(E) = (1 - a_f E_2) x_{Ox}(E) Q^0 + x_{Ox}(E) a_f E Q^0 \quad (5.12)$$

La ecuación (5.12) puede simplificarse introduciendo el término $\sigma = (a^{-1} - E_z)$.
Escribiendo esta ecuación en función de C_d y σ , la expresión de la carga total queda:

$$Q_T(E) = x_{Ox}(E)C_d(\sigma + E) \quad (5.13)$$

Los valores de Q_T , σ y C_d necesarios para el cálculo del grado de oxidación pueden obtenerse del gráfico de la carga total en función del potencial: la pendiente de la recta obtenida para $E > E_L$ es igual a $C_d = aQ^0$ y la ordenada al origen extrapolada proporciona el valor de σC_d . En cambio, los valores de Q^0 y a_f no pueden ser obtenidos a partir de los resultados voltamperométricos. Este es el motivo por el cual no es posible separar la contribución capacitiva de la faradaica a partir de esta técnica únicamente.

5.2.3. Capacidad en la respuesta voltamperométrica de Pani

En la Figura 5.3 se muestran los perfiles voltamperométricos de una película de Pani en soluciones de $H_2SO_4 + NaHSO_4$ de distinto pH . En todos los casos se observa que a partir de E_L , la corriente no cae a cero sino que se mantiene en un valor constante: “plateau capacitivo”.

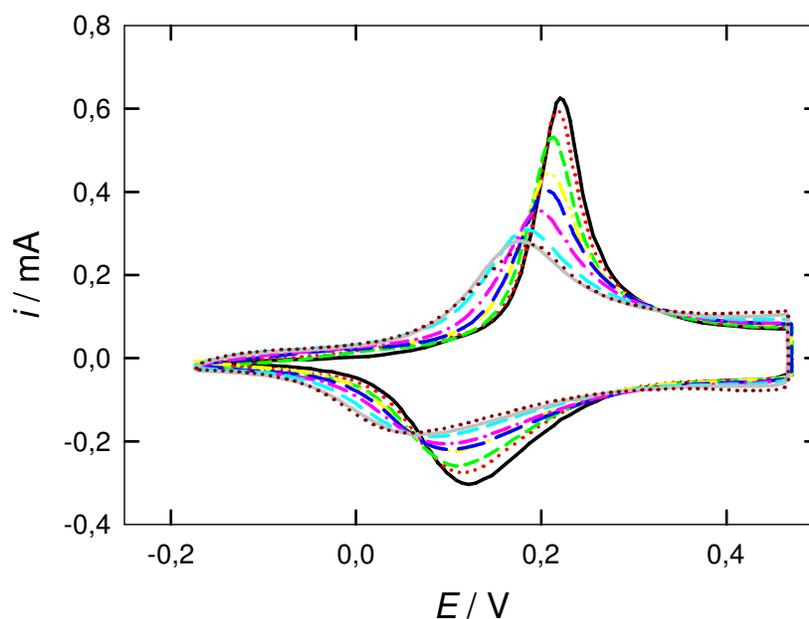


Figura 5.3. Voltamperogramas estacionarios de Pani en $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNaSO}_4$, $\mu=3,7\text{M}$ a distintos pH s. $q_T(0,45) = 20,0 \text{ mCcm}^{-2}$, $v = 10\text{mVs}^{-1}$. (---) $pH = -0,67$, (.....) $-0,47$, (-----) $-0,38$, (-.-.-) $-0,01$, (-.-) $0,15$, (-.-.-) $0,47$, (—) $0,93$, (—) $1,25$, (.....) $1,60$.

En este intervalo de pH , a pesar de que los perfiles voltamperométricos difieren, la corriente capacitiva se mantiene prácticamente constante.

Además de su dependencia con el pH , la corriente capacitiva fue estudiada en función de la velocidad de barrido (véase el Capítulo 3) y en trabajos anteriores en función del espesor de la película¹⁵. Los resultados de estos últimos muestran una dependencia lineal entre la corriente capacitiva y la carga total del polímero, que se utiliza como una medida del espesor.

Para entender esta relación es necesario establecer cuál es la interfase en la que se desarrolla la capacidad. Desde un punto de vista macroscópico, existe una interfase entre electrodo modificado con Pani y la solución externa al polímero. Si la capacidad se desarrollara en esta interfase debería ser proporcional al área geométrica del electrodo. Sin embargo, la corriente capacitiva es proporcional a Q_T ¹⁵

(Figura 5.4) y por ende a la cantidad de polímero oxidado. Esto se debe a que el polímero es un gel formado por una red de fibrillas en contacto con la solución de la fase polimérica (solución interna). La dependencia lineal de C_d con Q_T demuestra que la capacidad se desarrolla en la interfase fibrilla/solución interna y no en la interfase polímero/solución externa.

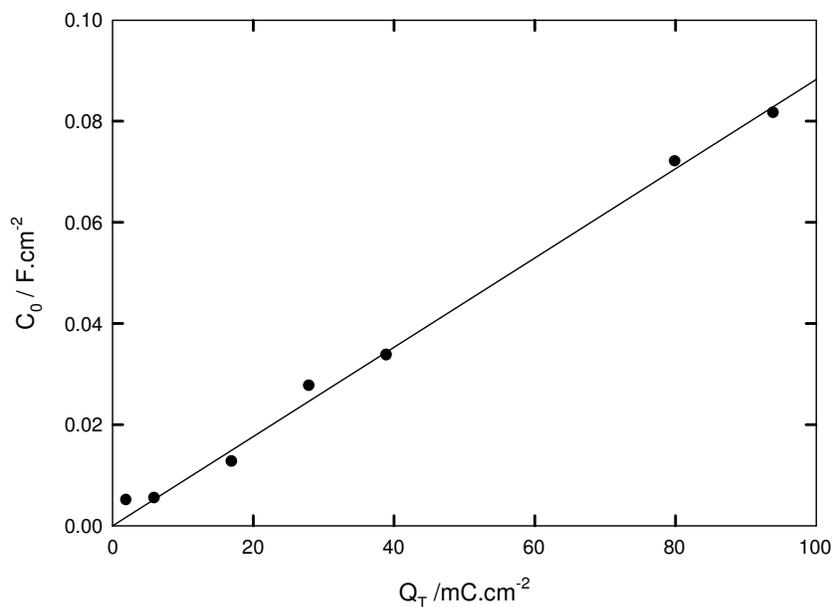


Figura 5.4. Dependencia de la capacidad con la carga Q_T tomada de la referencia 15.

En la Figura 5.5 se muestra el grado de oxidación calculado con la ecuación (5.13), para una película de Pani en H_2SO_4 3,7M. Nótese, que si bien la corriente faradaica no pueden ser obtenida a partir de las medidas voltamperométricas, es posible, basándose en el modelo de Feldberg, obtener el grado de oxidación, x_{Ox} , en función del potencial. Este procedimiento permite corregir los parámetros voltamperométricos que se ven afectados por la contribución capacitiva, y de esta forma es posible utilizarlos en las ecuaciones que se presentan en el Capítulo 2 para representar procesos faradaicos reversibles de cuplas confinadas. Esto será de mucha

utilidad en el Capítulo 6 cuando se analice la influencia del pH en el potencial rédox y la forma de la curva corriente-potencial.

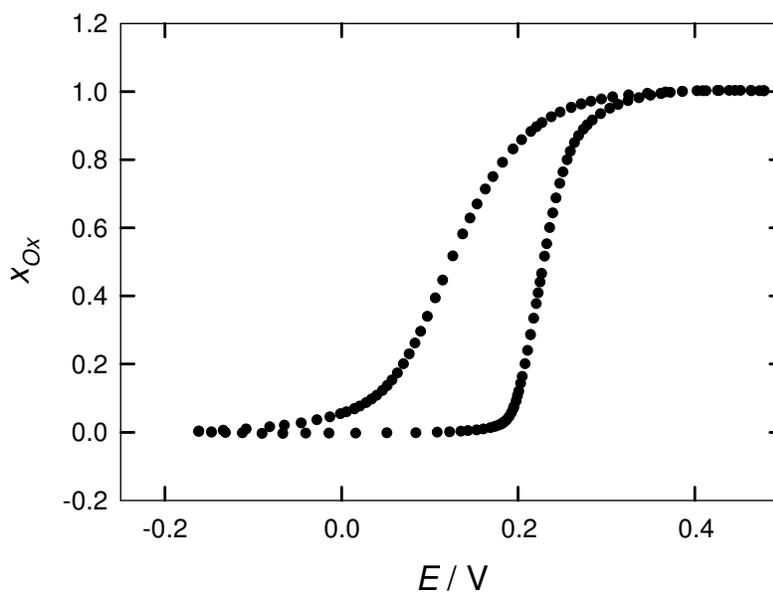


Figura. 5.5. Grado de oxidación en función del potencial calculado con la ecuación (5.13) a partir de los datos voltamperométricos de una película de Pani en H_2SO_4 3,7M.

5.3. Estudio de la capacidad por EIS

La EIS es una técnica conveniente para estudiar la capacidad en los polímeros conductores ya que proporciona información acerca de los distintos tipos de procesos que ocurren en un sistema electroquímico determinado. Considerando que las reacciones de transferencia de carga pueden asociarse a resistencias y las dobles capas a capacidades, esta técnica permiten asociar un circuito equivalente a los resultados obtenidos experimentalmente.

5.3.1. Capacidad en la respuesta de EIS de Pani

Previamente, Marmisollé estudió la respuesta de EIS en películas de Pani semioxidada en H_2SO_4 3,7 M a un único potencial: 0,45 V¹⁵. A partir de estas medidas se encontró que la capacidad es proporcional al espesor de las películas, de forma similar a la dependencia obtenida por voltamperometría. Estos resultados refuerzan la conjetura de que la capacidad se desarrolla en la interfase fibrilla de polímero/solución interna.

En este trabajo, se busca establecer no sólo la naturaleza de los procesos que ocurren en la región del *plateau* de corriente, sino también cómo se modifican estos procesos en función del potencial. Por este motivo, se midió la respuesta de EIS para una película de Pani en H_2SO_4 3,7M a distintos potenciales en el intervalo (0,3 V < E < 0,5 V).

En la Figura 5.6 se muestra el diagrama de Nyquist para los cinco potenciales estudiados. Los datos obtenidos se ajustaron a una resistencia en paralelo con un elemento de fase constante (CPE). La admitancia del CPE puede representarse por la ecuación

$$Y_{CPE} = Y_0 \omega^n \left[\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + j \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right] = Y_0 \omega^n \exp\left(j \frac{n\pi}{2}\right) \quad (5.14)$$

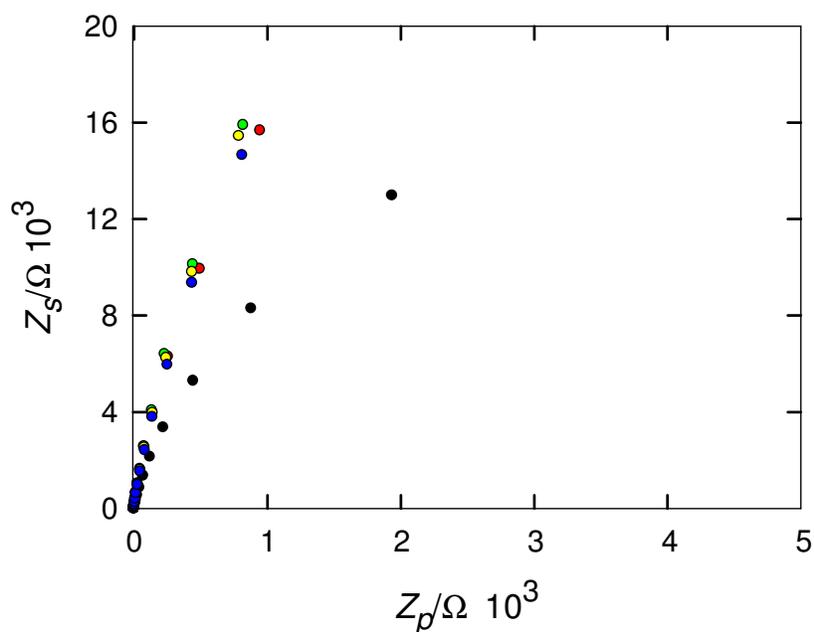


Figura 5.6. Diagrama de Nyquist a distintos potenciales para una película de Pani en H_2SO_4 3,7M. $E=(\bullet)$ 0,30 V, (\bullet) 0,35 V, (\bullet) 0,40 V, (\bullet) 0,45 V, (\bullet) 0,50 V. $q_T=5\text{mCcm}^{-2}$.

El circuito equivalente se muestra en la Figura 5.7. La resistencia de la solución, R_s , determinada a partir de la extrapolación de las curvas de la Figura 5.6 a frecuencia infinita dio un valor de $R_s = 0,37\Omega$, y se lo consideró despreciable. En estas condiciones, las componentes del circuito resultan:

$$Y_p = \frac{1}{R_{ct}} + Y_0 \omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad (5.15)$$

y

$$Y_s = Y_0 \omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad (5.16)$$

donde Y_0 es un parámetro relacionado con la capacidad de la interfase. El valor del exponente n está vinculado a la rugosidad o porosidad de la superficie y puede adoptar valores entre $0,5 < n < 1$ ($n = 1$ para un electrodo plano y $n=0,5$ para un electrodo poroso¹⁶).

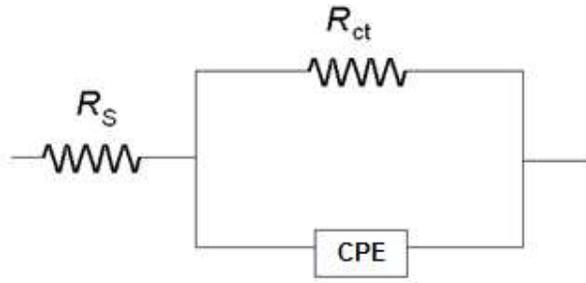


Figura 5.7. Circuito equivalente para una resistencia de transferencia de carga en paralelo con un elemento de fase constante.

Luego, se determinaron los valores de n a partir de la pendiente del gráfico $\log Y_s$ vs $\log \omega$ (Figura 5.8) y los resultados se muestran en la Figura 5.9.

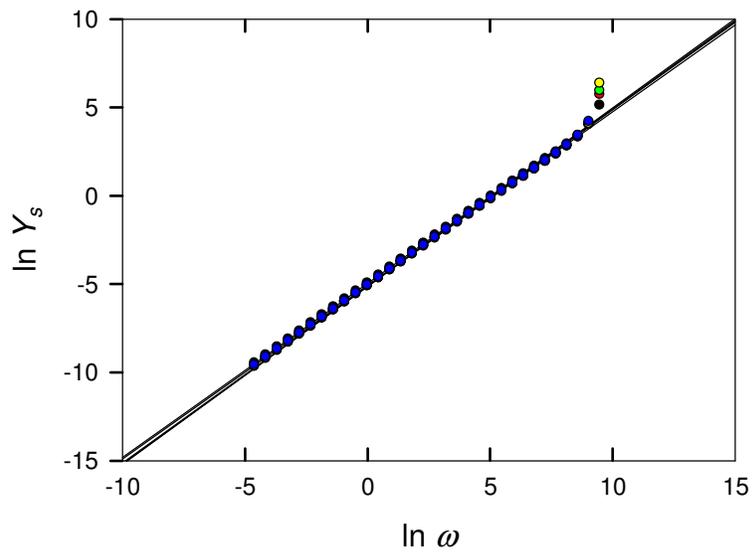


Figura 5.8. $\log Y_s$ vs. $\log \omega$ para los datos de la Figura 5.7.

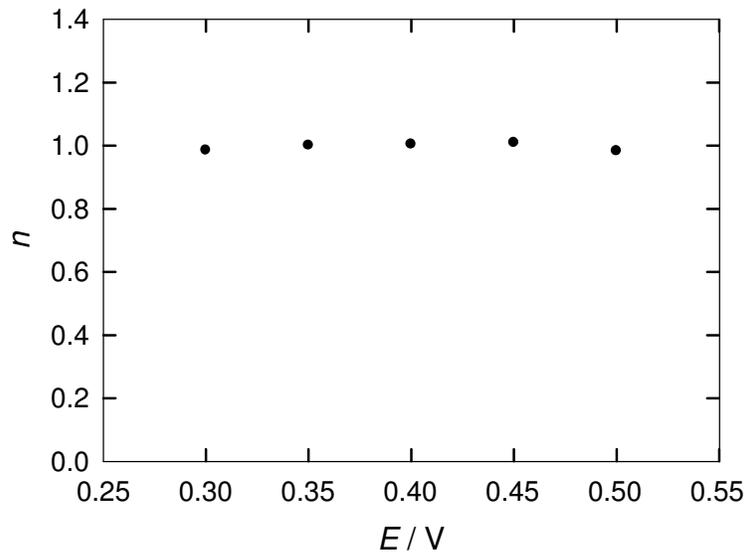


Figura 5.9. Valores de n obtenidos a partir de las pendientes de los gráficos de la Figura 5.8.

Los valores de Y_0 se obtuvieron a partir del ajuste de la ecuación (5.16) por cuadrados mínimos no lineales utilizando el método de Marquardt-Levenberg. Los resultados del ajuste se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Valores de n y Y_0 obtenidos por ajuste de la ecuación (5.16).

E / V	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50
n	0,916	0,931	0,82	0,82	0,71
$Y_0 / 10^{-3} \Omega^{-1} s^{-n}$	1,608	1,30	1,60	2,58	5,85

Para obtener R_{tc} , se extrapoló Y_p a $\omega = 0$ para cada potencial, dado que en esas condiciones $(Y_p)_{\omega = 0} = 1/R_{ct}$ (ecuación (5.15)). Los resultados se muestran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Valores de $1/R_{ct}$ a distintos potenciales.

E / V	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50
$1/R_{ct} / 10^{-6}\Omega^{-1}$	6,85	2,32	1,77	2,20	2,84

Los valores precisos de Y_0 y R_{ct} no son importantes, sino que lo que interesa aquí, son sus órdenes de magnitud. Por esta razón, si bien es posible calcular la capacidad de la interfase, C_0 , a partir de Y_0 , se considerará que $Y_0 = C_0^{17}$. En las tablas 5.1 y 5.2 se observa que estos valores son muy altos, del orden de los mF, en comparación con la doble capa de un electrodo metálico, que tiene valores del orden de los μF . Esto se condice con el hecho de que la capacidad se genera en la interfase fibrilla /solución y por lo tanto la superficie sobre la que se desarrolla es proporcional a la masa de polímero.

Por otra parte, los valores de R_{ct} son también muy elevados lo que quiere decir que la contribución a la corriente de la transferencia de carga es muy pequeña. Esto sucede a todos los potenciales mayores que 0,35 V, sugiriendo que, a partir de este valor, la corriente es puramente capacitiva.

5.4. Estudio de la capacidad por espectroelectroquímica

A partir de las medidas voltamperométricas y de EIS se logró determinar cuál es la interfase en la que se genera la capacidad y el orden de magnitud de la misma. Los estudios espectroelectroquímicos permitirán complementar los resultados anteriores, aportando información acerca de la naturaleza de las especies que dan

lugar a la capacidad y en qué condiciones se generan. Este tema ha sido muy discutido lo largo de los años, sin embargo, no se ha llegado a un acuerdo. Mientras que algunos autores proponen que la capacidad se debe a que el polímero es un conductor electrónico, de tipo metálico y por lo tanto se genera una doble capa en la interfase polímero/solución¹⁴, otros atribuyen la capacidad a la presencia de iones atrapados dentro del polímero¹².

En cualquier caso, si la capacidad se debiera exclusivamente a electrones móviles, como en un metal, o a iones atrapados, las medidas de absorbancia no deberían verse afectadas por la presencia de la capacidad.

Sin embargo, los espectros de absorción muestran cambios con el potencial aplicado en la región en la que el polímero se comporta como un capacitor. Más aún, los cambios en la absorbancia observados en esta región son lineales con el potencial aplicado, mostrando una similitud con el comportamiento de la carga voltamperométrica en función del potencial. Este hecho sugiere que la corriente capacitiva que se observa en el voltamperograma está ligada a especies químicas que pueden formarse sin que ocurra transferencia de carga y que se manifiestan en los espectros UV-visible.

A raíz de estas observaciones, se realizaron medidas espectroelectroquímicas del polímero, tanto en la región de potencial correspondiente a la oxidación del polímero, como en la región puramente capacitiva. Las medidas se llevaron a cabo en soluciones de H₂SO₄ de distintos *pH* y fuerza iónica constante e igual a 3,7M, siguiendo el procedimiento que se describe en la sección 2.6 del Capítulo 2.

En la Figura 5.10 se muestran las absorbancias en función del potencial aplicado a tres longitudes de onda (320, 400 y 750 nm) en soluciones de distinto *pH*.

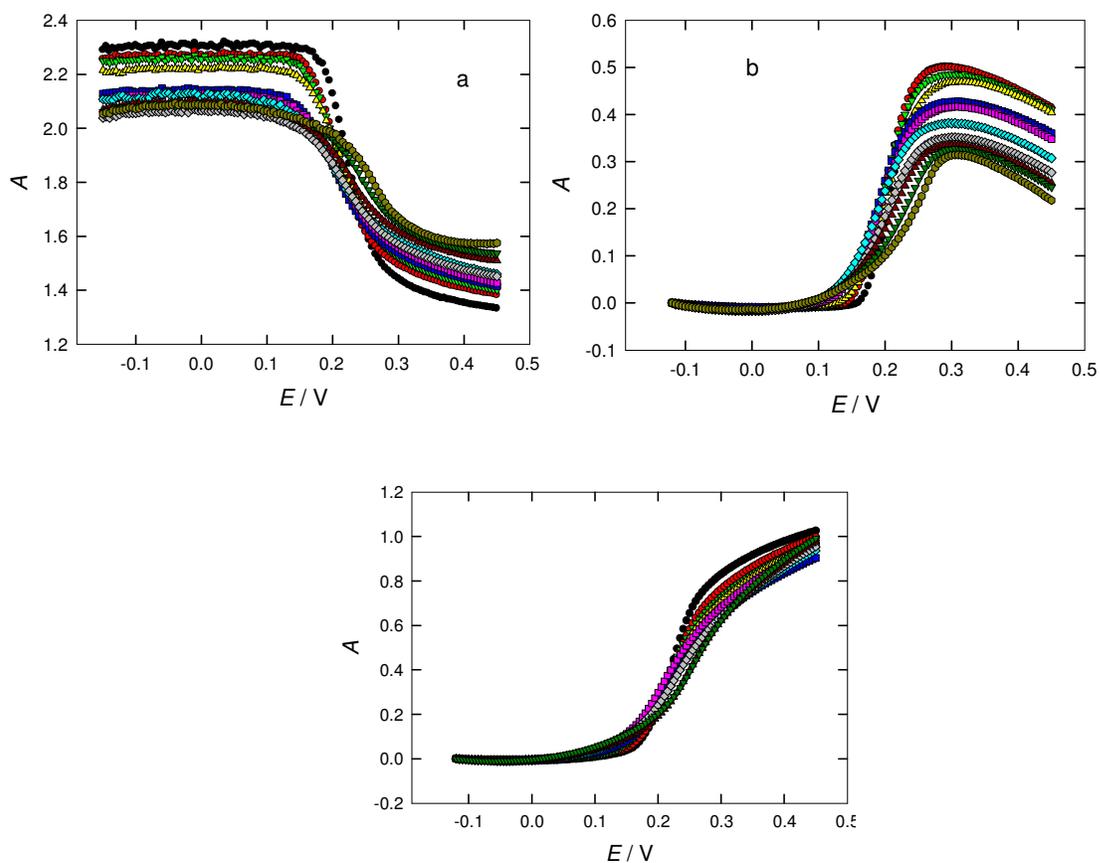


Figura 5.10. Absorbancias en función del potencial a (a) 320nm, (b) 400nm y (c) 750 nm para una película de Pani en H₂SO₄. $pH = -0,6(\bullet)$, $-0,3(\bullet)$, $0,015(\bullet)$, $0,47(\bullet)$, $0,71(\bullet)$, $1,06(\bullet)$, $1,33(\bullet)$, $1,73(\bullet)$, $2,01(\bullet)$, $2,30(\bullet)$, $2,67(\bullet)$.

En primer lugar, se puede notar la similitud entre la variación de la carga voltamperométrica y la absorbancia a 750 nm con el potencial aplicado (Figura 5.11).

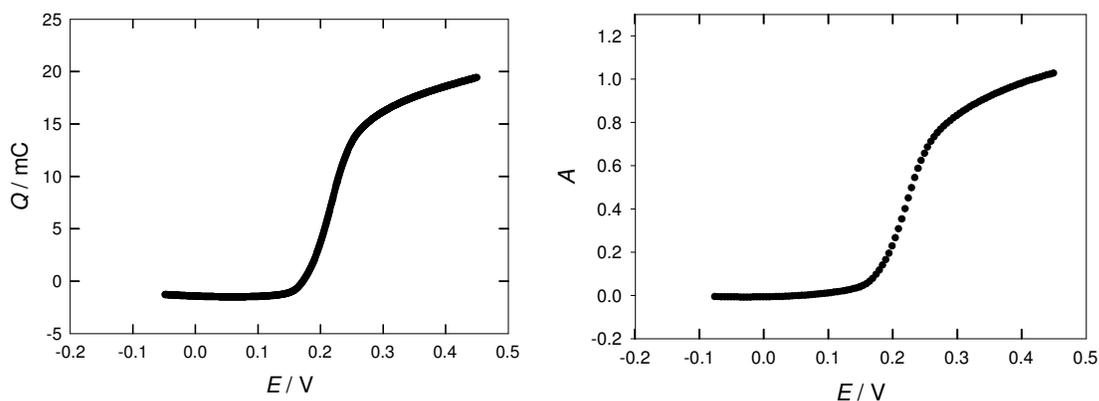


Figura 5.11. (a) Carga voltamperométrica y (b) Absorbancia medida a $\lambda=750$ nm en función del potencial para una película de Pani en H_2SO_4 3,7M.

A partir de la semejanza entre estos gráficos, parece razonable suponer que el proceso que da lugar a la carga capacitiva, que se observa en la respuesta voltamperométrica, está vinculado a la especie que da lugar al aumento de absorbancia a 750 nm. Más aún, teniendo en cuenta que ambas respuestas tienen la misma dependencia lineal con el potencial en la zona en la que no hay transferencia de carga, se puede inferir que la carga capacitiva es proporcional a la cantidad de polímero que se encuentra formando esta especie, definida en el Capítulo 4 como x_{Ox_2} . A partir de esta hipótesis se puede escribir,

$$Q_c = g x_{Ox_2} \quad (5.17)$$

donde g es una constante de proporcionalidad con unidades de carga (C).

En la bibliografía, la banda a 750 nm está asociada a la presencia de los cationes radicales de la red de polarones (Figura 5.12), por lo que se deduce que la carga capacitiva es proporcional al número de cationes radicales presentes en el polímero.

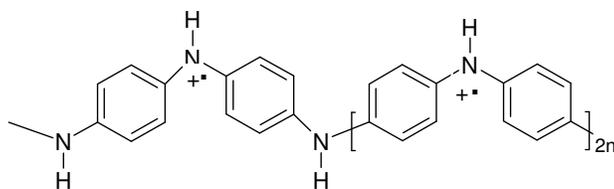


Figura 5.12. Esquema de una unidad polimérica como red de polarones

Por último, los estudios de conductividad muestran que la misma aumenta con el potencial aplicado en esta región de corrientes capacitivas⁷. Dado que la banda asignada a la red de polarones aumenta en esta zona de potencial, mientras que la banda asignada a los bipolarones disminuye, puede concluirse que la primera especie es la responsable de la conductividad en la Pani.

5.4.1. Determinación del grado de oxidación a partir de medidas espectroelectroquímicas

La absorbancia a cualquier longitud de onda en función de las distintas especies presentes en el polímero es:

$$\frac{A^\lambda}{l_o c_T} = \epsilon_R^\lambda x_R + \epsilon_{ox1}^\lambda x_{ox1} + \epsilon_{ox2}^\lambda x_{ox2} \quad (5.18)$$

Combinando la ecuación (5.18) con la (5.17) y teniendo en cuenta que

$$x_R + x_{ox1} + x_{ox2} = 1 \quad (5.19)$$

se obtiene:

$$\frac{A^\lambda}{l_o c_T} = \epsilon_R^\lambda + (\epsilon_{ox1}^\lambda - \epsilon_R^\lambda) x_{ox} + (\epsilon_{ox2}^\lambda - \epsilon_{ox1}^\lambda) \frac{Q_c}{g} \quad (5.20)$$

La expresión para la carga capacitiva en función del grado de oxidación puede obtenerse a partir de las ecuaciones (5.5) y (5.11) y queda:

$$Q_C(E) = a_f(E - E_z)Q^0 x_{ox}(E) \quad (5.21)$$

Reemplazando esta expresión en la ecuación (5.20) se obtiene:

$$\frac{A^\lambda}{l_o c_T} - \epsilon_R^\lambda = \left[(\epsilon_{ox1}^\lambda - \epsilon_R^\lambda) + (\epsilon_{ox2}^\lambda - \epsilon_{ox1}^\lambda) \frac{Q^0}{g} a_f (E - E_z) \right] x_{ox} \quad (5.22)$$

O reordenando los términos,

$$\frac{A^\lambda}{l_o c_T} - \epsilon_R^\lambda = Q^0 a_f \frac{(\epsilon_{ox2}^\lambda - \epsilon_{ox1}^\lambda)}{g} \left[\frac{g(\epsilon_{ox1}^\lambda - \epsilon_R^\lambda)}{a_f Q^0 (\epsilon_{ox2}^\lambda - \epsilon_{ox1}^\lambda)} - E_z + E \right] x_{ox} \quad (5.23)$$

La ecuación anterior puede escribirse de forma simplificada como

$$\frac{A^\lambda}{l_o c_T} - \epsilon_R^\lambda = x_{ox} C_d' (\sigma' + E) \quad (5.24)$$

$$\text{Donde se definió } C_d' = C_d \frac{(\epsilon_{ox2}^\lambda - \epsilon_{ox1}^\lambda)}{g} \text{ y } \sigma' = \frac{g(\epsilon_{ox1}^\lambda - \epsilon_R^\lambda)}{a_f Q^0 (\epsilon_{ox2}^\lambda - \epsilon_{ox1}^\lambda)} - E_z.$$

Los valores de A , σ' , y C_d' necesarios para el cálculo del grado de oxidación pueden obtenerse del gráfico de la absorbancia en función del potencial: la pendiente de la recta correspondiente a la zona en que $x_{ox} = 1$ (zona capacitiva) es igual a $C_d' l_o c_T$ y la ordenada al origen proporciona el valor de $(C_d' \sigma' + \epsilon_R) l_o c_T$.

Ahora bien, la ecuación (5.24) muestra que esta relación no sólo es válida a 750 nm sino a cualquier longitud de onda. Por lo tanto, se debería poder calcular el grado de oxidación a partir de la absorbancia para cualquier valor de λ . En las figuras 5.13a, b y c se muestran las curvas de absorbancia a 320, 400 y 750 nm para una película de Pani en una solución de H_2SO_4 3,7M, junto con las rectas que surgen de ajustar los

valores de absorbancia en la región en que la misma varía linealmente con el potencial.

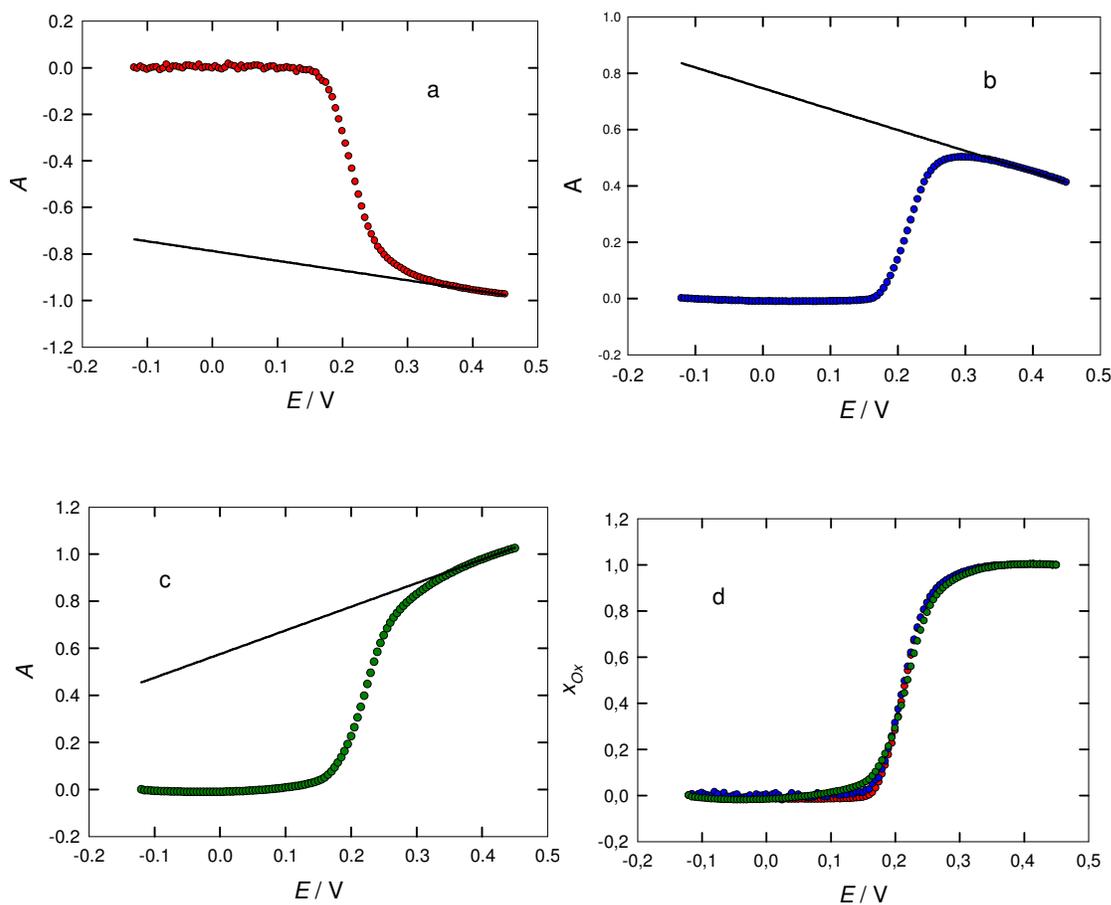


Figura 5.13. Absorbancias en función del potencial a (a) 320, (b) 400 y (c) 750 nm para una película de Pani en H_2SO_4 3,7 M. (d) Grados de oxidación calculados para las tres longitudes de onda.

La Figura 5.13d muestra los grados de oxidación calculados a partir de las curvas de absorbancia a las tres longitudes de onda estudiadas utilizando la ecuación (5.24) y los valores de la pendientes obtenidas de las rectas de las figuras 15.13a, b y c. Se observa que el grado de oxidación obtenido es independiente de la longitud de

onda seleccionada para el cálculo. El mismo resultado se repite a todos los pH s, tal como se puede apreciar en la Figura 5.14.

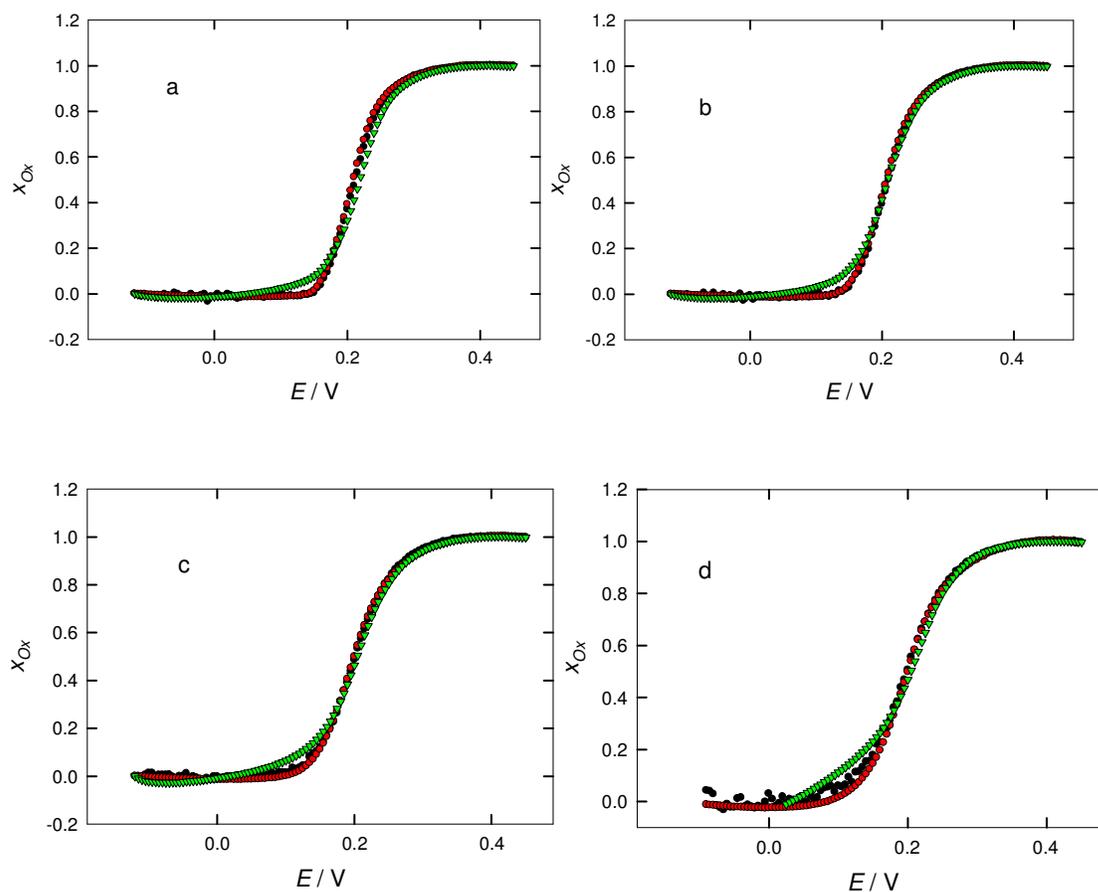


Figura 5.14. Grados de oxidación determinados espectrofotométricamente a distintos pH s: a (●) 320, (●) 400 y (●) 750 nm. (a) $pH=-0,6$, (b) 0,13, (c) 0,71 (d) 1,33.

5.5. Relación entre la carga voltamperométrica y la absorbancia en función del potencial

En las secciones anteriores se calculó el grado de oxidación a partir de dos técnicas diferentes: voltamperometría y espectroelectroquímica. Si se comparan las ecuaciones que se utilizaron para calcular el grado de oxidación por ambos métodos, se ve que tienen una forma muy similar. Es decir, que la absorbancia a cualquier longitud de onda tiene una relación con el grado de oxidación del mismo tipo que la que tiene la carga voltamperométrica, pero con constantes de proporcionalidad que dependen de las absorptividades molares de las distintas especies en cada región del espectro. En otras palabras, utilizando el modelo propuesto, el grado de oxidación puede obtenerse a partir de medidas de absorbancia utilizando un procedimiento muy similar al que se utilizó para calcular x_{Ox} a partir de la carga voltamperométrica con el modelo de Feldberg.

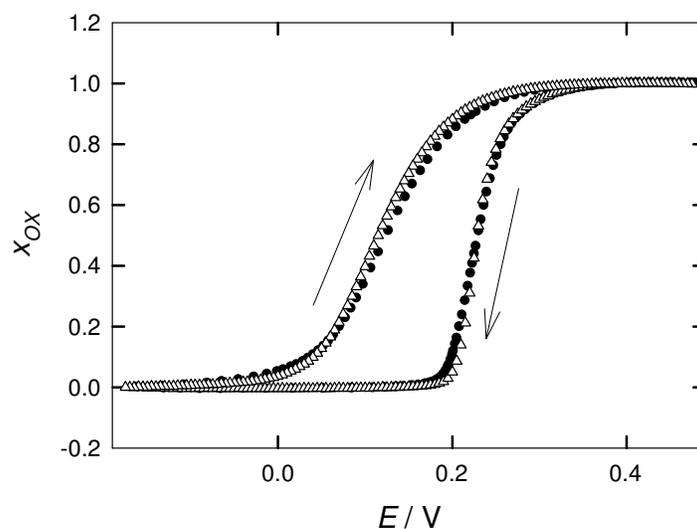


Figura 5.15. Comparación de los grados de oxidación obtenidos por voltamperometría (•) y por espectrofotometría (Δ).

En la Figura 5.15 se comparan los grados de oxidación en función del potencial calculados a partir de los datos obtenidos por ambas técnicas. Las curvas resultan coincidentes tanto para el barrido anódico como para el catódico.

De estos resultados pueden destacarse varios puntos: 1) Se demuestra que el modelo de Feldberg es válido para explicar el comportamiento de la corriente capacitiva en los polímeros conductores. 2) Se valida la hipótesis de que la carga capacitiva es proporcional a la cantidad de cationes radicales formados. 3) Brinda nueva evidencia de que la red de polarones, cuya banda principal de absorción se manifiesta a 750 nm, es la especie que da lugar a la conductividad del polímero.

5.6. Naturaleza de la corriente capacitiva en la Pani

V. Barsukov y S. Chivikov propusieron que la capacidad de la polianilina está asociada exclusivamente a un proceso de carga y descarga de la doble capa, el cual conduce a la formación de cationes radicales en el polímero¹⁸.

De acuerdo con esta propuesta, un aumento en el potencial incrementa la carga en la interfase polímero/solución y por lo tanto el número de portadores de carga. Considerando que la especie que da lugar al transporte de carga en el polímero es la red de polarones (Ox_2), el equilibrio bipolarones-red de polarones se desplaza en favor de los últimos al aumentar el potencial aplicado. Esto explica por qué, en la región de corriente capacitiva, la absorbancia a 750 nm aumenta linealmente con el potencial y la absorbancia a 400 nm disminuye en una cantidad proporcional a la anterior.

Queda claro a partir de esto, por qué la presencia del punto isobéptico para $E > E_L$ no está vinculada a un proceso electroquímico de tipo Nernstiano, sino a un equilibrio químico entre especies que depende del potencial aplicado. Además, este equilibrio se manifiesta desde el comienzo de la oxidación del polímero, descartando la idea de que se requiere alcanzar un valor determinado de potencial para generar la capacidad en el polímero.

5.7. Conclusiones

La relación entre las medidas voltamperométricas y espectrofotométricas permite corroborar el modelo de Feldberg que propone que la capacidad es proporcional a la cantidad de material oxidado. Surge del mismo que la carga capacitiva es proporcional al grado de oxidación del polímero. Incidentalmente, si bien no es posible separar las contribuciones faradaica y capacitiva en la respuesta voltamperométrica, sí es posible determinar el grado de oxidación faradaico. Esto permite obtener la forma que tendría el voltamperograma en ausencia de corrientes capacitivas.

La capacidad en la región en la que ocurre el proceso faradaico presenta dos contribuciones: una rédox (pseudocapacidad) y una debida a la carga de la doble capa. En cambio, a partir de un valor determinado de potencial (0,35 V en H₂SO₄ 3,7 M) la capacidad se debe exclusivamente a la carga de la doble capa. Las medidas de impedancia muestran valores elevados de la resistencia a la transferencia de carga, para todos los potenciales estudiados entre 0,35 V y 0,5 V, indicando que en este intervalo no hay reacción faradaica. Por otro lado, los valores de capacidad son elevados lo que sugiere que la capacidad del polímero ocurre en la interfase fibrilla/solución interna. Los valores de capacidad obtenidos por voltamperometría y EIS son prácticamente coincidentes.

El incremento del potencial en la región de corrientes capacitivas conduce a un aumento en la absorbancia a 750 nm que es proporcional a la carga capacitiva obtenida por voltamperometría. Esto concuerda con la idea de que la carga de la doble capa conduce a la formación de cationes radicales propuesta anteriormente por Barsukov *et al.* El incremento del potencial en la zona capacitiva aumenta la carga del polímero, y por lo tanto el número de portadores de carga, y el equilibrio bipolarón-red de polarones es desplazado hacia la formación de los últimos.

Los resultados expuestos demuestran que la carga de la doble capa no está asociada simplemente a electrones libres en el polímero, sino a la formación de

especies químicas que actúan como portadores de carga y que se manifiestan en las medidas de absorbancia.

Referencias

- (1) Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors*; Kluwer Academic / Plenum Publishers: New York, 1999.
- (2) Geniès, E. M.; Penneau, J. F.; Vieil, J. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1990; 283, 205–219.
- (3) Matencio, T.; Vieil, E. *Synthetic Metals.* 1991, 3001–3004.
- (4) Tanguy, J.; Mermilliod, N.; Hoclet, M. *J. Electrochem. Soc.* 1984, 134 (4), 795–802.
- (5) Servagent, S.; Vieil, E. *Synth. Met.* 1989, 31, 127–139.
- (6) Vorotyntsev, M. A.; Daikhin, L. I.; Levi, M. D. *J. Electroanal. Chem.* 1992, 332 (1-2), 213–235.
- (7) Paul, E. W.; Ricco, A. J.; Wrighton, M. S. *J. Phys. Chem.* 1985, 89 (8), 1441.
- (8) Waltman, R. J.; Bargon, J.; Diaz, A. F. *J. Phys. Chem.* 1983, 1459–1463.
- (9) Diaz, A. F.; Castillo, J. I.; Logan, J. A.; Lee, W. Y. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1981, 115–132.
- (10) Kobayashi, T.; Yoneyama, H.; Tamura, H. *J. Electroanal. Chem.* 1984, 281–291.
- (11) Marmisollé, W. A.; Florit, M. I.; Posadas, D. *J. Electroanal. Chem.* 2011, 655 (1), 17–22.
- (12) Tanguy, J. *Journal of The Electrochemical Society.* 1987, 795.
- (13) Aoki, K.; Cao, J.; Hoshino, Y. *Electrochimica Acta.* 1993, 1711–1716.
- (14) Feldberg, S. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106 (17), 4671–4674.
- (15) Marmisollé, W. a. Tesis Doctoral: Estudio de la Propiedades Fisicoquímicas de Macromoléculas Sintéticas Electroactivas. Polianilina y Derivados, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 2011.

- (16) De Levie, R. *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.* 1967, 6, 329–397.
- (17) Hsu, C.H.; Mansfeld, F. *Corrosion* 2001, 57, 447.
- (18) Barsukov, V.; Chivikov, S. *Electrochim. Acta* 1996, 41 (11/12), 1773–1779.

Capítulo 6

Equilibrios ácido-base en
polímeros electroquímicamente
activos

Capítulo 6. Equilibrios ácido-base en polímeros electroquímicamente activos

6.1. El enlace de protones en los PEAs	159
6.2. El enlace de protones en polianilina	160
6.2.1. Dependencia del potencial rédox con el <i>pH</i>	162
6.2.1.1. El potencial formal.....	165
6.2.2. Dependencia de la corriente faradaica con el <i>pH</i>	167
6.3. Estudio voltamperométrico de películas de Pani depositadas sobre electrodos de oro.....	168
6.4. Estudio espectroelectroquímico de películas de Pani depositadas sobre ITO	173
6.5. Análisis de los parámetros electroquímicos en función del <i>pH</i>.....	175
6.5.1. Análisis del potencial de pico en función del <i>pH</i>	176
6.5.2. Análisis de la corriente en función del <i>pH</i> para los distintos aniones.....	177
6.5.2.1. Dependencia del parámetro de interacción, $\Delta\varepsilon_m$, con el <i>pH</i>	177
6.5.2.2. Dependencia de la corriente de pico faradaica con el <i>pH</i>	181
6.5.2.3. Relación entre la corriente faradaica y el parámetro de interacción.....	182
6.6. Determinación de las constantes macroscópicas de protonación a partir del parámetro de interacción.....	184
6.7. Conclusiones	186
Referencias	188

6.1. El enlace de protones en los PEAs

El efecto del enlace de protones en los polímeros electroquímicamente activos es un tema de gran importancia, no sólo en el desarrollo de dispositivos tecnológicos¹⁻⁴ sino también en el estudio de reacciones bioquímicas y la influencia que tiene el *pH* sobre las mismas. Muchas macromoléculas biológicas, como proteínas y enzimas, participan en reacciones de óxido- reducción⁵. Los protones intervienen en estas reacciones directamente como productos y reactivos, y a través de la formación de enlaces en los distintos grupos funcionales. Las proteínas, por ejemplo, tienen grupos amino que pueden enlazar protones modificando su estado de ionización y generando interacciones entre sus sitios.

Durante el transcurso de las reacciones mencionadas existe un acoplamiento entre el grado de enlace, los estados conformacionales de la macromolécula, la concentración y naturaleza de los contraiones que apantallan los sitios cargados y el potencial de óxido- reducción. La determinación de este tipo de acoplamientos en las reacciones bioquímicas es difícil debido a la complejidad de las estructuras de las macromoléculas. Sin embargo, es de esperar que estos procesos sean de carácter general para todos los PEAs. Muchos polímeros sintéticos poseen una estructura más sencilla que las macromoléculas naturales, lo cual facilita la interpretación de los fenómenos característicos⁶⁻⁹. En particular, la polianilina es un excelente polímero para el estudio de estas propiedades ya que, si bien es una macromolécula sencilla (formada a partir de un único monómero), presenta todos los efectos antes mencionados. Es decir, que además de participar protones en la reacción de óxido- reducción, posee distintos grupos capaces de enlazarlos, generando a su vez interacciones entre los centros, con las consecuentes modificaciones en el estado de tensión del polímero.

6.2. El enlace de protones en polianilina

La polianilina posee dos tipos de grupos capaces de enlazar protones: amino e imino. Las constantes de protonación para estos grupos son diferentes, por lo cual, el grado de protonación de la macromolécula depende de la cantidad relativa que haya de cada uno (grado de oxidación), así como del pH de la solución externa.

La polianilina totalmente reducida posee únicamente grupos amino que pueden ser protonados de acuerdo a la reacción:



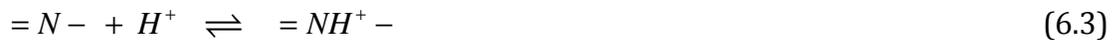
donde $-NH_2^+ -$ y $-NH-$ representan los grupos amino protonados y sin protonar.

La constante de disociación ácida, K_R , puede escribirse como:

$$K_R = \frac{a_{(-NH-)} a_{H^+}}{a_{(-NH_2^+ -)}} \quad (6.2)$$

donde a_{H^+} es la actividad de protones dentro de la película de polímero y $a_{(-NH_2^+ -)}$ y $a_{(-NH-)}$ son las actividades de los grupos amino protonado y amino no protonado respectivamente. El valor de K_R ha sido medido por diferentes grupos de investigación, y los resultados se encuentran comprendidos en el intervalo $0,5 < pK_R < 2,5$ ^{9,10}.

Cuando el polímero se encuentra semioxidado se produce, además, un equilibrio de protonación para los grupos imino de acuerdo con la ecuación:



donde $=NH^+ -$ y $=N-$ representan los grupos imino protonados y desprotonados respectivamente.

La constante de disociación ácida, K_{Ox} , tiene la forma

$$K_{Ox} = \frac{a_{(-N=)}a_{H^+}}{a_{(-NH^+=)}} \quad (6.4)$$

$a_{(-NH^+=)}$ y $a_{(-N=)}$ son las actividades de las especies imino protonado e imino no protonado respectivamente. Los valores reportados para pK_{Ox} en la bibliografía varían entre $4,0 < pK_{Ox} < 6,0^9$.

Para determinar las constantes de disociación ácida de los sitios reducidos y oxidados del polímero es necesario conocer la relación entre las actividades de ambos grupos y la actividad de protones dentro de la película.

La relación entre las actividades de los grupos amino puede escribirse en función de los grados de protonación como:

$$\frac{a_{(-NH-)}}{a_{(-NH_2^+-)}} = \frac{1-\theta_R}{\theta_R} \frac{\gamma_{(-NH-)}}{\gamma_{(-NH_2^+-)}} \quad (6.5)$$

donde θ_R es el grado de protonación del grupo amino y $\gamma_{(-NH_2^+-)}$ y $\gamma_{(-NH-)}$ son los coeficientes de actividad de los grupos amino protonado y no protonado respectivamente.

Una expresión similar se obtiene para los grupos imino:

$$\frac{a_{(=N-)}}{a_{(-NH^+-)}} = \frac{1-\theta_{Ox}}{\theta_{Ox}} \frac{\gamma_{(=N-)}}{\gamma_{(-NH^+-)}} \quad (6.6)$$

donde θ_{Ox} es el grado de protonación del grupo imino y $\gamma_{(=NH^+-)}$ y $\gamma_{(=N-)}$ son los coeficientes de actividad de las grupos imino protonados y sin protonar.

Los grados de protonación pueden ser determinados experimentalmente, como se discutirá más adelante. Por otro lado, en condiciones experimentales en que la fuerza iónica es elevada la actividad de protones dentro del polímero puede aproximarse a la actividad de protones en la solución externa ($a_{H^+}^i \approx a_{H^+}^e$)¹¹. Los

coeficientes de actividad dependen de la interacción entre los grupos. El tema de las interacciones se tratará más adelante en el capítulo.

6.2.1. Dependencia del potencial rédox con el pH

El potencial al cual ocurren las reacciones rédox en los polímeros conductores depende de varios factores, entre ellos, el pH , la fuerza iónica de la solución externa, la naturaleza de los iones presentes, etc. En esta sección, se estudia la influencia del pH en el valor del potencial de reacción.

La reacción de reducción de esmeraldina a leucoesmeraldina puede representarse como



donde n_e y ν_H son los números estequiométricos de los electrones y protones que participan en la reacción electroquímica respectivamente.

En el capítulo 3, se mostró que la reacción puede ser considerada como un proceso reversible, y por lo tanto el potencial de reducción puede expresarse a partir de la ecuación de Nernst de la forma

$$E = E^{0'} - 2.303 \frac{\nu_H RT}{n_e F} pH - \frac{RT}{n_e F} \ln \left(\frac{1 - x_{Ox}}{x_{Ox}} \right) \quad (6.8)$$

El número de electrones intercambiados durante la reacción es igual al número de grupos amino que se oxidan a imino. En cambio, el número de protones intercambiados no tiene un valor determinado, sino que depende del grado de protonación de la macromolécula (Figura 6.1). Esta es una característica general de las macromoléculas electroquímicamente activas en las que existen equilibrios ácido-base a través del enlace de protones en los distintos grupos funcionales. Como consecuencia de estos equilibrios, el potencial rédox depende del estado de protonación del polímero.

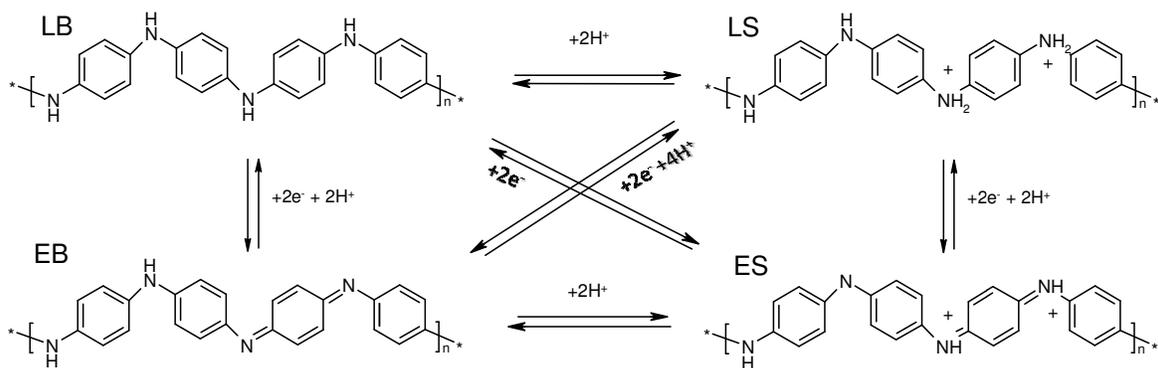


Figura 6.1. Equilibrios rédox y ácido-base entre leucoesmeraldina y esmeraldina en sus estados base (LB y EB) y sal (LS y ES).

Cuando la Pani se encuentra en la forma leucoesmeraldina base (LB), cada nitrógeno tiene unido un protón. En medio ácido, los grupos amino se protonan según la reacción (6.1). Si a un determinado pH el grado de protonación de los grupos aminos es θ_R , el número promedio de protones enlazados a los nitrógenos en la leucoesmeraldina es $(1 + \theta_R)$ por cada centro rédox. En la esmeraldina base (EB), los nitrógenos no poseen protones enlazados. Cuando esta forma del polímero se pone en contacto con una solución ácida, los grupos imino se protonan en un grado θ_{Ox} . En estas condiciones, el número medio de protones enlazados a los nitrógenos es θ_{Ox} por cada centro rédox imino presente. Esto se encuentra esquematizado en la Figura 6.2.

6.2.1.1. El potencial formal

Puede verse en la ecuación (6.10) que el potencial rédox depende del pH a través de la reacción electroquímica. Sin embargo, la dependencia con el pH no es tan simple ya que el potencial formal depende del grado de protonación de la macromolécula.

La relación del potencial formal con el pH se puede encontrar mediante un modelo termodinámico estadístico desarrollado previamente por Marmisollé¹² que toma en cuenta el enlace de protones y la interacción que el mismo genera entre los centros rédox del polímero. En este capítulo se utiliza el modelo mencionado con algunas modificaciones (véase el Anexo 2). Basado en el mismo, el potencial formal tiene una dependencia con el pH de la forma:

$$E^{o'} = -\frac{RT}{F} \left[\ln \frac{p_{Ox}}{p_R} + \ln \frac{(1-\theta_R)}{(1-\theta_{Ox})} + \frac{c}{2kT} (2\varepsilon_{RR} - \varepsilon_{OO} - \varepsilon_{OR}) \right] \quad (6.11)$$

donde k es la constante de Boltzmann, c es el número de coordinación del retículo de polímero y p_R y p_{Ox} son las funciones de partición internas de los centros rédox reducidos y oxidados. ε_{RR} , ε_{OO} y ε_{OR} son las energías de interacción entre los pares de grupos amino-amino, imino-imino y amino-imino respectivamente, que dependen del grado de protonación de la macromolécula.

Por otro lado, como consecuencia de las interacciones entre los centros rédox, surge un término de interacción que depende del pH y del grado de oxidación del polímero y que debe sumarse a la ecuación (6.10). Es decir, que para plantear la ecuación de Nernst en sistemas en los que hay interacciones, hay que reemplazar el potencial formal por un potencial formal aparente, $E_{ap}^{o'}$, que comprenda el término que surge de las interacciones,

$$E = E_{ap}^{o'} - 2.303(1 + \theta_R - \theta_{Ox}) \frac{RT}{F} pH - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1 - x_{Ox}}{x_{Ox}} \right) \quad (6.12)$$

donde

$$E_{ap}^{0'} = E^{0'} - \frac{cN_{av}}{2F}(\varepsilon_{OO} + \varepsilon_{RR} - 2\varepsilon_{OR})(1 - 2x_{Ox}) \quad (6.13)$$

N_{av} es el número de Avogadro. Reemplazando la expresión de $E^{0'}$ en la de $E_{ap}^{0'}$ se obtiene

$$E_{ap}^{0'} = -\frac{RT}{F} \left[\ln \frac{p_{Ox}}{p_R} - \frac{c}{kT}(\varepsilon_{OO} + \varepsilon_{RR} - 2\varepsilon_{OR})x_{Ox} + \frac{3c}{2kT}(\varepsilon_{RR} - \varepsilon_{OR}) + \ln \frac{(1 - \theta_R)}{(1 - \theta_{Ox})} \right] \quad (6.14)$$

Esta ecuación muestra que el potencial formal aparente depende del pH a través de dos contribuciones. La primera es el término de enlace:

$$-\frac{RT}{F} \ln \frac{(1 - \theta_R)}{(1 - \theta_{Ox})}$$

Este término surge de la diferencia en las constantes de protonación entre los dos tipos de grupos presentes en el polímero (cada grupo nitrogenado corresponde a un sitio de enlace en los términos del modelo termodinámico-estadístico). Existe un intervalo de pH s en el cual los grupos imino se encuentran protonados mientras que los amino no lo están. Esto implica que para oxidar el polímero hay que aplicar un potencial mayor que el que se necesitaría en el caso de que no existiese esta diferencia. Cuando el pH es muy ácido y todos los sitios de enlace se encuentran protonados este término tiende a cero. Lo mismo sucede a pH s suficientemente altos como para que todos los sitios se encuentren desprotonados.

La segunda contribución se debe a los términos de interacción:

$$\frac{RT}{F} \left[\frac{c}{kT}(\varepsilon_{OO} + \varepsilon_{RR} - 2\varepsilon_{OR})x_{Ox} - \frac{3c}{2kT}(\varepsilon_{RR} - \varepsilon_{OR}) \right].$$

Este término, también contribuye al aumento del potencial formal a medida que se incrementa el pH , y su efecto es más evidente a medida que aumenta la diferencia entre los grados de protonación de los distintos grupos.

6.2.2. Dependencia de la corriente faradaica con el pH

La corriente que circula por el electrodo a un determinado potencial se puede obtener derivando la carga faradaica $Q_f = Q^0 x_{Ox}$ respecto del tiempo (o lo que es equivalente, respecto del potencial para una velocidad de barrido constante):

$$i_f = vQ_f^0 \frac{\partial x_{Ox}}{\partial E} \quad (6.15)$$

Reemplazando la expresión de $E_{ap}^{0'}$ en la ecuación (6.12) y derivando esta última respecto del grado de oxidación se obtiene:

$$\frac{\partial E}{\partial x_{Ox}} = \frac{RT}{F} \frac{1}{x_{Ox}(1-x_{Ox})} + \frac{cN_{av}}{F} (\epsilon_{OO} + \epsilon_{RR} - 2\epsilon_{OR}) \quad (6.16)$$

Introduciendo la ecuación (6.16) en la expresión de la corriente resulta:

$$i_f = vQ_f^0 \frac{1}{\frac{RT}{F} \frac{1}{x_{Ox}(1-x_{Ox})} + \frac{\Delta\epsilon_m}{F}} \quad (6.17)$$

en la que se definió el parámetro de interacción $\Delta\epsilon_m = N_{av} c(\epsilon_{OO} + \epsilon_{RR} - 2\epsilon_{OR})$.

Esta ecuación muestra que la corriente faradaica depende del pH a través de las energías de interacción entre los centros. Por tratarse de un proceso electroquímicamente reversible, la corriente de pico se obtiene cuando $x_{Ox} = 0,5$, y es

$$i_{f,p} = \frac{vQ_f^0}{4 \frac{RT}{F} + \frac{\Delta\epsilon_m}{F}} \quad (6.18)$$

Aquí se observa que a medida que aumenta el parámetro de interacción, disminuye la corriente de pico. Las consecuencias de esta dependencia se analizarán más adelante en el capítulo.

6.3. Estudio voltamperométrico de películas de Pani depositadas sobre electrodos de oro

La respuesta voltamperométrica de la Pani se estudió en medios de distinto pH . Los parámetros obtenidos por esta técnica, como el potencial y la corriente de pico, permiten relacionar el potencial rédox de la reacción con la concentración de protones en el medio y establecer así el efecto que genera el enlace de los mismos en la macromolécula. A la hora de realizar estos experimentos, es necesario tener en cuenta que el enlace de protones no es la única variable que afecta a los parámetros voltamperométricos. A medida que el polímero se oxida y se protona, aumentan las interacciones entre los sitios y por lo tanto el estado de tensión del polímero se modifica. A su vez, debido a la presencia de sitios fijos cargados en la macromolécula se genera un potencial de tipo Donnan cuya magnitud depende de la composición de la solución externa. Estos efectos se ven enormemente disminuidos cuando la fuerza iónica del medio es elevada. Por este motivo, para poder analizar exclusivamente el efecto del enlace, el polímero fue estudiado en soluciones de elevada concentración electrolítica, manteniendo la fuerza iónica constante.

La Figura 6.3 presenta los voltamperogramas de películas de Pani depositadas sobre oro en soluciones de $H_2SO_4 + NaHSO_4$ de fuerza iónica 3,7M, a distintos pH s. Puede observarse que tanto la forma del voltamperograma como el valor del potencial de pico dependen del pH de la solución externa. A medida que el mismo aumenta, el potencial de pico se desplaza hacia valores más negativos en el intervalo $-0,6 < pH < 1,25$ y luego se desplaza en el sentido opuesto. Por otro lado, el valor de la corriente de pico disminuye y el voltamperograma se ensancha a medida que aumenta el pH en el primer intervalo, sin embargo la carga total se mantiene constante como muestra la Figura 6.4a.

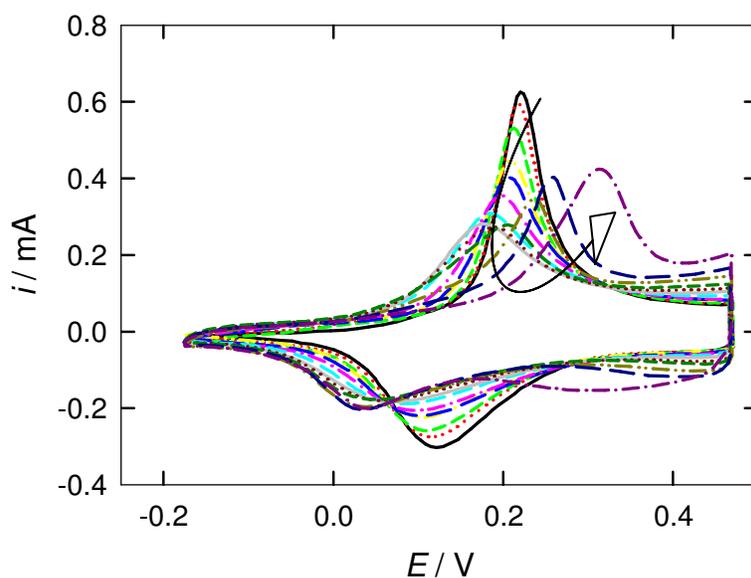


Figura 6.3. Voltamperogramas estacionarios de Pani en $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNaSO}_4$ de $\mu=3,7\text{M}$ a distintos $p\text{Hs}$. . $p\text{H} =$ (---) -0,67, (.....) -0,47, (- - - - -) -0,38, (- -) -0,01, (— — — —) 0,15, (- . - . -) 0,47, (- - - - -) 0,93, (---) 1,25, (.....) 1,60, (- - - - -), 1,82, (- -) 2,16, (— — — —) 2,52 (- . - . -) 3,01. $q_T = 20,0 \text{ mCcm}^{-2}$, $v = 0,01 \text{ Vs}^{-1}$

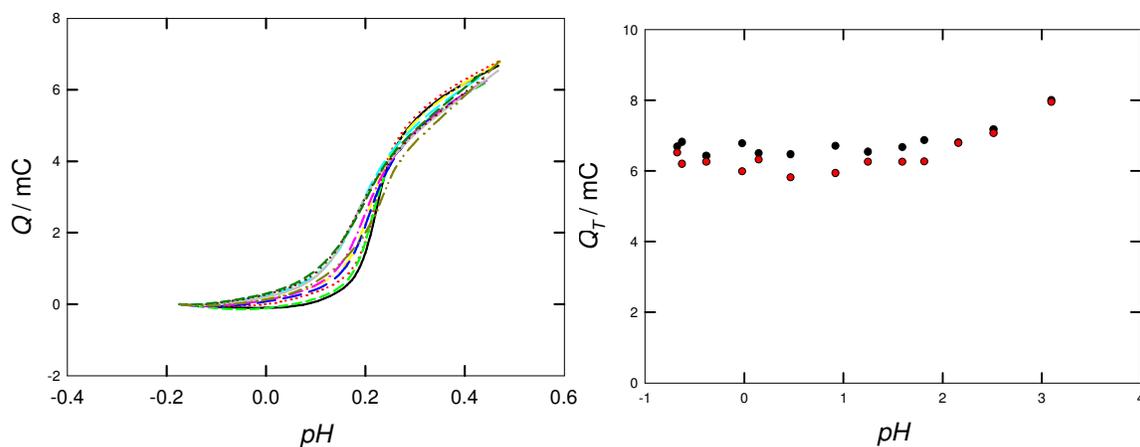


Figura 6.4. (a) Carga anódica en función del potencial para los voltamperogramas de la Figura 6.3. (b) Carga integrada anódica (•) y catódica (•) en función del $p\text{H}$.

Además, las cargas catódicas son coincidentes con las anódicas lo que implica que el proceso de oxidación es completamente reversible en todo el intervalo de pH s estudiado, como se puede observar en la Figura 6.4b.

La Figura 6.5 muestra los perfiles voltamperométricos para una película de Pani en una solución mezcla de HCl + NaCl de $\mu = 4M$ a distintos pH s. Tanto el potencial de pico como la corriente de pico disminuyen en el intervalo $-1 < pH < 3$, de forma similar a lo que ocurre en H_2SO_4 . A partir de $pH=3$, la corriente aumenta nuevamente pero el potencial se mantiene prácticamente constante.

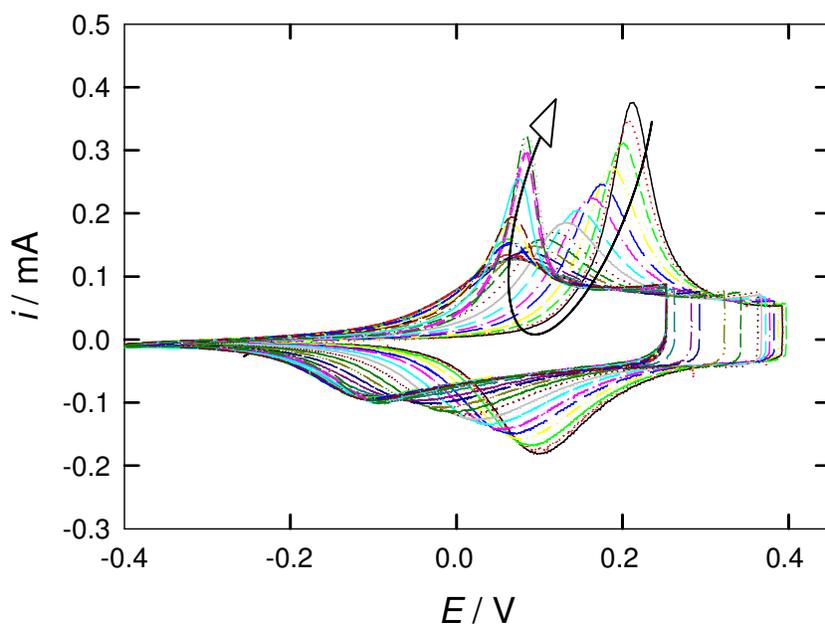


Figura 6.5. Voltamperogramas estacionarios de Pani en HCl + NaCl de fuerza iónica total 4M a distintos pH s. (---) $pH = -0,91$, (.....) $-0,62$, (- - - -) $-0,30$, (- . - . -) $0,08$, (— — —) $0,33$, (- . - . -) $0,56$, (- - - -) $1,08$, (---) $1,33$, (.....) $1,56$, (-----), $1,83$, (- . - . -) $2,08$, (— — —) $2,56$, (- . - . -) $2,83$, (- - -) $3,08$, (---) $3,33$. $q_T = 24 \text{ mCcm}^{-2}$, $v = 0,01 \text{ Vs}^{-1}$.

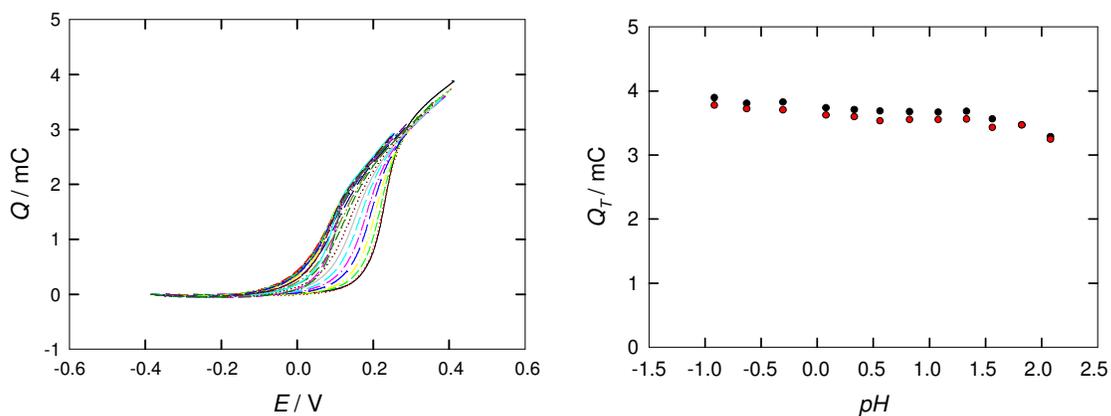


Figura 6.6. (a) Carga anódica en función del potencial para los voltamperogramas de la Figura 6.5. (b) Carga integrada anódica (•) y catódica (•) en función del pH .

La carga integrada se mantiene constante tanto para el barrido anódico como para el catódico a todos los pH s.

La Figura 6.7 muestra los perfiles voltamperométricos de una película de Pani en soluciones de $HClO_4 + NaClO_4$ de $\mu = 4$ M a distintos pH s. El comportamiento general es similar al de los otros aniones. Las cargas voltamperométricas se mantienen constantes con el pH como se puede ver en la Figura 6.8.

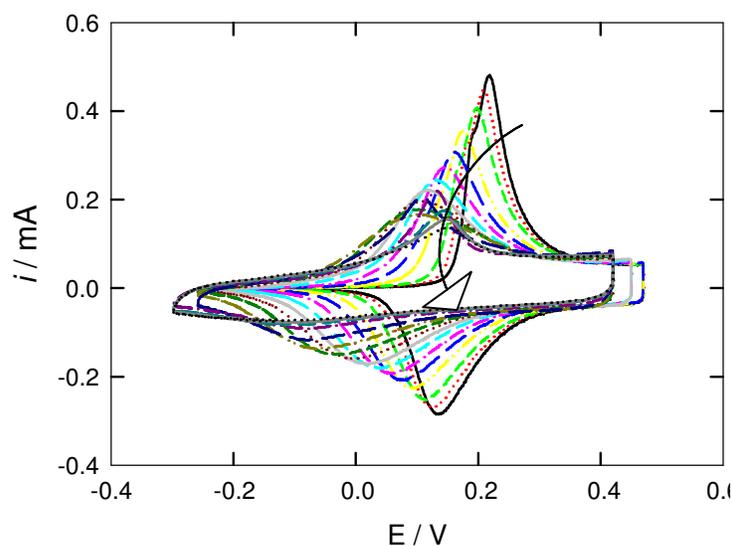


Figura 6.7. Voltamperogramas estacionarios de Pani en $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ de fuerza iónica 4M a distintos pH s. (---) $pH = -1,15$, (.....) $-0,75$, (- - - -) $-0,37$, (- · - · -) $0,07$, (— — —) $0,44$, (- · - · -) $0,81$, (- - -) $1,19$, (---) $1,52$, (.....) $1,84$, (-----) $2,19$, (- · - · -) $2,51$, (— — —) $2,85$, (- · - · -) $3,18$, (- - -) $3,50$, (---) $3,86$, (.....) $4,20$. $q_T = 24 \text{ mCcm}^{-2}$, $v = 0,01 \text{ Vs}^{-1}$.

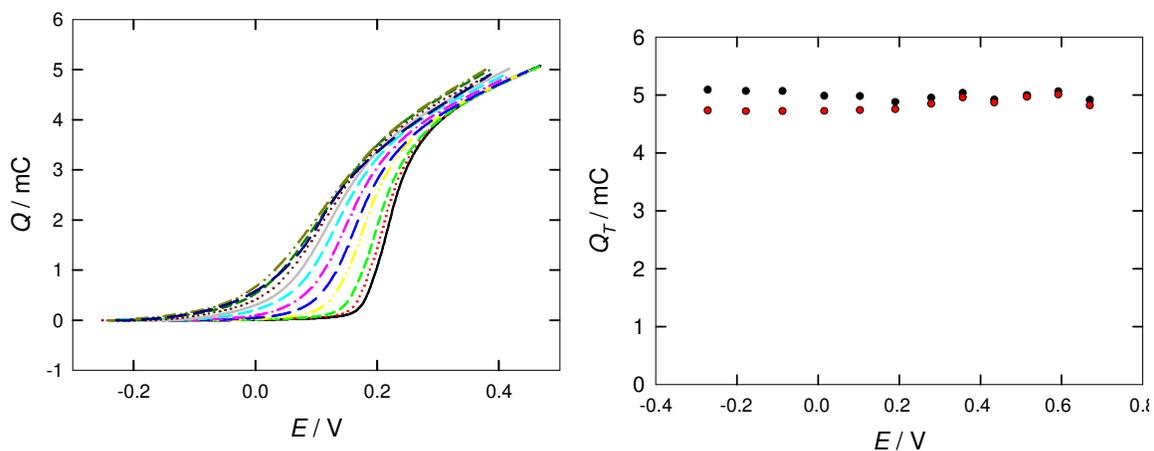


Figure 6.8. (a) Carga anódica en función del potencial para los voltamperogramas de la Figura 6.7 (b) Carga integrada anódica (●) y catódica (●) en función del pH .

Los valores de los potenciales de pico en función del pH para los distintos medios se comparan en la Figura 6.9.

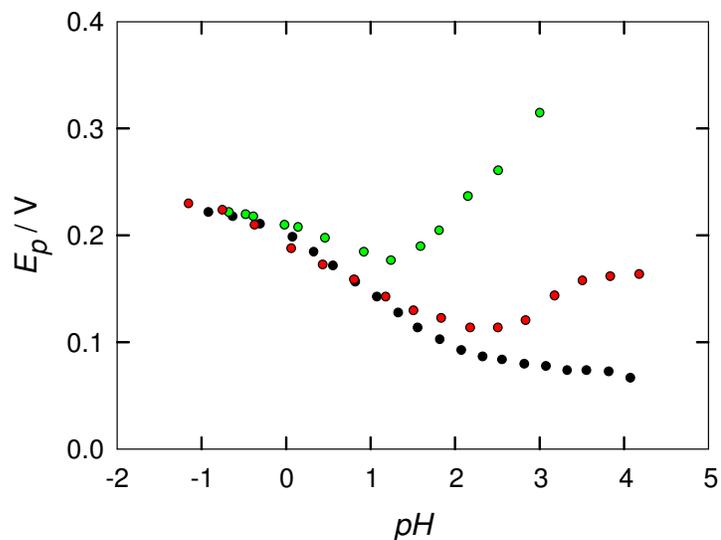


Figura 6.9. Potencial de pico en función del pH en soluciones de fuerza iónica constante. (•) H₂SO₄, (•) HCl, (•) HClO₄

6.4. Estudio espectroelectroquímico de películas de Pani depositadas sobre ITO

Se realizaron medidas espectroelectroquímicas de películas de Pani depositadas sobre electrodos de ITO en soluciones de H₂SO₄ y HCl de fuerza iónica constante y distintos pH s. Las mismas se realizaron aplicando potencial y midiendo la absorbancia a una longitud de onda fija como se explica en la sección 2.6 del Capítulo 2. Las longitudes de onda seleccionadas fueron 320, 400 y 750 nm.

En la Figura 6.10 se muestran los voltamperogramas registrados durante el experimento en H₂SO₄ (Figura 6.10a) y los voltabsorciogramas que surgen de derivar la absorbancia registrada durante el barrido respecto del potencial aplicado (figuras 6.10 b, c y d). Estos experimentos fueron realizados en soluciones de distinto pH de fuerza iónica 3,7M en el intervalo $-0,6 < pH < 3,2$.

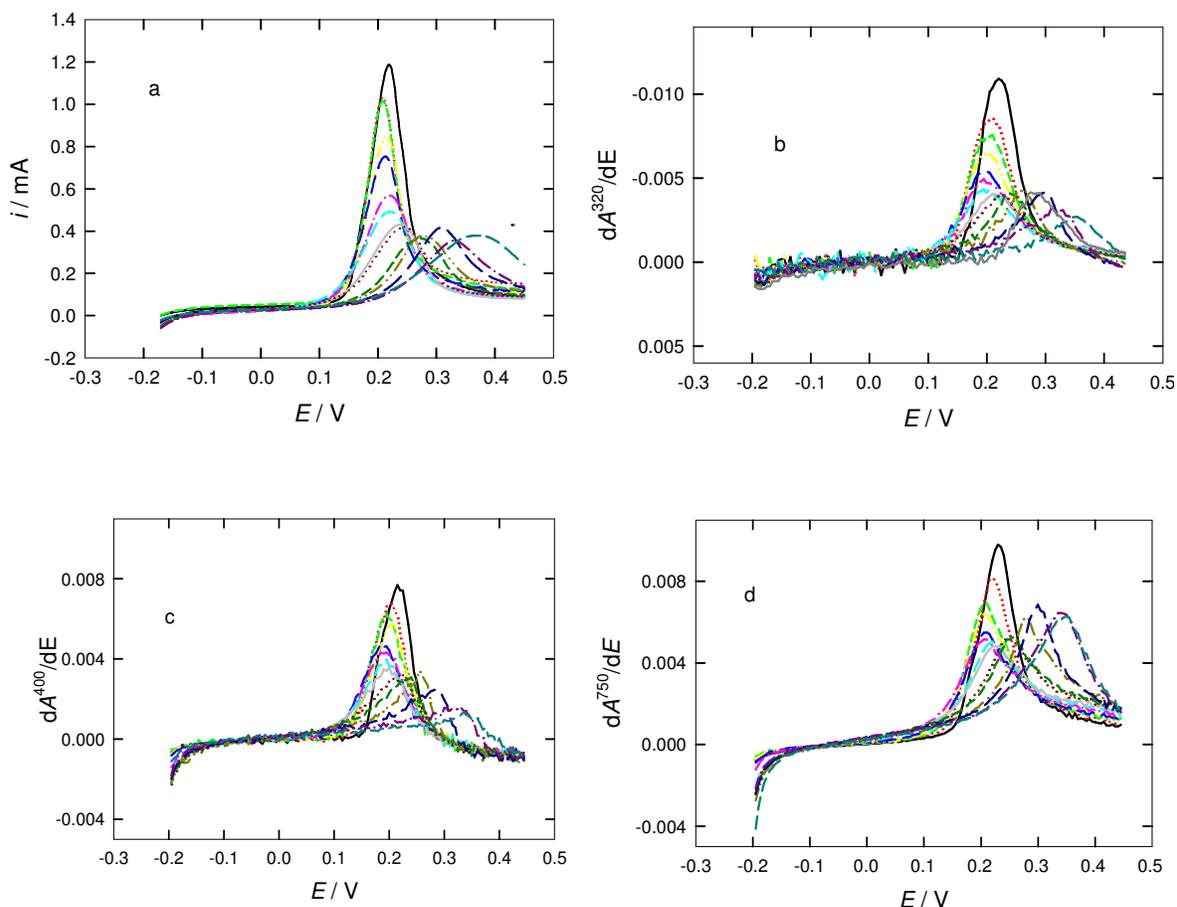


Figura 6.10. (a) Voltamperogramas y voltabsorciogramas a (b) 320, (c) 400 y (d) 750 nm para una película de Pani en soluciones de H_2SO_4 de distinto pH . (---) $pH = -0,67$, (.....) $-0,62$, (- - - -) $-0,38$, (- - - -) $-0,01$, (— — —) $0,15$, (- · - · -) $0,47$, (- - - -) $0,93$, (---) $1,25$, (.....) $1,60$, (- - - -) $1,82$, (- - - -) $2,16$, (— — —) $2,52$ (- · - · -) $3,01$.

Es evidente que los perfiles voltamperométricos y voltabsorciométricos son muy similares. El potencial de pico se corre de la misma manera con el aumento del pH en ambos tipos de medidas y la forma de los perfiles voltamperométricos se asemeja a la de los voltabsorciogramas para cada solución. Las diferencias que se observan en la zona de corrientes capacitivas ya fueron explicados en el capítulo anterior y no afectan cualitativamente el tipo de dependencia que tienen los parámetros de pico con el pH . Sin embargo, estos valores deben ser corregidos

apropiadamente cuando son utilizados de forma cuantitativa en las ecuaciones dadas en la sección 6.2.

En la Figura 6.11 se muestran los perfiles voltabsorciométricos a 320 nm en HCl, los cuales resultan ser muy similares a los voltamperométricos (Figura 6.5).

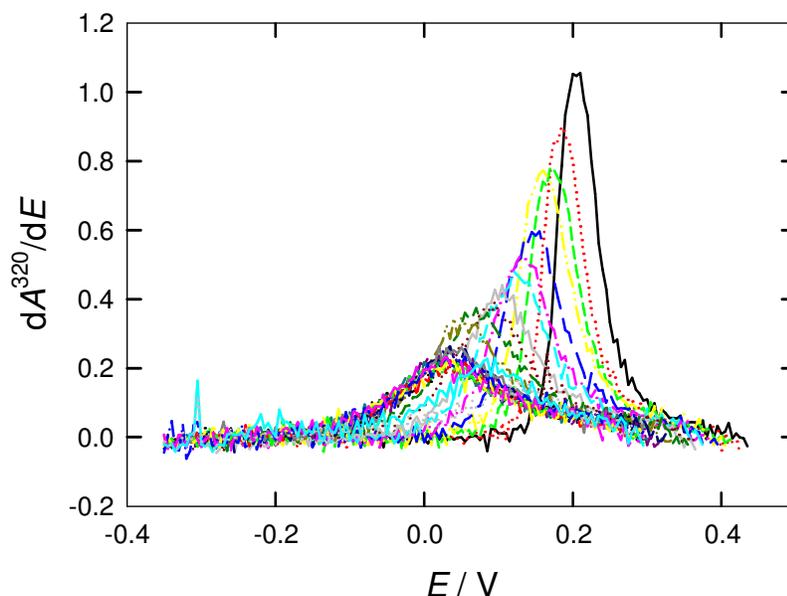


Figura 6.11. Voltabsorciogramas a 320 nm para una película de Pani en soluciones de HCl de distinto pH . (---)-0,91, (.....) -0,62, (- - - -) -0,30, (- . - . -) 0,08, (— — —) 0,33, (- . - . -) 0,56, (- - - -) 1,08, (---) 1,33, (.....) 1,56, (- - - -), 1,83, (- . - . -) 2,08, (— — —) 2,56, (- . - . -) 2,83, (- - - -) 3,08, (---) 3,33. $q_T = 24 \text{ mCcm}^{-2}$, $\nu = 0.01 \text{ Vs}^{-1}$.

6.5. Análisis de los parámetros electroquímicos en función del pH

Los cambios observados en los perfiles voltamperométricos a medida que aumenta el pH de la solución pueden ser explicados de forma muy sencilla a partir de las ecuaciones propuestas en la sección 6.2, que tienen en cuenta la dependencia del potencial rédox y la corriente faradaica con las interacciones entre los sitios cargados del polímero.

6.5.1. Análisis del potencial de pico en función del pH

Como se mostró en la Figura 6.9, para todos los electrolitos estudiados, el potencial de pico disminuye con el pH en el intervalo $-1 < pH < 1$. Este comportamiento puede ser explicado a partir de la ecuación dada para la relación entre el potencial y el pH cuando $x_{Ox} = 0,5$. Reemplazando esta condición y la expresión para el potencial formal en la ecuación (6.10) se obtiene:

$$E_p = - \left[\frac{RT}{\nu F} \ln \frac{p_{Ox}}{p_R} + \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{(1-\theta_R)}{(1-\theta_{Ox})} + \frac{cN_{av}}{2F} (2\varepsilon_{RR} - \varepsilon_{OO} - \varepsilon_{OR}) \right] - 2.303(1+\theta_R - \theta_{Ox}) \frac{RT}{F} pH \quad (6.19)$$

A pH s muy ácidos, tanto los grupos amino como los imino se encuentran protonados y $\theta_R = \theta_{Ox} = 1$. En este caso, el término de enlace se anula. Además, considerando interacciones de tipo coulombicas entre los centros rédox, el tercer término dentro del corchete tiende a cero (véase la sección 6.5.2.1) y la expresión para el potencial de pico se simplifica a:

$$E_p = - \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{Ox}}{p_R} - 2.303 \frac{RT}{F} pH \quad (6.20)$$

La dependencia directa con el pH , que se puede apreciar en el último término de la ecuación anterior, genera una disminución en el potencial de 59mV (a 25°C) por cada unidad de aumento de pH .

A pH s más altos, cuando los sitios amino empiezan a desprotonarse, el término $-\frac{RT}{F} \ln \frac{(1-\theta_R)}{(1-\theta_{Ox})}$ adquiere importancia y el potencial de pico aumenta con el pH . Esto se debe a que para oxidar un amino a imino hay que, además, protonarlo; este proceso requiere mayor energía, por lo que el potencial se desplaza en sentido positivo.

6.5.2. Análisis de la corriente en función del *pH* para los distintos aniones.

La forma de los perfiles voltamperométricos dependen mucho del *pH*. A medida que éste aumenta, las corrientes de pico disminuyen y los voltamperogramas se ensanchan. Sin embargo, la carga se mantiene constante. Esto se observa para todos los electrolitos estudiados y puede ser explicado de forma simple considerando las interacciones entre los centros rédox. Como se mostró en la ecuación (6.18), la corriente de pico es una función del parámetro de interacción: conforme $\Delta\epsilon_m$ aumenta, $i_{p,f}$ disminuye y el voltamperograma se ensancha. Esta relación puede demostrarse encontrando las dependencias de $i_{p,f}$ y $\Delta\epsilon_m$ con el *pH*.

6.5.2.1. Dependencia del parámetro de interacción, $\Delta\epsilon_m$, con el *pH*

Las interacciones consideradas en este modelo son de tipo coulómbicas, por lo que estarán presentes en la medida que los grupos amino e imino se encuentren protonados. Dentro del modelo termodinámico-estadístico considerado en esta tesis (véase el Anexo 2) la energía de interacción promedio entre un par de sitios *ij* puede calcularse empleando el modelo de Debye-Hückel, como

$$\epsilon_{ij}^{coul}(r > a_{ij}) = C_{ij} z_i z_j \quad (6.21)$$

donde z_i es la carga promedio de los centros *i* y está dada por el grado de protonación de dichos centros, es decir,

$$z_{Ox} = \theta_{N,Ox}$$

y

$$z_R = \theta_R$$

C_{ij} es una constante que depende de la fuerza iónica, la constante dieléctrica del medio, los radios efectivos de los sitios rédox y la distancia entre los mismos.

Asumiendo que la separación entre centros reducidos y oxidados es la misma, y que los radios efectivos son similares, resulta que $C_{OO} = C_{RR} = C_{OR} = C$. Esto permite escribir el parámetro de interacción como

$$\Delta\epsilon_m = cN_{Av}(\epsilon_{OO} + \epsilon_{RR} - 2\epsilon_{OR}) = cN_{Av}C(\theta_{Ox}^2 + \theta_R^2 - 2\theta_{Ox}\theta_R) \quad (6.22)$$

El parámetro de interacción representa entonces una medida de la diferencia de protonación de los sitios amino e imino presentes en el polímero.

El valor de $\Delta\epsilon_m$ para cada pH puede encontrarse a partir de la relación entre el potencial en función del grado de oxidación, que a pH constante puede escribirse como

$$E = E^\theta + \frac{\Delta\epsilon_m}{F}x_{Ox} - \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{1-x_{Ox}}{x_{Ox}}\right) \quad (6.23)$$

donde E^θ reúne todos los términos que no dependen del grado de oxidación.

En figura 6.12 se grafican los valores de $E + \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{1-x_{Ox}}{x_{Ox}}\right)$ en función de x_{Ox} para una película de Pani en HCl a distintos pHs , de cuya pendiente se obtienen los valores de $\frac{\Delta\epsilon_m}{F}$.

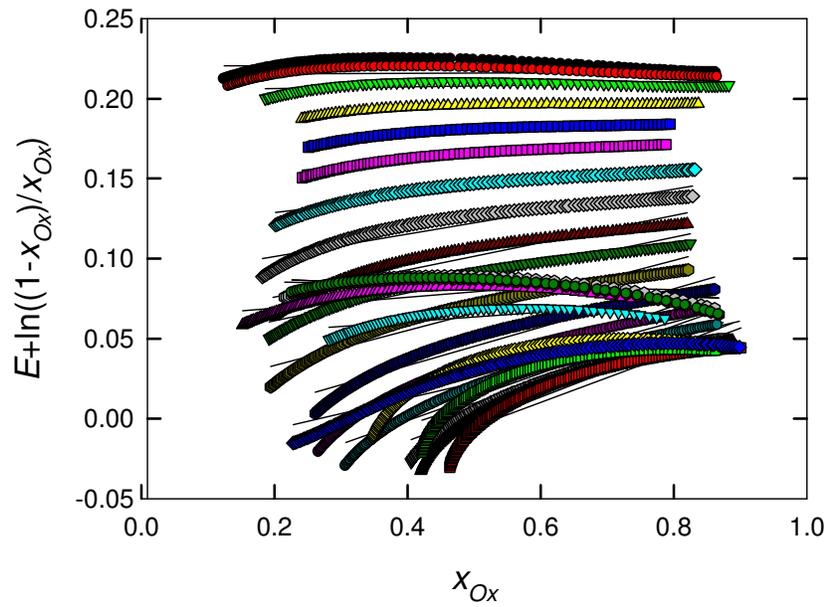


Figura 6.12. $E + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1-x_{Ox}}{x_{Ox}} \right)$ en soluciones de HCl de distinto pH calculados a partir de los datos voltamperométricos de la Figura 6.4.

El mismo gráfico se realizó para $HClO_4$ y H_2SO_4 y los valores de $\frac{\Delta \varepsilon_m}{F}$ obtenidos se comparan en la Figura 6.13.

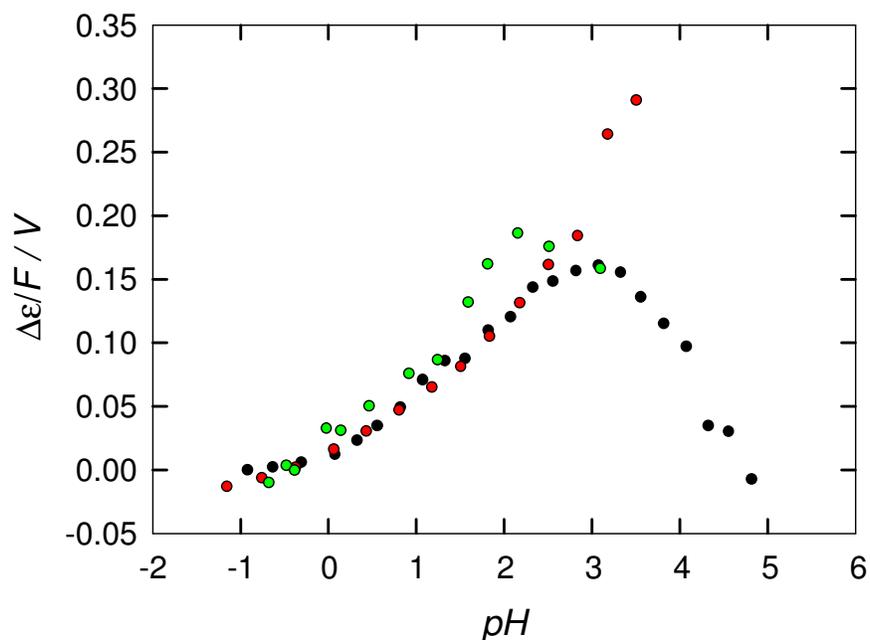


Figura 6.13. Parámetros de interacción en función del pH determinados en HCl (●), H₂SO₄ (●) y HClO₄ (●).

La dependencia de valores de $\Delta\epsilon_m$ con el pH que se observa en esta figura puede explicarse a partir de la ecuación (6.22), tomando como ejemplo el caso del HCl.

A pH s suficientemente ácidos ($pH < -1$) todos los grupos se encuentran protonados y por consiguiente la energía de interacción entre aminos e iminos es muy similar. En este caso, el parámetro de interacción tiende a cero. A medida que aumenta el pH , parte de los grupos amino se encuentran desprotonados; la diferencia entre θ_R y θ_{Ox} hace que el valor del parámetro de interacción aumente (intervalo de pH entre -1 y 2 aproximadamente). El valor será máximo para aquel pH en el que todos los sitios imino y ningún amino estén protonados.

Cuando se alcanza un valor de pH en que los grupos imino comienzan a desprotonarse ($pH > 3$), $\Delta\epsilon_m$ disminuye y llega nuevamente a un valor nulo cuando todos los grupos se encuentran en su forma no protonada.

6.5.2.2. Dependencia de la corriente de pico faradaica con el pH

Como se dijera anteriormente, la corriente faradaica no puede ser calculada, porque debería conocerse la carga faradaica total. Sin embargo, es posible calcular la variación del grado de oxidación respecto del potencial, que proporciona la forma del voltamperograma faradaico. Los resultados de estos cálculos se muestran en la Figura 6.13 para los tres electrolitos estudiados.

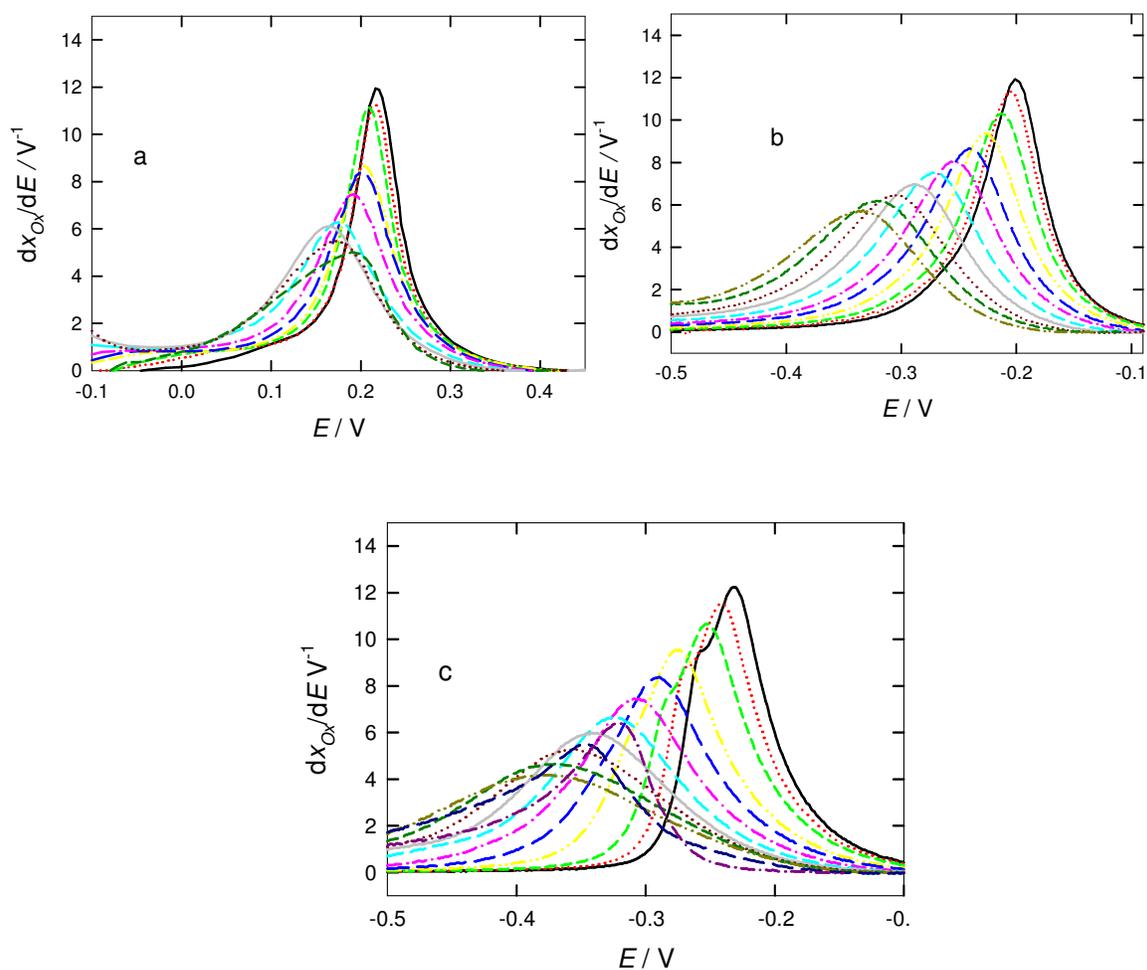


Figura 6.14. Valores de $\frac{dx_{ox}}{dE}$ calculados a partir de los voltamperogramas de las figuras (a) 6.3, (b) 6.5 y (c) 6.7 para el intervalo $-1 < pH < 2$.

La dependencia de la corriente de pico con el pH puede obtenerse a partir de los valores de las derivadas cuando $x_{Ox} = 0,5$, dado que:

$$i_{p,f} = vQ_f^0 \frac{\partial x_{Ox}}{\partial E}(x_{Ox} = 0,5) \quad (6.24)$$

En la Figura 6.15 se muestran los valores de $\frac{dx_{Ox}}{dE}(x_{Ox} = 0,5)$ en función del pH para los distintos electrolitos.

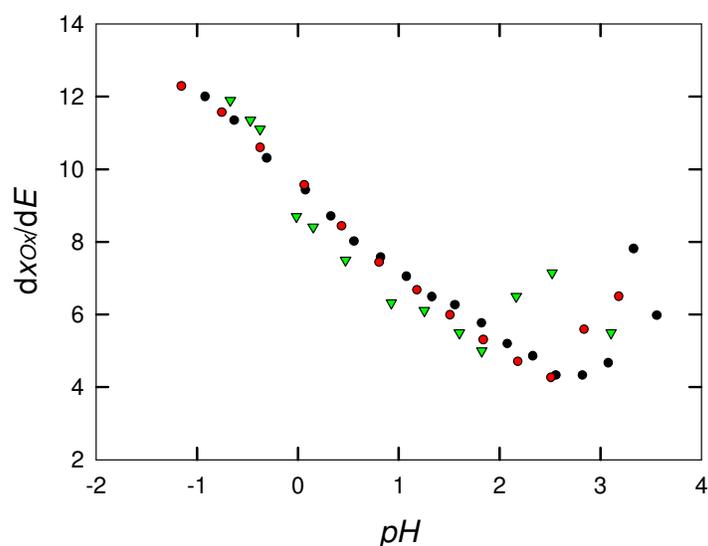


Figura 6.15. Valores de $\frac{dx_{Ox}}{dE}(x_{Ox} = 0,5)$ en función del pH determinados en HCl (•), H₂SO₄ (▼) y HClO₄ (•).

6.5.2.3. Relación entre la corriente faradaica y el parámetro de interacción

Reemplazando la ecuación (6.18) en la ecuación (6.24) se obtiene la relación

$$\frac{\partial x_{Ox}}{\partial E}(x_{Ox} = 0,5) = \frac{1}{4 \frac{RT}{F} + \frac{\Delta \epsilon_m}{F}} \quad (6.25)$$

Graficando $\frac{\partial x_{Ox}}{\partial E}$ vs $\frac{\Delta \epsilon_m}{F}$ se espera obtener una recta de pendiente igual a la unidad y ordenada $\frac{4RT}{F} = 0,10$. En la Figura 6.16 se muestran dichos gráficos para los distintos electrolitos.

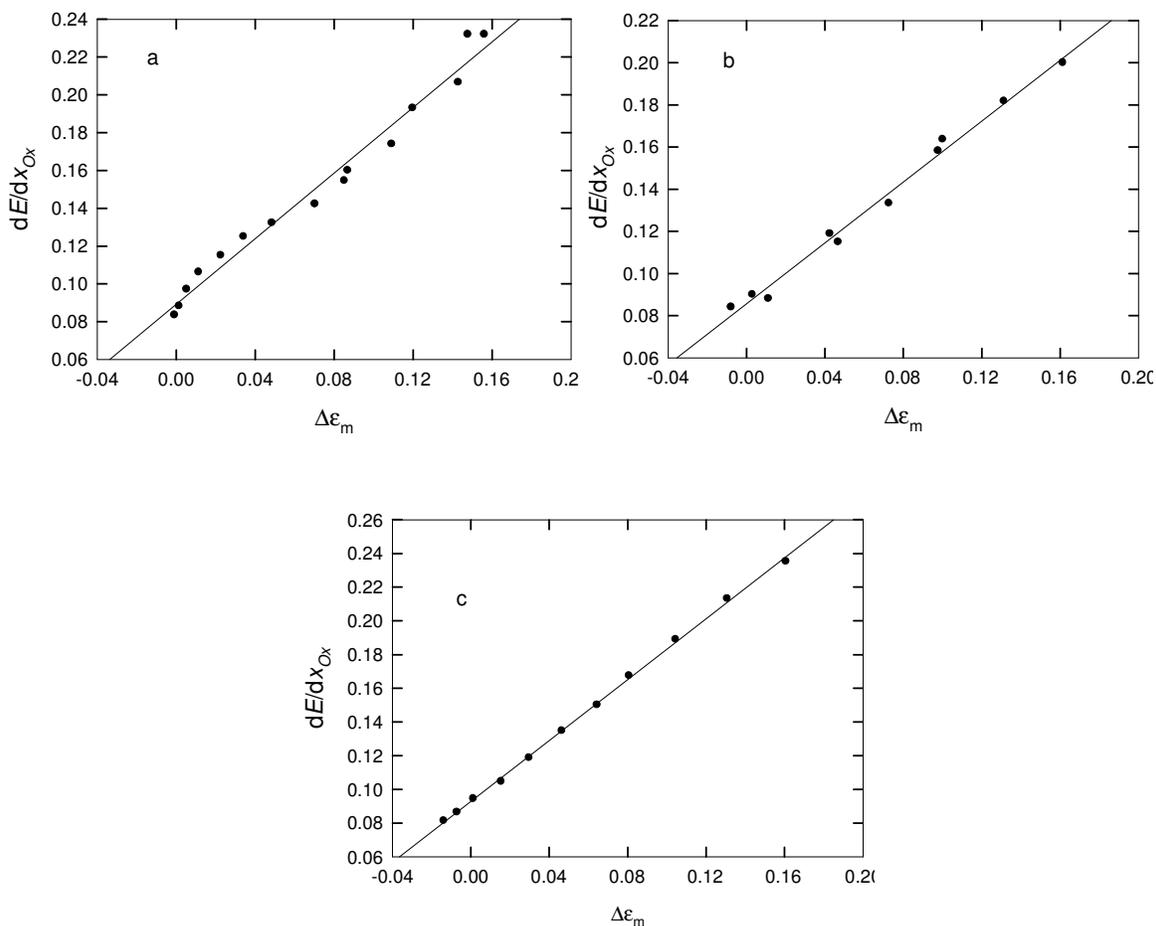


Figura 6.16. $\frac{dx_{Ox}}{dE}$ ($x_{Ox} = 0,5$) vs $\Delta \epsilon$ en función del pH , determinados en (a) HCl, (b) H_2SO_4 y (c) $HClO_4$.

Los valores de las ordenadas y las pendientes son un poco menores de lo esperado pero no se alejan mucho del valor predicho (Tabla 6.1).

Tabla 6.1. Pendiente y ordenada del ajuste de la ecuación (6.25) con los datos experimentales obtenidos para HClO₄, HCl y H₂SO₄.

	pendiente	ordenada
HClO ₄	0,9	0,093
HCl	0,87	0,089
H ₂ SO ₄	0,72	0,086

6.6. Determinación de las constantes macroscópicas de protonación a partir del parámetro de interacción

El grado de protonación promedio de los grupos amino puede escribirse como

$$\theta_R = \frac{a_{H^+}}{K_R + a_{H^+}} \quad (6.26)$$

Y una expresión análoga se obtiene para los grupos imino

$$\theta_{Ox} = \frac{a_{H^+}}{K_{Ox} + a_{H^+}} \quad (6.27)$$

donde por simplicidad se consideró un modelo de enlace tipo Langmuir.

Reemplazando estas expresiones en la ecuación (6.22) resulta:

$$\Delta \varepsilon_m = cN_{av}C \left[\left(\frac{a_{H^+}}{K_{Ox} + a_{H^+}} \right)^2 + \left(\frac{a_{H^+}}{K_R + a_{H^+}} \right)^2 - 2 \left(\frac{a_{H^+}}{K_{Ox} + a_{H^+}} \right) \left(\frac{a_{H^+}}{K_R + a_{H^+}} \right) \right] \quad (6.28)$$

A partir de esta ecuación es posible ajustar los datos experimentales de $\Delta \varepsilon_m$ para obtener las constantes de disociación ácida. Las curvas de ajuste se pueden observar en las figuras 6.17 y 6.18 para HCl y H₂SO₄ respectivamente y los parámetros de ajuste se muestran en la Tabla 6.2. Los valores obtenidos se encuentran dentro del intervalo de pK reportados por otros autores y no difieren mucho entre uno y otro electrolito.

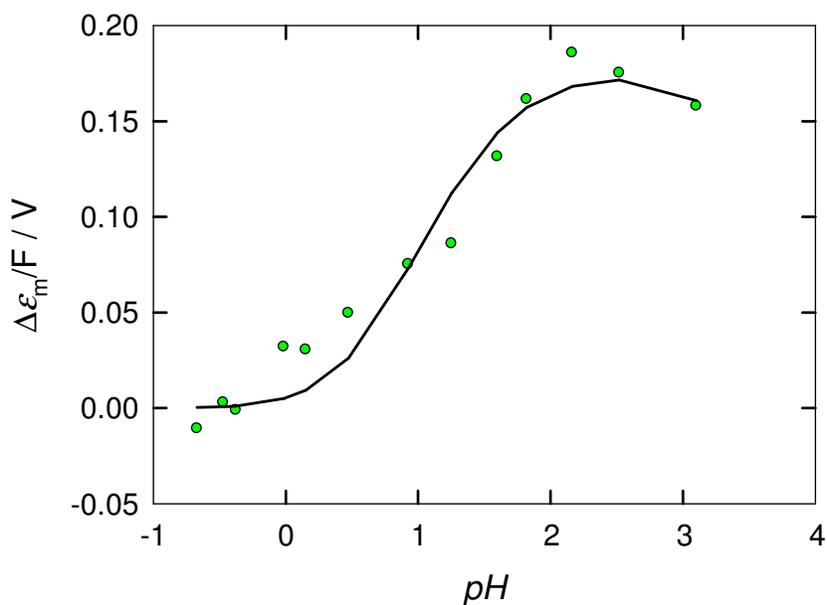


Figura 6.18. (●) $\Delta \varepsilon_m$ en función del pH en H₂SO₄. (-) ajuste realizado con la ecuación (6.28).

Tabla 6.2. Valores de pK_R y pK_{Ox} obtenidos con los ajustes de los valores de $\Delta\varepsilon_m$ en función del pH en HCl y H₂SO₄.

	pK_R	pK_{Ox}	$cN_{av}C$
HCl	0,889	4,4907	0,1596
H ₂ SO ₄	0,6873	4,318	0,1823

6.7. Conclusiones

Existe una marcada influencia del pH en las propiedades fisicoquímicas de los PEAs, y en particular en polianilina, que no tiene que ver exclusivamente con la participación directa de los protones en la reacción electroquímica. La misma puede ser evidenciada analizando distintos aspectos de las respuestas voltamperométricas.

En primer lugar, el potencial rédox es mayor del que supone la reacción electroquímica debido al enlace de protones en la macromolécula y a las interacciones entre los sitios que el mismo genera. En segundo lugar, la forma del voltamperograma depende del pH como consecuencia de la presencia de interacciones entre los centros rédox; a medida que aumenta la diferencia en el grado de protonación de los sitios amino e imino, los voltamperogramas se ensanchan y la corriente de pico disminuye.

La tendencia general del potencial de pico y la forma de los voltamperogramas con el pH es similar en los distintos medios estudiados (HCl, H₂SO₄ y HClO₄). Para $pH < 2$, los voltamperogramas se ensanchan y la corriente disminuye con el aumento del pH en todos los medios, como consecuencia del aumento del parámetro de interacción. A valores de pH mayores a 2, se observan diferencias para los tres aniones. De todos los medios estudiados, cabe destacar el caso del HCl, en el que es posible observar cómo a medida que aumenta el pH , para valores mayores a $pH=3$, el

ancho de los voltamperogramas disminuye nuevamente y la corriente de pico aumenta, como consecuencia de la disminución en el parámetro de interacción a medida que se desprotonan los grupos imino. Es decir, que si bien el modelo permite ajustar los datos obtenidos experimentalmente en todos los medios estudiados, el HCl es el único electrolito en el que la reversibilidad electroquímica de la reacción hasta pHs cercanos a 5, permite contrastar de una forma más completa el comportamiento predicho por el modelo propuesto.

Por último, el ajuste de los parámetros voltamperométricos al modelo mencionado permitió la determinación de las constantes macroscópicas de disociación ácida de la polianilina semioxidada y reducida en medios de HCl y H₂SO₄ así como la obtención de los parámetros de interacción. Los resultados voltabsorciométricos (apropiadamente corregidos, según se explicó en el Capítulo 5) también fueron empleados en el cálculo de las constantes ácidas y de los parámetros de interacción, obteniéndose resultados coincidentes con los obtenidos por voltamperometría. Cabe aclarar que otros resultados espectroelectroquímicos ya habían sido utilizados en un trabajo previo con esta finalidad¹², pero sin efectuar las correcciones requeridas.

Referencias

- (1) Lindfors, T.; Ervelä, S.; Ivaska, A. *J. Electroanal. Chem.* 2003, *560* (1), 69–78.
- (2) Grummt, U. W.; Pron, A.; Zagorska, M.; Lefrant, S. *Analytica Chimica Acta.* 1997, 253–259.
- (3) Kaempgen, M.; Roth, S. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2006, 72–76.
- (4) Karyakin, A. A.; Vuki, M.; Lukachova, L. V.; Karyakina, E. E.; Orlov, A. V.; Karpachova, G. P.; Wang, J. *Analytical Chemistry.* 1999, 2534–2540.
- (5) Nelson, D.; Cox, M. 2009.
- (6) Cui, G.; Seo, J.; Jin, S.; Nam, H. 1998, 1855–1859.
- (7) Marmisollé, W. A.; Inés Florit, M.; Posadas, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, *12* (27), 7536–7544.
- (8) Posadas, D.; Florit, M. I. *J. Phys. Chem. B* 2004, *108*, 15470–15476.
- (9) Marmisollé, W. A.; Florit, M. I.; Posadas, D. *J. Electroanal. Chem.* 2013, *707*, 43–51.
- (10) Marmisollé, W. A.; Florit, M. I.; Posadas, D. *J. Electroanal. Chem.* 2014, *734*, 10–17.
- (11) Scotto, J.; Florit, M. I.; Posadas, D. *J. Electroanal. Chem.* 2016, *774*, 42–50.
- (12) Marmisollé, W. a. Tesis Doctoral: Estudio de la Propiedades Físicoquímicas de Macromoléculas Sintéticas Electroactivas. Polianilina y Derivados, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 2011.

Capítulo 7

Equilibrios de membrana en
polímeros electroquímicamente
activos

Capítulo 7. Equilibrios de membrana en polímeros electroquímicamente activos

7.1. Equilibrios de membrana en polímeros en contacto con soluciones acuosas	193
7.2. Influencia de los equilibrios de membrana en el potencial de electrodo ...	195
7.2.1. Diferencia de potencial en la interfase metal/polímero	196
7.2.2. Diferencia de potencial en la interface polímero/solución.....	198
7.2.2.1. Determinación de E_D cuando $\pi=0$	200
7.3. El modelo de Flory-Huggins para el equilibrio osmótico en polielectrolitos.	202
7.4. Equilibrios de membrana en la Pani	204
7.4.1. Equilibrio iónico.....	205
7.4.1.1. Estimación del número de sitios fijos totales	205
7.4.1.2. Determinación de la concentración de cargas fijas.....	206
7.4.1.3. Estimación de E_D cuando $\pi=0$	208
7.4.2. Equilibrio osmótico. Modelo de Flory-Huggins para la polianilina	209
7.4.2.1. Estimación de π	211
7.5. Estudio voltamperométrico del equilibrio Donnan en la Pani	213
7.5.1. Análisis de los parámetros voltamperométricos y de su relación con E_D	218
7.6. Conclusiones	223
Referencias	225

7.1. Equilibrios de membrana en polímeros en contacto con soluciones acuosas

Los equilibrios de membrana son de gran importancia en el campo de la química, la bioquímica y la biología. Muchas de las macromoléculas que intervienen en procesos celulares y metabólicos son polielectrolitos¹. Por ejemplo, las proteínas que forman parte de las membranas biológicas poseen grupos ácido-base débiles. A pH fisiológico, los grupos ácidos de las proteínas se encuentran ionizados, generando cargas negativas en la macromolécula que dan lugar a un equilibrio Donnan. Como éste, pueden encontrarse numerosos ejemplos en la literatura, en los que la permeabilidad de las membranas a los iones en solución se ve afectada por el pH^{2-5} . En general, cualquier macromolécula polielectrolítica, ya sea de origen biológico o sintético, en contacto con una solución acuosa debe presentar un efecto de este tipo.

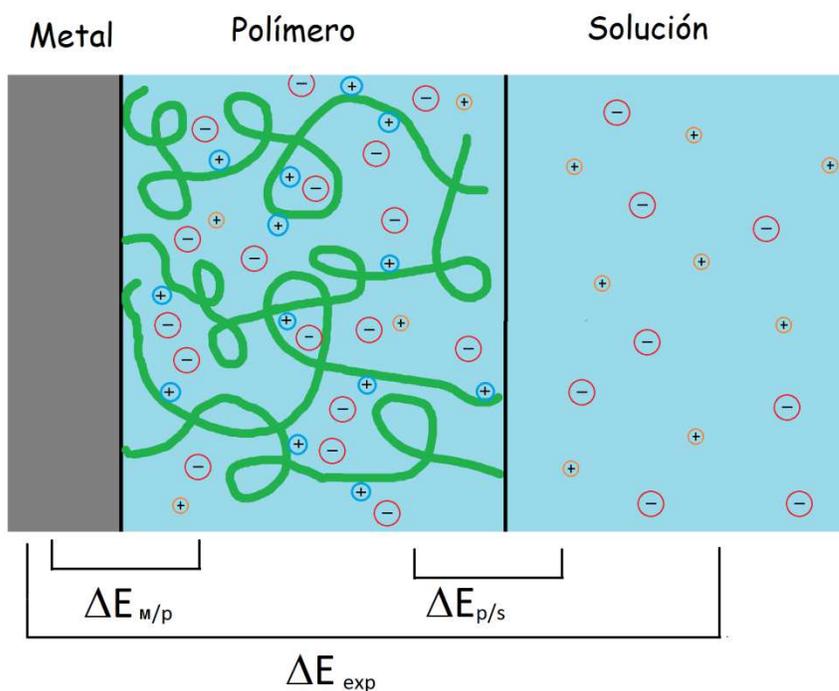


Figura 7.1. Representación de un electrodo modificado con polianilina sumergido en una solución.

En los capítulos anteriores se estudiaron distintas propiedades de los polímeros conductores. En particular, se estudió el caso de polielectrolitos capaces de

oxidarse y reducirse reversiblemente e interactuar con los protones del medio a través de fenómenos de enlace. Sin embargo, en los modelos propuestos para la interpretación de los parámetros electroquímicos no se mencionan los equilibrios de membrana que se establecen al poner en contacto el polímero con una solución acuosa. Esto se debe a que, en las condiciones de elevada fuerza iónica en las que se realizaron los experimentos, la contribución de estos efectos es muy pequeña.

Al introducir una película de polímero en una solución ingresan a la misma moléculas de solvente. Como consecuencia, se genera un equilibrio osmótico entre la fase polimérica y la solución externa. El ingreso de solvente provoca el hinchamiento del polímero generando una tensión sobre el mismo, que depende tanto del tipo de macromolécula, es decir de la naturaleza de los monómeros que la conforman, como de la composición de la solución externa⁶. El grado de hinchamiento del polímero está dado por un compromiso entre la tendencia de las moléculas de solvente a mezclarse con el polímero y la tensión mecánica que se genera sobre el mismo, oponiéndose a este proceso.

Por otro lado, al tratarse de un polielectrolito, los sitios cargados dentro del polímero generan la entrada de contraiones para mantener la electroneutralidad (Figura 7.1), por lo que se establece una diferencia de potencial Donnan en la interfase polímero/solución externa. El potencial Donnan, E_D , puede definirse como una diferencia de potencial de Galvani que se desarrolla entre dos fases debido a la presencia de especies o grupos cargados a un lado de una membrana impermeable a las mismas^{1,6-9,11-13}. En los polímeros, los grupos cargados pueden o bien ser parte de la estructura del polímero, o bien ser generadas por especies que se enlazan a través de alguna reacción química. Un ejemplo del primer caso es el Os-bipiridilo-polivinilpiridina, en el que la diferencia de potencial con el medio externo se genera por la presencia de sitios cargados de Os(II) y Os (III) en el polímero. Dentro del segundo tipo mencionado, se pueden incluir a todas las macromoléculas que poseen sitios ácido- base. En ellas, el enlace de protones genera cargas fijas en la macromolécula, por lo que el potencial Donnan depende del *pH* del medio externo. En particular, en la Pani, existen dos tipos de sitios básicos débiles (amino e imino) que

pueden enlazar protones y que están vinculados a través de una reacción de oxidoreducción. Por lo tanto, en este caso, E_D depende tanto del grado de protonación del polímero como de su estado de oxidación.

El potencial Donnan se encuentra presente en la mayoría de los electrodos modificados. Sin embargo su presencia no es tomada en cuenta en muchos sistemas electroquímicos de este tipo. Esto puede derivar en determinaciones erróneas de las magnitudes fisicoquímicas de las macromoléculas, a menos que se trabaje en condiciones experimentales en las que el mismo sea despreciable, como sucede en sistemas donde la concentración de electrolito soporte es comparable con la de sitios fijos dentro del polímero. En cambio, en ausencia de una fuerza iónica elevada en la solución, el equilibrio Donnan puede tener importantes consecuencias en las propiedades de la macromolécula. La determinación de E_D en algunos sistemas puede ser compleja debido a que la cantidad de sitios fijos en una macromolécula puede depender de varios factores (pH , concentración salina, etc.).

El equilibrio de membrana está comprendido entonces por dos tipos de equilibrios: un equilibrio iónico, caracterizado por E_D , y un equilibrio osmótico, caracterizado por la presión osmótica, π . En este capítulo, se muestra que existe una dependencia entre estos equilibrios^{1,7,8} y se analiza la influencia de los mismos en el potencial de un electrodo modificado con un polielectrolito.

7.2. Influencia de los equilibrios de membrana en el potencial de electrodo

En esta tesis se estudia la respuesta electroquímica de polímeros en contacto con electrodos metálicos. En estos experimentos, la magnitud susceptible de ser medida es la diferencia de potencial entre el electrodo base metálico y la solución externa al polímero. En ausencia de E_D , esta diferencia de potencial puede relacionarse directamente con la reacción de transferencia de carga y demás procesos que ocurren en el electrodo. Sin embargo, cuando se establece un equilibrio Donnan, el potencial medido experimentalmente tiene una contribución debida a la diferencia de potencial

que se genera entre la fase polimérica y la solución externa. Esto se encuentra esquematizado en la Figura 7.1, en la que se representa al sistema como un metal base (M) sobre el cual se deposita el polímero, que al ser introducido en la solución, forma un gel o fase interna (i) en equilibrio con la solución o fase externa (e).

Dado que el sistema se encuentra en equilibrio, la caída de potencial a través de la película es cero (el potencial dentro de la fase polimérica es constante). La diferencia de potencial medida experimentalmente, E_{exp} (entre el metal sobre el que se deposita la película y electrodo de referencia ubicado en la solución) está compuesta por dos contribuciones: la diferencia de potencial en la interfase metal/polímero, $E_{M/p}$, (la cual depende de E_D) y la diferencia de potencial en la interfase polímero/solución, $E_{p/s}$, (que es igual a E_D)¹². Esta relación puede escribirse de la forma:

$$E_{\text{exp}} = E_{M/p} + E_{p/s} \quad (7.1)$$

7.2.1. Diferencia de potencial en la interfase metal/polímero

Para evaluar la influencia de los equilibrios de membrana en el potencial de un electrodo, se toma el caso de una reacción rédox entre los sitios de un polímero en la que, además, participan protones. Es decir, que en la interface metal/polímero ocurre la reacción electroquímica:



Para esta reacción, la relación entre los potenciales electroquímicos de las sustancias intervinientes puede representarse como⁸:

$$\tilde{\mu}_R^i = \tilde{\mu}_{Ox}^i + n_e \tilde{\mu}_e^M + \nu_H \tilde{\mu}_H^i \quad (7.3)$$

donde $\tilde{\mu}_j^\alpha$ es el potencial electroquímico de la especie j en la fase α y su expresión es

$$\tilde{\mu}_j^\alpha = \mu_j^{\alpha,0} + RT \ln a_j^\alpha + P^\alpha \bar{V}_j + z_j F \varphi^\alpha \quad (7.4)$$

donde $\mu_j^{\alpha,0}$ es el potencial químico estándar y a_j^α la actividad de la especie j en la fase α ; P es la presión y φ el potencial de Galvani en la misma fase y \bar{V}_j y z_j son el volumen molar parcial y la carga de la especie j .

Escribiendo la ecuación (7.4) para cada especie e introduciendo estas expresiones en la ecuación (7.3) resulta

$$n_e F (\varphi^M - \varphi^j) = \mu_{Ox}^{i,0} - \mu_R^{i,0} + \mu_e^M + \mu_H^{i,0} + RT \ln \frac{\gamma_{Ox}^j}{\gamma_R^j} + RT \ln \frac{x_{Ox}}{1-x_{Ox}} - \nu_H RT pH + P^j (\bar{V}_{Ox} - \bar{V}_R). \quad (7.5)$$

Finalmente, agrupando los potenciales estándar, la diferencia de potencial $E_{M/p}$ queda:

$$E_{M/p} = E^0 + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{\gamma_{Ox}^\alpha}{\gamma_R^\alpha} + RT \ln \frac{x_{Ox}}{1-x_{Ox}} - \frac{\nu_H RT}{n_e F} pH + P^\alpha (\bar{V}_{Ox} - \bar{V}_R). \quad (7.6)$$

$$\text{donde } E^0 = \frac{\mu_{Ox}^{i,0} - \mu_R^{i,0} + \mu_e^M + \mu_H^{i,0}}{n_e F}$$

La ecuación (7.6) muestra la influencia de los equilibrios de membrana en la interfase metal/polímero. En primer lugar, los coeficientes de actividad dependen de la concentración electrolítica en el polímero y por lo tanto del potencial Donnan. En segundo lugar, como se demostrará más adelante, el pH de la solución interna del polímero difiere del de la solución externa en un factor que está directamente relacionado con E_D . Por último, el potencial se ve afectado por el último término de la ecuación (7.6), que se refiere al trabajo mecánico debido al cambio de volumen de las unidades monoméricas del polímero. En los casos en los que los volúmenes \bar{V}_{Ox} y \bar{V}_R son independientes del grado de oxidación (como se supone en el modelo termodinámico estadístico utilizado en el Capítulo 6), este término es constante durante la reacción y se obtiene:

$$E_{M/p} = E_{ap}^{0'} + RT \ln \frac{x_{Ox}}{1-x_{Ox}} - \frac{\nu_H RT}{n_e F} pH \quad (7.7)$$

donde los coeficientes de actividad y el término $P^\alpha(\bar{V}_{Ox} - \bar{V}_R)$ fueron incluidos en el potencial formal aparente.

7.2.2. Diferencia de potencial en la interface polímero/solución

El análisis del equilibrio de membrana en la interfase de un gel polielectrolítico y la solución externa es similar al que se realiza cuando se tienen dos soluciones electrolíticas separadas por una membrana impermeable a alguna especie cargada^{9,13}. En este caso, la presencia de sitios cargados de limitada movilidad en el polímero genera una diferencia de potencial entre la fase polimérica y la solución externa. Esta diferencia de potencial, conocida como potencial Donnan, ha sido profusamente estudiada¹⁰⁻¹². Sin embargo, para considerar correctamente su magnitud, es necesario tener en cuenta, además, el equilibrio del solvente entre las dos fases^{1,7,8}.

En general, el equilibrio de una especie j entre las dos fases puede representarse mediante la relación:

$$\tilde{\mu}_j^i = \tilde{\mu}_j^e \quad (7.8)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (7.8) y (7.4), puede escribirse para los cationes, c ,

$$P^i \bar{V}_c + \mu_c^{i,0} + z_c F \varphi^i + RT \ln a_c^i = P^e \bar{V}_c + \mu_c^{e,0} + z_c F \varphi^e + RT \ln a_c^e \quad (7.9)$$

Una expresión análoga se obtiene para los aniones, a ,

$$P^i \bar{V}_a + \mu_a^{i,0} - |z_a| F \varphi^i + RT \ln a_a^i = P^e \bar{V}_a + \mu_a^{e,0} - |z_a| F \varphi^e + RT \ln a_a^e \quad (7.10)$$

La relación entre la presión osmótica y el potencial Donnan puede obtenerse restando las ecuaciones (7.9) y (7.10), y asumiendo $|z_c| = |z_a| = 1$, se obtiene la relación:

$$\pi \bar{V}_c + FE_D = RT \ln\left(\frac{a_c^e}{a_c^i}\right) \quad (7.11)$$

donde $\pi = P^i - P^e$ y $E_D = \phi^i - \phi^e$. Una expresión similar puede escribirse para los aniones.

La expresión para la presión osmótica se obtiene realizando el mismo procedimiento anterior pero para el equilibrio de solvente, con la diferencia de que, al ser moléculas neutras, los términos $zF\phi$ de las ecuaciones (7.9) y (7.10) son nulos,

$$\pi \bar{V}_w = RT \ln\left(\frac{a_w^e}{a_w^i}\right). \quad (7.12)$$

Otra expresión para la presión osmótica en función de las actividades dentro y fuera del polímero se puede obtener sumando las ecuaciones (7.9) y (7.10):

$$\pi = \frac{RT}{(\bar{V}_a + \bar{V}_c)} \ln\left(\frac{a_a^e a_c^e}{a_a^i a_c^i}\right) \quad (7.13)$$

Eliminando π entre las ecuaciones (7.12) y (7.13), se obtiene la condición de equilibrio de la membrana:

$$a_a^e a_c^e = f_w a_a^i a_c^i \quad (7.14)$$

donde $f_w = \left[\frac{a_w^e}{a_w^i}\right]^Q$ y $Q = \frac{\bar{V}_a + \bar{V}_c}{\bar{V}_w}$.

El potencial Donnan puede obtenerse eliminando π entre las ecuaciones (7.9) y (7.10)

$$FE_d = \left(\frac{RT}{(\bar{V}_a + \bar{V}_c)}\right) \left[\bar{V}_a \ln\left(\frac{a_c^e}{a_c^i}\right) - \bar{V}_c \ln\left(\frac{a_a^e}{a_a^i}\right) \right] \quad (7.15)$$

Las ecuaciones dadas arriba muestran que los valores de E_D y π están acoplados, y permiten calcular sus valores si las actividades y los volúmenes molares de los aniones y cationes dentro del polímero son conocidos.

7.2.2.1. Determinación de E_D cuando $\pi=0$

Cuando π es nula o despreciable, la expresión del potencial Donnan se simplifica notoriamente. A continuación, se deduce esta expresión para el caso en el que las cargas fijas en el polímero son positivas.

Dentro del polímero la condición de electroneutralidad implica que,

$$C_c^i + C_F^i = C_a^i \quad (7.16)$$

donde C_F es la concentración de sitios fijos cargados.

En la solución, se cumple

$$C_c^e = C_a^e \quad (7.17)$$

A partir de la ecuación (7.11), cuando $\pi = 0$, se obtiene

$$FE_D(\pi=0) = +RT \ln\left(\frac{a_c^e}{a_c^i}\right) = -RT \ln\left(\frac{a_a^e}{a_a^i}\right) \quad (7.18)$$

Introduciendo en esta ecuación la condición de electroneutralidad y considerando coeficientes de actividad unitarios, se obtienen las concentraciones dentro del polímero para el caso de un electrolito 1:1.

$$C_c^i = -\frac{C_F}{2} + \left(\left(\frac{C_F}{2} \right)^2 + C_s^2 \right)^{1/2} \quad (7.19)$$

y

$$C_a^i = \frac{C_F}{2} + \left(\left(\frac{C_F}{2} \right)^2 + C_s^2 \right)^{1/2} \quad (7.20)$$

donde C_s es la concentración de sal en la solución externa. Reemplazando estos valores en la ecuación (7.18) se obtiene

$$E_D(\pi=0) = \frac{RT}{F} \ln \left[\left(1 + \left(\frac{C_F}{2C_s} \right)^2 \right)^{1/2} + \left(\frac{C_F}{2C_s} \right) \right] \quad (7.21)$$

A partir de la ecuación (7.18) puede encontrarse, además, la expresión para la actividad de protones adentro del polímero en función de la concentración de protones en la solución externa:

$$a_{H^+}^i = a_{H^+}^e \exp \left(- \frac{z_{H^+} E_D(\pi=0) F}{RT} \right) \quad (7.22)$$

y por lo tanto

$$(pH)_i = (pH)_e + E'_D(\pi=0) \quad (7.23)$$

donde $E'_D = \frac{z_{H^+} F E_D}{2.303 RT}$.

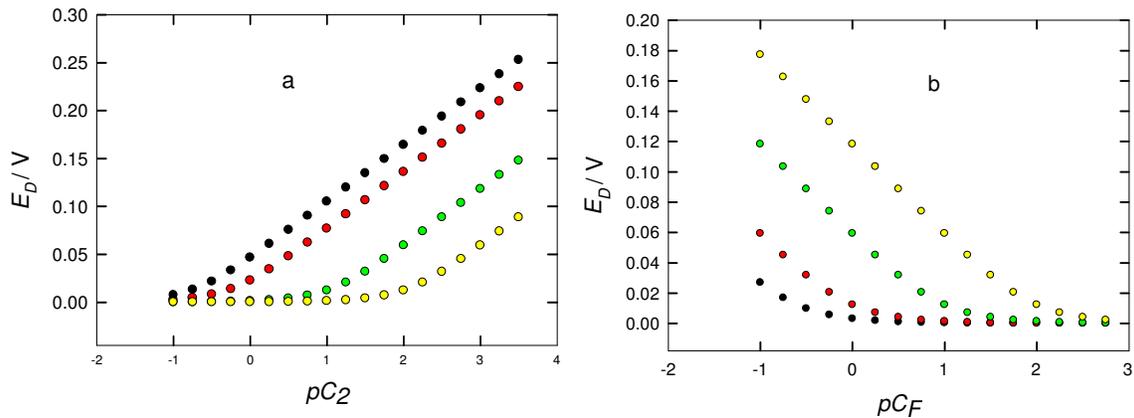


Figura 7.2.(a) E_D calculado según la ecuación (7.21) en función de pC_2 para distintos valores de C_F : (●) 0,01M, (●) 0,1M,(●) 2M, (●) 6M y (b) E_D en función pC_F para distintos valores de C_2 : (●) 0,01M, (●) 0,1M,(●) 1M, (●) 4M.

En la Figura 7.2a se observa que, para un valor fijo de C_F , el potencial Donnan disminuye a medida que aumenta la concentración de la solución externa, C_2 . Por otra parte, cuando se mantiene constante la concentración salina de la solución externa, E_D aumenta con la concentración de sitios fijos cargados dentro del polímero.

7.3. El modelo de Flory-Huggins para el equilibrio osmótico en polielectrolitos.

La presión osmótica en un polímero puede estimarse a partir del modelo de Flory-Huggins para geles. Este modelo considera a la fase polimérica como un retículo de M_0 nodos donde se distribuyen al azar moléculas de polímero y solvente (cada molécula ocupa un nodo), de una forma muy similar al tratamiento de Bragg -Williams que se utilizó para el enlace de protones en el Capítulo 6.

Para una red de polímero de volumen $V_0=L_0^3$ (siendo L_0 la longitud del retículo) compuesta por N cadenas, formadas cada una por M moléculas de monómero, la cantidad de nodos totales ocupados por el polímero es $n = NM$. Cuando el polímero se sumerge en la solución, una cantidad s de nodos son ocupados por moléculas de solvente modificando su volumen a un valor $V=L^3$. La cantidad de moléculas de solvente que ingresan al polímero depende de la interacción que tengan con la macromolécula, es decir, que la energía libre de mezcla ΔA_m para este proceso es una función de los parámetros de interacción entre el soluto y el solvente¹³:

$$\Delta A_m = kT \left(s \ln \varphi_s + \chi \varphi_p \varphi_s M_0 \right) \quad (7.24)$$

donde $\varphi_p = \frac{NM}{NM + s}$ y $\varphi_s = \frac{s}{NM + s}$ son las fracciones de volumen de polímero y solvente respectivamente. χ es el parámetro de interacción entre polímero y solvente y se define como

$$\chi = -\frac{cw}{2kT}$$

donde c es el número de vecinos de cada molécula y w es la energía requerida para formar un par solvente-monómero a partir de dos pares solvente-solvente y monómero-monómero.

Por otra parte, el aumento de volumen del polímero genera una tensión en la malla que contrarresta la tendencia del solvente a entrar al polímero. A partir del modelo reticular de Flory, puede obtenerse una expresión para la entropía de deformación de una malla cuando se aplica sobre la misma una tensión en dirección x ¹³:

$$\Delta A_d = -T\Delta S_d = \frac{NkT}{2} \left(\ln \phi_p + \alpha^2 + \frac{2}{\alpha\phi_p} - 3 \right) \quad (7.25)$$

donde α es el parámetro de deformación macroscópica en la dirección x , $\alpha = \frac{L_x}{L_o}$.

En el caso en que ninguna fuerza mecánica externa sea aplicada sobre el polímero, la deformación de la malla es isotrópica y resulta:

$$\alpha = \frac{L}{L_0} = \frac{V^{1/3}}{V_0^{1/3}} = \phi_p^{-1/3} \quad (7.26)$$

Reemplazando esta relación en la ecuación (7.25) se tiene:

$$\Delta A_d = \frac{NkT}{2} \left(\ln \phi_p + 3\phi_p^{-2/3} - 3 \right)$$

La variación de energía libre total que se produce al introducir una malla de polímero en un solvente, ΔA_s , está dada por la suma de la energía de mezcla del polímero con el solvente y la contribución entrópica relacionada con la deformación de la malla.

$$\Delta A_s = \Delta A_m + \Delta A_d \quad (7.27)$$

Reemplazando las expresiones encontradas para ΔA_m y ΔA_d se obtiene:

$$\Delta A_s = kT \left[s \ln \varphi_s + \chi \varphi_p \varphi_s M_0 + \frac{N}{2} (\ln \varphi_p + 3\varphi_p^{-2/3} - 3) \right] \quad (7.28)$$

Derivando la ecuación anterior respecto de s y teniendo en cuenta que en el equilibrio el potencial químico del solvente en el gel, μ_p , tiene que ser igual al de la solución, μ_s , se obtiene:

$$\frac{\partial \Delta A_s / kT}{\partial s} = \frac{\mu_p - \mu_s}{kT} = \ln(1 - \varphi_p) + \varphi_p + \chi \varphi_p^2 + \frac{1}{2M} (\varphi_p - 2\varphi_p^{1/3}) = 0 \quad (7.29)$$

Los primeros tres términos de la ecuación anterior dan la expresión para la presión osmótica

$$\pi = \ln(1 - \varphi_p) + \varphi_p + \chi \varphi_p^2 \quad (7.30)$$

y el último término, da la expresión para la presión de deformación de la malla para un hinchamiento isotrópico.

A partir de esta ecuación, es posible estimar la presión osmótica en un gel polielectrolítico si se conocen los parámetros de interacción soluto-solvente y la fracción de volumen del polímero.

7.4. Equilibrios de membrana en la Pani

En esta tesis se estudia, a través de técnicas electroquímicas, la dependencia del potencial rédox de la Pani con distintos procesos acoplados a la reacción. A la hora de analizar los resultados, es necesario tener en cuenta que el potencial medido experimentalmente tiene incluido el potencial Donnan. Este potencial depende de la cantidad de grupos cargados en la macromolécula así como de la fuerza iónica de la solución externa. En el caso de Pani, la cantidad de sitios fijos cargados depende de la cantidad de grupos amino e imino protonados por lo que E_D es una función del pH y del grado de oxidación del polímero.

Por otro lado, el equilibrio del solvente entre las fases genera un acoplamiento entre el potencial Donnan y la presión osmótica, por lo que el cálculo de E_D sobre la base del equilibrio iónico únicamente sería erróneo en una cantidad que depende del valor de π . Sólo si el trabajo osmótico es despreciable en comparación con el eléctrico, este tipo de tratamiento sería correcto. A continuación se analizan ambos equilibrios para el caso de polianilina y se hace una comparación entre trabajo osmótico y el eléctrico, a fin de establecer si alguno de ellos puede ser despreciado.

7.4.1. Equilibrio iónico

Durante la reacción de óxido-reducción de la Pani, los grupos amino son oxidados a imino con los consecuentes cambios en la cantidad de sitios fijos cargados y en E_D . Cuando el pH interno es lo suficientemente bajo, tanto la forma reducida como la oxidada se encuentran completamente protonadas. A valores de pH más altos (> 1.5), los grupos imino están completamente protonados, mientras que los aminos lo están sólo parcialmente. Además, para un valor de pH constante, el número de sitios fijos aumenta a medida que el polímero se oxida. En ausencia de una elevada cantidad de electrolito soporte, este hecho lleva a una variación en el potencial Donnan y un reajuste de las concentraciones internas para mantener la electroneutralidad dentro del polímero. Es un hecho experimental que durante los ciclos de oxidación y reducción Pani se produce la entrada y salida de iones desde y hacia polímero¹⁴⁻²⁰.

7.4.1.1. Estimación del número de sitios fijos totales

Para calcular E_D es necesario conocer la cantidad de sitios fijos cargados en los distintos medios. En primer lugar, debe determinarse la cantidad de sitios protonables que tiene el polímero, por lo que es necesario conocer la concentración de unidades monoméricas en el mismo. Un cálculo estimativo basado en la densidad de la Pani (1.4 gcm^{-3})²¹, da una concentración de 10 M para el polímero seco, por lo que será algo menor para el polímero en contacto con la solución.

La máxima cantidad de sitios protonados, C_{FT} , se tiene en soluciones muy ácidas, cuando el polímero se encuentra en su forma semioxidada. Menardo et al.²² determinaron que en HCl 1M, sólo el 14% de los aminos y el 32% de los iminos se encuentran protonados. Esto da un máximo de concentración de 1,6 M para los sitios reducidos protonables y de 0,75 M para los oxidados. En total, la concentración de sitios protonables es de aproximadamente 2,35 M. Se puede demostrar que en el intervalo $2 \text{ M} < C_{FT} < 6 \text{ M}$, E_D varía poco con el número de sitios fijos, por lo tanto esta aproximación es aceptable.

7.4.1.2. Determinación de la concentración de cargas fijas

La cantidad de sitios fijos cargados en el polímero está dada por las fracciones de grupos amino e imino que están protonados,

$$\theta_R = \frac{-NH_2^{-+}}{C_R^0} \quad (7.31)$$

y

$$\theta_{Ox} = \frac{=NH^{-+}}{C_{Ox}^0} \quad (7.32)$$

donde C_R^0 y C_{Ox}^0 son las concentraciones de sitios amino e imino protonables totales respectivamente. Los grados de protonación se definieron en el Capítulo 6 como

$$\theta_R = \frac{a_H}{K_R + a_H} \text{ y } \theta_{Ox} = \frac{a_H}{K_{Ox} + a_H}. \text{ En este punto es conveniente aclarar, que el valor de}$$

a_H en estas expresiones, corresponde a la actividad de los protones adentro de la película de polímero, a la que de aquí en adelante se referirá como a_H^i .

Los grados de protonación en función de la concentración de protones de la solución externa pueden obtenerse introduciendo el potencial Donnan en las expresiones de θ_{Ox} y θ_R y resultan:

$$\theta_{Ox} = \frac{a_{H^+}^i}{K_{Ox} + a_{H^+}^i} = \frac{a_{H^+}^e \exp(-\frac{z_{H^+} FE_D}{RT})}{K_{Ox} + a_{H^+}^e \exp(-\frac{z_{H^+} FE_D}{RT})} \quad (7.33)$$

y

$$\theta_R = \frac{a_{H^+}^i}{K_R + a_{H^+}^i} = \frac{a_{H^+}^e \exp(-\frac{z_{H^+} FE_D}{RT})}{K_R + a_{H^+}^e \exp(-\frac{z_{H^+} FE_D}{RT})} \quad (7.34)$$

Teniendo en cuenta que la mitad de los sitios fijos del polímero son centros rédox, la concentración de cargas fijas en función del pH , para un grado de oxidación x_{Ox} , es:

$$C_F = C_{FT} \left[\frac{x_{Ox}}{2} \frac{a_{H^+}^e \exp(-\frac{z_{H^+} FE_D}{RT})}{K_{Ox} + a_{H^+}^e \exp(-\frac{z_{H^+} FE_D}{RT})} + (1 - \frac{x_{Ox}}{2}) \frac{a_{H^+}^e \exp(-\frac{z_{H^+} FE_D}{RT})}{K_R + a_{H^+}^e \exp(-\frac{z_{H^+} FE_D}{RT})} \right] \quad (7.35)$$

En la Figura 7.3 se muestra la concentración de sitios fijos cargados reducidos, oxidados y totales en el potencial de pico ($x_{Ox} = 0,5$) en función del pH , calculados con la ecuación (7.35) para una solución de fuerza iónica 4M (a) y para una solución sin electrolito soporte (b).

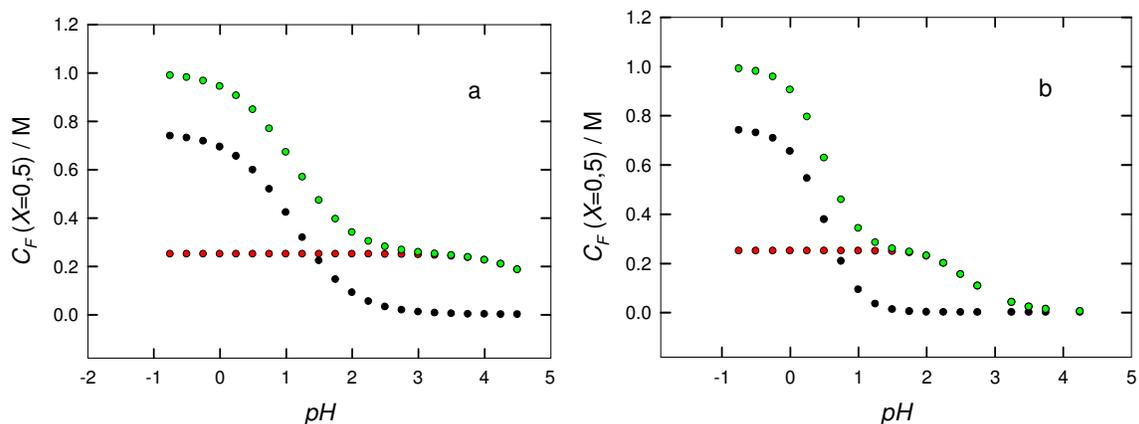


Figura 7.3. Concentración de sitios fijos reducidos (●), oxidados (●) y totales (●) en función del pH cuando $x_{Ox} = 0,5$. (a) $\mu = 4M$ (b) sin electrolito soporte.

En esta figura se observa que, en ausencia de electrolito soporte, la concentración de sitios protonados disminuye más rápidamente con el aumento del pH en comparación con las soluciones de elevada fuerza iónica. Esto se debe únicamente a la influencia del potencial Donnan en la concentración de protones en la solución interna del polímero.

7.4.1.3. Estimación de E_D cuando $\pi=0$

En la Figura 7.4, se muestran los valores de E_D para una película de polianilina cuando $x_{Ox} = 0,5$, en soluciones de distinta fuerza iónica. Estos valores se calcularon reemplazando los valores de C_F encontrados en la sección anterior, en la ecuación (7.21).

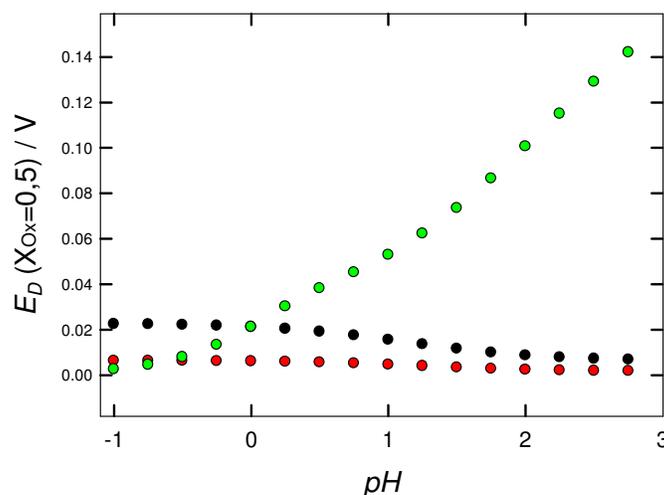


Figura 7.4. E_D en función del pH cuando $x_{Ox}=0,5$, en soluciones fuerza iónica constante, $\mu=4M$ (\bullet), $\mu=1M$ (\bullet) y sin agregado de electrolito soporte (\bullet)

En soluciones de elevada fuerza iónica, el potencial Donnan es pequeño y decrece con el pH debido a la disminución de los sitios cargados. En cambio, en ausencia de electrolito soporte, E_D aumenta significativamente con el aumento del pH , ya que, a pesar de que la cantidad de sitios protonados también disminuye en este caso, el efecto que predomina es la disminución de la concentración de electrolito en la solución externa.

7.4.2. Equilibrio osmótico. Modelo de Flory-Huggins para la polianilina

En el caso de la polianilina, la interacción de la malla de polímero con las moléculas de agua es diferente para el polímero reducido, que posee grupos amino, que para el polímero oxidado, que además posee grupo imino (Figura 7.5). Como consecuencia, la fracción de volumen y la energía de interacción del polímero con el solvente dependen de la relación de sitios reducidos y oxidados en la malla.

La influencia de estos efectos en el potencial redox puede encontrarse a partir del modelo de Flory-Huggins. Para esto, se considera al polímero como un sistema

compuesto por $2n$ moléculas (n centros rédox) de las cuales n_{Ox} están oxidadas y $(n + n_R)$ reducidas. El polímero reducido posee s_R nodos ocupados por moléculas de agua y el polímero oxidado, s_{Ox} .

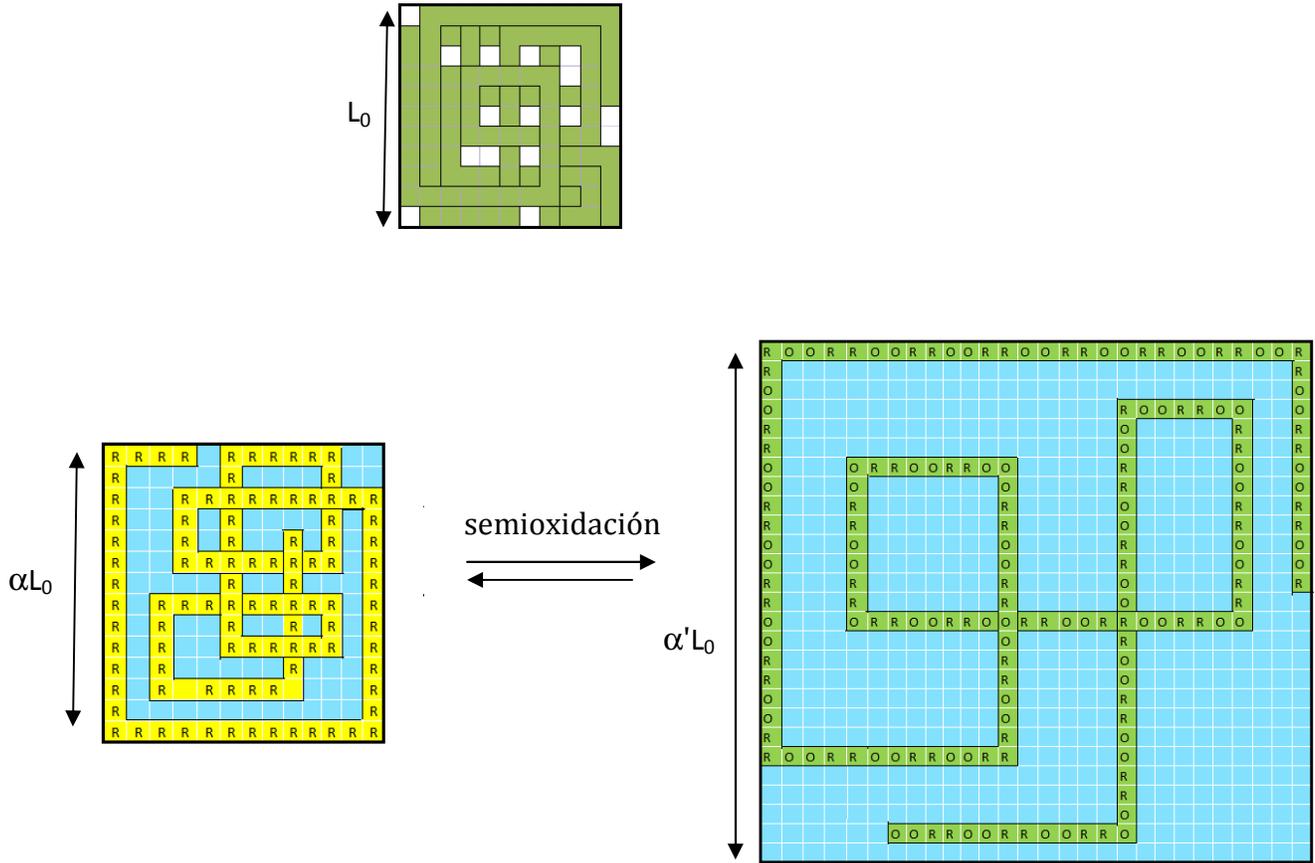


Figura 7.5. Representación esquemática del modelo reticular para polianilina en sus estados reducido y semioxidado.

La expresión para ΔA_s es:

$$\Delta A_s = kT \left[s_R \ln \varphi_{s,R} + \chi_R^{ef} \varphi_{p,R} \varphi_{s,R} (2n + s_R) - \frac{n}{M} (\ln \varphi_{p,R} + 3\varphi_{p,R}^{-2/3} - 3) \right] \left(1 - \frac{x_{Ox}}{2} \right) + kT \left[s_{Ox} \ln \varphi_{s,Ox} + \chi_{Ox}^{ef} \varphi_{p,Ox} \varphi_{s,Ox} (2n + s_{Ox}) - \frac{n}{M} (\ln \varphi_{p,Ox} + 3\varphi_{p,Ox}^{-2/3} - 3) \right] \frac{x_{Ox}}{2} \quad (7.36)$$

donde χ_{Ox}^{ef} y χ_R^{ef} son los parámetros de interacción efectivos entre soluto y solvente para los estados reducidos y oxidado del polímero respectivamente, que tienen en cuenta el grado de protonación de la macromolécula y la fuerza iónica de la solución. A medida que aumenta el grado de protonación, los valores de χ_{Ox}^{ef} y χ_R^{ef} disminuyen (se hacen más negativos) y la red polimérica se hincha. En contraposición, cuanto mayor es la concentración de sal en la fase gel, más efectivo es el apantallamiento de los sitios cargados, y el efecto anterior resulta menos evidente.

El término que representa el efecto del equilibrio de solvente en el potencial medido, se puede determinar derivando ΔA_s respecto del número de electrones n_{Ox} , lo que es equivalente, respecto de n_{Ox} :

$$E_{sv} = -\frac{N_{av}}{F} \frac{\partial A_s}{\partial n_{Ox}} = \frac{RT}{F} \left[\frac{(1-\phi_{p,R})}{\phi_{p,R}} \ln(1-\phi_{p,R}) - \frac{(1-\phi_{p,Ox})}{\phi_{p,Ox}} \ln(1-\phi_{p,Ox}) \right. \\ \left. + (1-\phi_{p,R}) \frac{c\chi_R^{ef}}{2kT} - (1-\phi_{p,Ox}) \frac{c\chi_{Ox}^{ef}}{2kT} + \frac{1}{M} \left(\ln \frac{\phi_{p,R}}{\phi_{p,Ox}} - 3(\phi_{p,R}^{-2/3} - \phi_{p,Ox}^{-2/3}) \right) \right] \quad (7.37)$$

Esta ecuación muestra que la magnitud de la variación en el potencial redox como consecuencia del hinchamiento del polímero, depende de la diferencia en los valores de las fracciones de volumen y de los parámetros de interacción para la forma reducida y oxidada. En el caso de la polianilina, la reacción de oxidación conduce a un aumento en el volumen del polímero²³.

7.4.2.1. Estimación de π

Para determinar la influencia del equilibrio osmótico en el potencial redox de Pani se requiere conocer el valor de la fracción de volumen así como los parámetros de interacción entre polímero y el solvente en cada medio de reacción. Esto no es algo sencillo ya que, al depender estos valores del estado de oxidación y de protonación de la macromolécula, habría que determinarlos experimentalmente a cada pH y fuerza iónica, tanto para el polímero reducido, como para el polímero oxidado.

Un procedimiento alternativo, consiste en realizar una estimación de π y determinar si es posible despreciar el trabajo osmótico frente al eléctrico. Para realizar este cálculo se parte de la situación en la que $\pi = 0$, en cuyo caso se tiene que $E_D = E_D(\pi = 0)$ y $f_w = 1$. Con estos valores se calcula un valor inicial para C_F a partir de la ecuación (7.35). Asumiendo coeficientes de actividad unitarios, la ecuación (7.14) se convierte en

$$C_a^e C_c^e = f_w C_a^i C_c^i \quad (7.38)$$

Combinando esta ecuación con la condición de electroneutralidad, se pueden hallar los valores iniciales para C_a^i y C_c^i . Con estos valores se calculan las fracciones molares para el solvente fuera y dentro del polímero como:

$$x_w^e = \frac{55.5}{(55.5 + C_c^2 + C_a^2)} \quad (7.39)$$

y

$$x_w^i = \frac{55.5}{(55.5 + C_c^2 + C_a^2 + C_F)}. \quad (7.40)$$

Con estos resultados se calculan nuevos valores para f_w , C_a^i y C_c^i . El proceso se itera hasta obtener la convergencia (aproximadamente tres ciclos son suficientes). Finalmente, se calculan π y E_D . En la Figura 7.6 se comparan los valores de E_D y $E_D(\pi = 0)$ para soluciones de distinto pH , con y sin electrolito soporte, teniendo en cuenta la relación $FE_D(\pi = 0) = \pi \bar{V}_c + FE_D$.

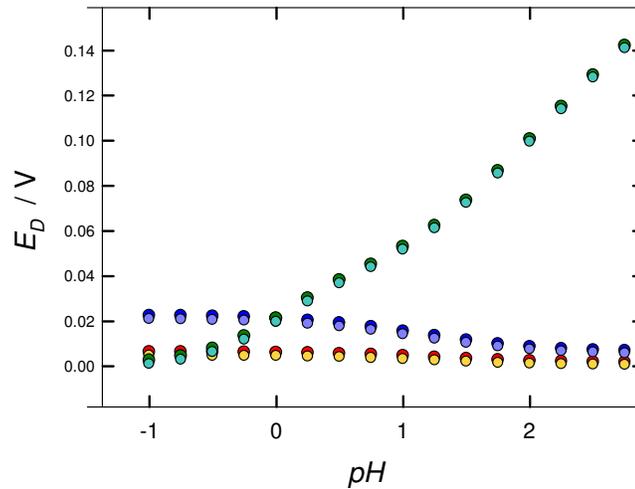


Figura 7.6. Comparación de E_D con $E_D(\pi=0)$ en soluciones de distinta fuerza iónica. (•) $E_D(\pi=0)$ y (•) $E_D, \mu=4M$, (•) $E_D(\pi=0)$ y (•) $E_D, \mu=1M$ y (•) $E_D(\pi=0)$ y (•) E_D , sin electrolito soporte. $V_w=18\text{ cm}^3$, $V_c=V_a=30\text{ cm}^3$.

Se observa que en todos los casos la contribución del trabajo osmótico es muy pequeña, por lo que puede ser despreciada frente al trabajo eléctrico.

7.5. Estudio voltamperométrico del equilibrio Donnan en la Pani

Se realizaron medidas voltamperométricas de películas de Pani en distintos medios electrolíticos. El objetivo de estos experimentos es conocer el comportamiento electroquímico de la polianilina en medios de distinto pH y fuerza iónica, a fin de evaluar la influencia de los equilibrios de membrana en el potencial redox. Los medios utilizados para las medidas fueron H_2SO_4 , HCl y $HClO_4$ y mezclas de $HCl + NaCl$, $H_2SO_4 + NaHSO_4$, y $HClO_4 + NaClO_4$.

En la figura 7.7 se muestran las respuestas voltamperométricas de películas de Pani en las soluciones de H_2SO_4 de distintos pHs . La figura 7.6a corresponde a mezclas $H_2SO_4 + NaHSO_4$ de concentración total 1 M, y la figura 7.7.b a soluciones de H_2SO_4 sin

electrolito soporte. En la figura 7.8, se muestran los voltamperogramas para soluciones de HCl con el mismo esquema anterior: HCl + NaCl, $\mu=4$ M (figura 7.8.a) y HCl (figura 7.8b). Las figuras 7.9a y 7.9b corresponden a los resultados obtenidos en soluciones de HClO_4 + NaClO_4 , $\mu=4\text{M}$, y HClO_4 respectivamente. El intervalo de pH de las soluciones utilizadas varía entre $-1,0 < pH < 2,5$. Las cargas integradas en todos los casos son independientes del pH y de la composición del electrolito.

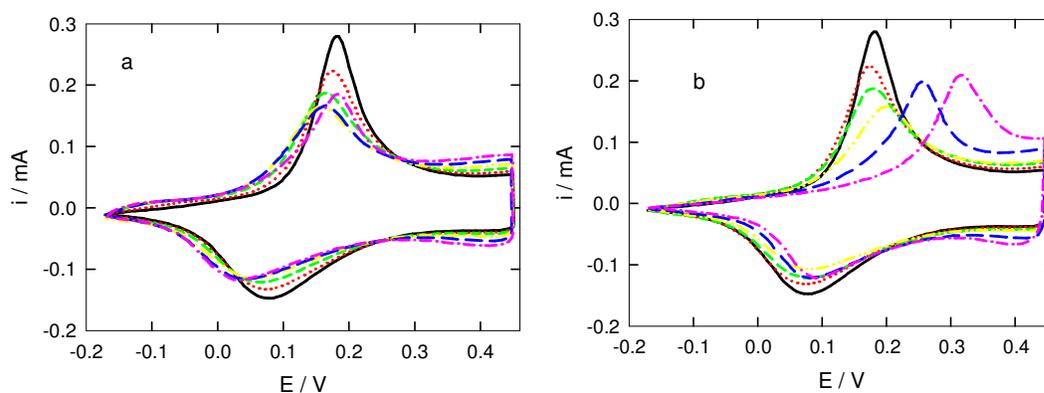


Figura 7.7. Perfiles voltamperométricos de Pani en (a) H_2SO_4 + NaHSO_4 , $\mu = 1\text{M}$, y (b) H_2SO_4 a distintos pH s: (---) 0,02, (.....) 0,32, (- - - -) 0,66, (- . - . -) 1,00, (—) 1,33, (- . - . -) 1,66. $q_T = 25 \text{ mCcm}^{-2}$, $\nu = 0,01 \text{ Vs}^{-1}$.

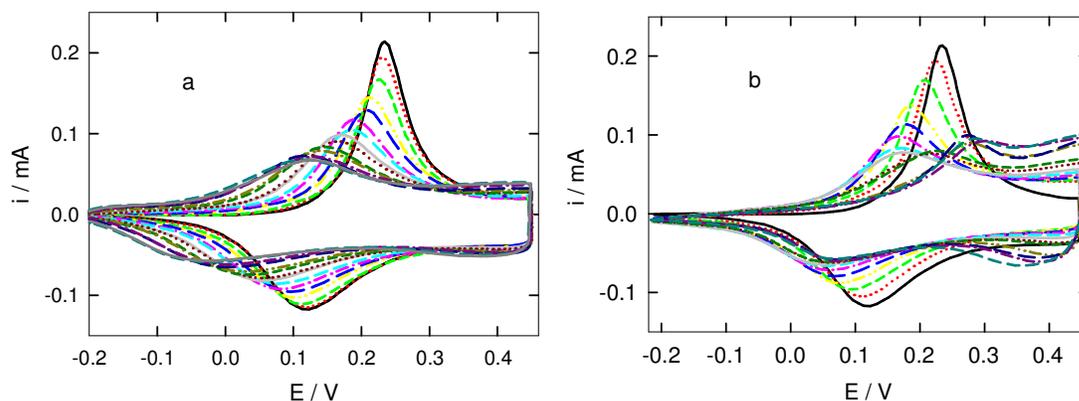


Figura 7.8. Perfiles voltamperométricos de Pani en (a) HCl + NaCl, $\mu = 4\text{M}$ a distintos $p\text{Hs}$: (---) -1,08, (.....) -0,96, (-.-.-) -0,81, (-.-.-) -0,60, (—) -0,41, (-.-.-) -0,19, (—) 0,02, (---) 0,26, (.....) 0,51, (-.-.-), 0,76, (-.-.-) 1,01, (—) 1,28 (-.-.-) 1,52, (—) 1,80, (---) 2,02 y (b) HCl, a distintos $p\text{Hs}$: (---) -0,75, (.....) -0,56, (-.-.-) -0,40, (-.-.-) -0,06, (—) 0,21, (-.-.-) 0,45, (—) 0,68, (---) 0,90, (.....) 1,11, (-.-.-), 1,31, (-.-.-) 1,55, (—) 1,67, (-.-.-) 1,88, (—) 2,01. $q_T = 18 \text{ mCcm}^{-2}$, $\nu = 0,01 \text{ Vs}^{-1}$.

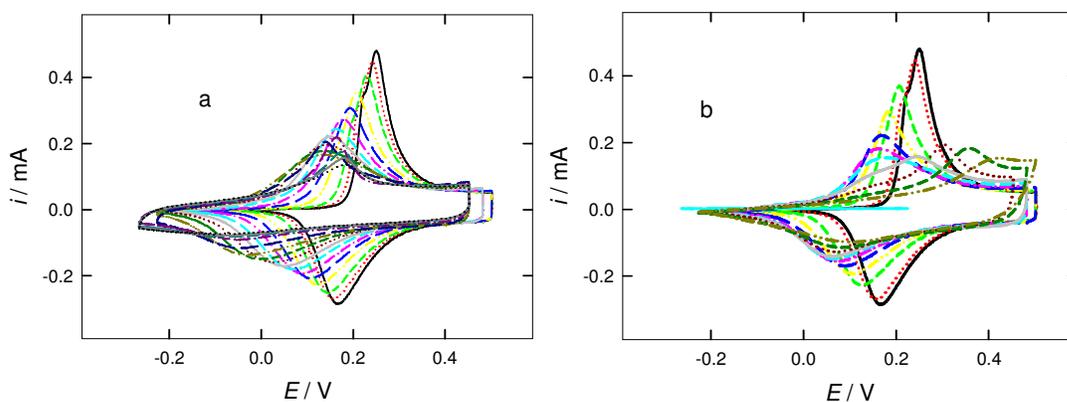


Figura 7.9. Perfiles voltamperométricos de Pani en (a) $\text{HClO}_4 + \text{NaCl}$, $\mu = 4\text{M}$ y (b) HClO_4 a distintos $p\text{Hs}$: (---) -1,16, (.....) -0,75, (-.-.-) -0,36, (-.-.-) 0,07, (—) 0,44, (-.-.-) -0,81, (—) 1,2, (---) 1,84, (.....) 2,19, (-.-.-), 2,50, (-.-.-). $q_T (0,45) = 20 \text{ mCcm}^{-2}$, $\nu = 0,01 \text{ Vs}^{-1}$.

Las respuestas voltamperométricas de películas de Pani en soluciones de elevada fuerza iónica difieren notablemente respecto a las obtenidas en soluciones en las que no se agregó electrolito soporte. Esto se observa para todos los aniones estudiados. A $pH < 1$, en las soluciones de fuerza iónica constante, el potencial de pico disminuye con el aumento del pH , mientras que, en ausencia de electrolito soporte, E_p aumenta a partir de $pH = 0,5$. Cuando se supera este valor, en las soluciones que son mezclas, el potencial de pico se mantiene constante (o aumenta muy poco) con el aumento de pH , mientras que en ausencia de electrolito soporte, aumenta con una pendiente de alrededor de $0,2V$ por unidad de pH . Esta diferencia se debe a que, en soluciones de elevada concentración salina, E_D decrece muy lentamente con el pH debido a la disminución en la concentración de sitios cargados. En cambio, en ausencia de electrolito soporte E_D aumenta debido a la disminución en la concentración en la solución externa. Esta tendencia se ve reflejada en la diferencia de los valores experimentales del potencial de pico en las distintas soluciones en función de la concentración de electrolito. En las figuras 7.10a, b y c, se muestran los potenciales de pico en función del pH , con y sin fuerza iónica constante, obtenidos en soluciones de HCl, H₂SO₄ y HClO₄ respectivamente. Se ve que para todos los aniones el efecto de agregar electrolito soporte es el mismo. Además, es interesante notar que, en ausencia de electrolito soporte, el potencial de pico no depende de la naturaleza del anión, como puede observarse en la figura 7.10d.

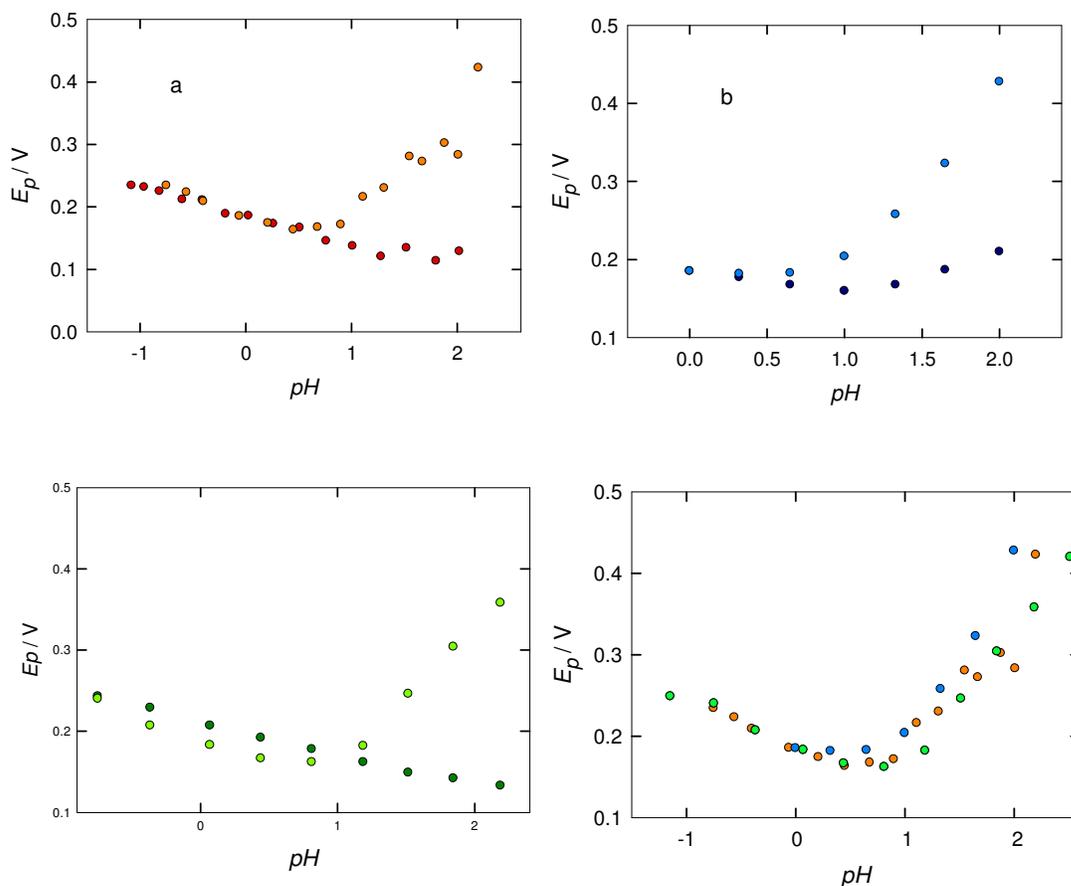


Figura 7.10. Potencial de pico en función del pH en distintas soluciones. (a) (•) HCl y (•) HCl + NaCl, $\mu = 4$ M, (b) (•) H_2SO_4 y (•) $H_2SO_4 + NaHSO_4$, $\mu = 3,7$ M y (c) (•) $HClO_4$ y (•) $HClO_4 + NaClO_4$, $\mu = 4$ M. (d) Comparación de los valores de E_p para los distintos aniones en soluciones sin electrolito soporte.

Otra similitud que presentan los tres electrolitos es el hecho de que, en ausencia de electrolito soporte, los voltamperogramas parecen deformarse cuando se alcanzan valores de $pH > 2$; el pico de corriente ya no es tan definido, y en la región de corrientes capacitivas aparece otro pico tanto en el perfil anódico como en el catódico, que no corresponde al proceso de oxidación de leucoesmeraldina a esmeraldina. Sin embargo, en las soluciones de elevada fuerza iónica, esto no sucede hasta alcanzar $pH > 5$ para las mezclas $HClO_4 + NaClO_4$ y $HCl + NaCl$, y $pH > 3$ para la mezcla $H_2SO_4 +$

NaHSO₄. Esto puede ser explicado por el hecho de que, como se estableció en la sección 3, la concentración de sitios protonados es muy diferente para las soluciones con y sin electrolito soporte. Es sabido, que para que la reacción de oxido-reducción ocurra de manera reversible y que además el polímero semioxidado sea conductor, es necesario que la macromolécula se encuentre protonada (véase el Capítulo 3). En la Figura 7.3 se muestra que mientras que para las soluciones de $\mu = 4M$, a $pH=3$, la macromolécula tiene más de la mitad de los sitios protonados, en la solución que no poseen electrolito soporte, el polímero se encuentra prácticamente desprotonado al mismo pH . En consecuencia, en ausencia de electrolito soporte, la reacción deja de ocurrir de forma reversible a pH s menores que en soluciones de elevada fuerza iónica.

7.5.1. Análisis de los parámetros voltamperométricos y de su relación con E_D

La expresión obtenida para la diferencia de potencial en la interfase metal/polímero (ecuación(7.7)) puede aplicarse al caso de la polianilina, teniendo en cuenta los términos vinculados al enlace de protones y a las interacciones entre los centros presentadas en el Capítulo 6. De esta manera se tiene,

$$E_{M/p} = E_{int} - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{(1-x_{Ox})}{x_{Ox}} - 2.303 \frac{RT}{\nu F} (1+\theta_R - \theta_{Ox}) pH_i + \left[-\frac{RT}{\nu F} \ln \frac{(1-\theta_R)}{(1-\theta_{Ox})} + \frac{cN_{av}}{F} (\epsilon_{OO} + \epsilon_{RR} - 2\epsilon_{OR}) x_{Ox} + \frac{3cN_{av}}{2} (\epsilon_{RR} - \epsilon_{OR}) \right] \quad (7.41)$$

donde $E_{int} = -\frac{RT}{\nu F} \ln \frac{p_{Ox}}{p_R}$. En el pico, cuando $x_{Ox} = 0,5$, la ecuación anterior queda:

$$E_{p,M/p} = E_{int} - \frac{cN_{av}}{2F} (2\epsilon_{RR} - \epsilon_{OO} - \epsilon_{OR}) - \frac{RT}{F} \ln \frac{(1-\theta_R)}{(1-\theta_{Ox})} - (1+\theta_R - \theta_{Ox}) 2.303 \frac{RT}{F} pH_i \quad (7.42)$$

La expresión para el potencial de pico medido experimentalmente se puede obtener sumando E_D a la ecuación anterior,

$$E_{p,\text{exp}} = E_{\text{int}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(1-\theta_R)}{(1-\theta_{Ox})} - \frac{cN_{av}}{2F} (2\mathcal{E}_{RR} - \mathcal{E}_{OO} - \mathcal{E}_{OR}) - (1+\theta_R - \theta_{Ox}) 2.303 \frac{RT}{F} pH_i + E_D \quad (7.43)$$

Reemplazando la relación $pH_i = pH_e + E'_D$, se tiene:

$$E_{p,\text{exp}} = E_{\text{int}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(1-\theta_R)}{(1-\theta_{Ox})} - \frac{cN_{av}}{2F} (2\mathcal{E}_{RR} - \mathcal{E}_{OO} - \mathcal{E}_{OR}) - (1+\theta_R - \theta_{Ox}) 2.303 \frac{RT}{F} pH_e + (\theta_R - \theta_{Ox}) E_D \quad (7.44)$$

Por conveniencia, la ecuación (7.44) se reescribe agrupando, por un lado, los términos que pueden obtenerse experimentalmente, y al otro lado, los términos teóricos calculados con el modelo propuesto.

$$E^* = E_{p,\text{exp}} + 2.303 \frac{RT}{F} pH = E'_{\text{int}} - \frac{cN_{av}}{2F} (2\mathcal{E}_{RR} - \mathcal{E}_{OO} - \mathcal{E}_{OR}) - \frac{RT}{F} \ln \frac{(1-\theta_R)}{(1-\theta_{Ox})} - (\theta_R - \theta_{Ox}) 2.303 \frac{RT}{F} (pH_e + E'_D) \quad (7.45)$$

Escribiendo la ecuación anterior en función de los parámetros K_{Ox} , K_R y E_D , se tiene:

$$E^* = E_{\text{int}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1+10^{-(pH_e+E'_D-pKaOx)}}{1+10^{-(pH_e+E'_D-pKaR)}} - 2.303 \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{1+10^{(pH_e+E'_D-pKaR)}} - \frac{1}{1+10^{(pH_e+E'_D-pKaOx)}} \right) (pH_e + E'_D) - C_2 \left[2 \frac{1}{(1+10^{-(pK_{Ox}-pH+E_D)})^2} - \frac{1}{(1+10^{-(pK_R-pH+E_D)})^2} - \frac{1}{(1+10^{-(pK_R-pH+E_D)})(1+10^{-(pK_{Ox}-pH+E_D)})} \right] \quad (7.46)$$

con $C_2 = \frac{cN_{av}C}{2F}$. En las figuras 7.11, 7.12 y 7.13 se muestran los ajustes de la ecuación

(7.46) junto con los resultados experimentales para soluciones con y sin electrolito soporte de H_2SO_4 , HCl y $HClO_4$ respectivamente. Se encuentra que este modelo es

capaz de predecir la dependencia del potencial de reacción con el pH para cualquier solución independientemente de la concentración salina.

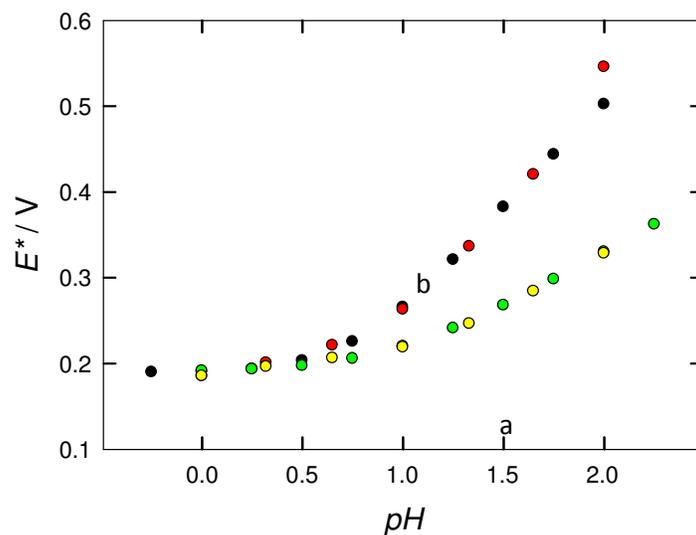


Figura 7.11. (a) E^* (●) experimental y (●) calculado con la ecuación (7.46), para mezclas de $H_2SO_4 + NaHSO_4$ de fuerza iónica constante, $\mu = 1M$. (b) E^* (●) experimental y (●) calculado con la ecuación (7.46) para los resultados obtenidos en H_2SO_4 .

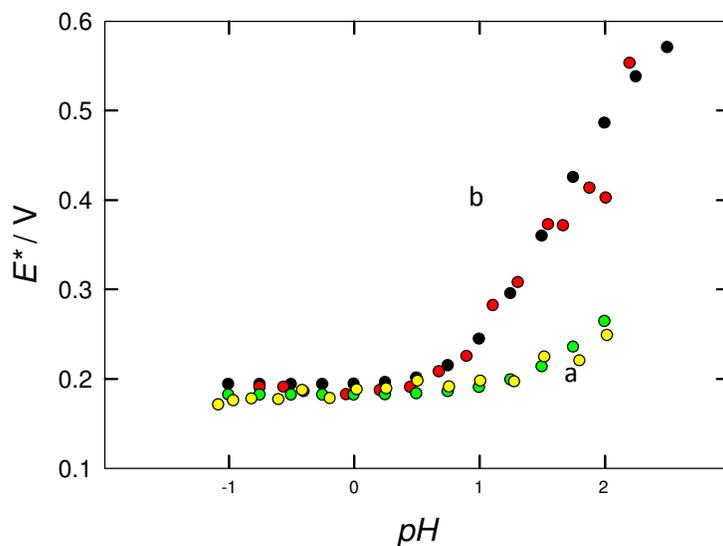


Figura 7.12. (a) E^* (●) experimental y (●) calculado con la ecuación (7.46), para mezclas de HCl + NaCl de fuerza iónica constante, $\mu = 4\text{M}$. (b) E^* (●) experimental y (●) calculado con la ecuación (7.46), para los resultados obtenidos en HCl.

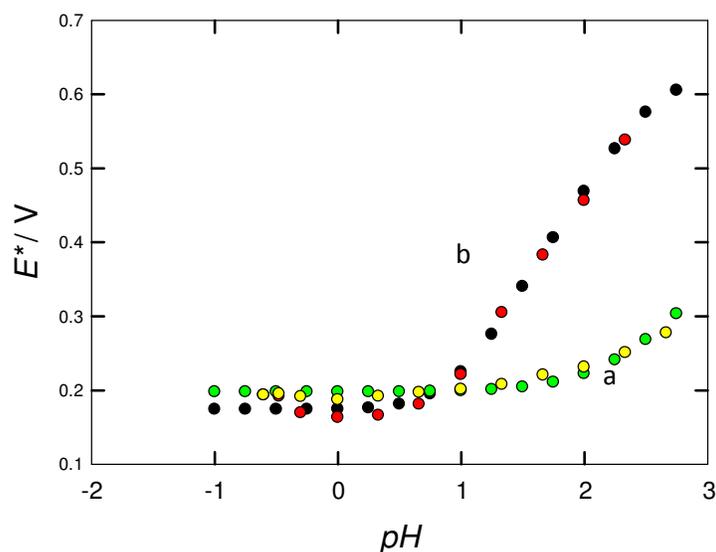


Figura 7.13. (a) E^* (●) experimental y (●) calculado con la ecuación (7.46), para mezclas de $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ de fuerza iónica constante, $\mu = 4\text{M}$. (b) (●) E^* experimental y (●) calculado con la ecuación (7.46) para los resultados obtenidos en HClO_4 .

Tabla 7.1. pK_R , pK_{Ox} y E_{int} para distintos los electrolitos.

	HCl	HClO ₄	H ₂ SO ₄	HCl + NaCl $\mu = 4M$	HClO ₄ +NaCl $\mu = 4M$	H ₂ SO ₄ +NaHSO ₄ μ $\mu= 1M$
pK_R	1,8	2,0	1,7	1,8	2,6	1,2
pK_{Ox}	5,5	6,0	5,6	5,5	6,0	4,9
E_{int}/V	0,39	0,4	0,41	0,39	0,39	0,40
C_2	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

En la Tabla 7.1, se muestran los parámetros de ajuste de la ecuación (7.46) en las distintas soluciones. Los valores de pK_R y E_{int} para las soluciones sin electrolito soporte son muy similares para los tres aniones estudiados, como se podía predecir a partir de la comparación de los E_p que se muestra en la Figura 7.10d.

El cambio en el potencial de pico experimental con el pH de la solución externa es mayor para soluciones que no contienen electrolito soporte en comparación con las de fuerza iónica constante (Figura 7.10). De acuerdo con la ecuación (7.43), la única explicación para este comportamiento es que el potencial Donnan aumenta a medida que la fuerza iónica externa decrece. La ecuación (7.45) muestra que el término E_D que proviene de la diferencia de potencial en la interfase polímero/solución se cancela con la dependencia lineal de E_p con el pH a través de la reacción electroquímica. Sin embargo, el potencial de pico depende de E_D a través de los términos

$$-\frac{cN_{av}}{2F}(2\varepsilon_{RR} - \varepsilon_{OO} - \varepsilon_{OR}) - \frac{RT}{vF} \ln \frac{(1-\theta_R)}{(1-\theta_{Ox})} - (\theta_R - \theta_{Ox}) 2.303 \frac{RT}{v_e F} E'_D.$$

Los últimos dos términos surgen del enlace de protones a la macromolécula. Mientras que el último término muestra una dependencia explícita con E_D , el segundo término depende de éste través de θ . El primer término surge de las interacciones, y aunque también es función de θ , su contribución es pequeña en comparación con los términos de enlace.

7.6. Conclusiones

Se analizaron los equilibrios de membrana que se establecen al poner en contacto un polímero con una solución electrolítica. En general, existe un trabajo osmótico que se acopla al equilibrio iónico, y que provoca cambios de volumen en los polímeros. En el caso de la polianilina, la diferencia en los parámetros de interacción de los grupos amino e imino con el agua produce un aumento en el volumen del polímero a medida que es oxidado.

Se estimaron los valores de π y E_D para películas de Pani en soluciones de distinto pH y fuerza iónica, y se llegó a la conclusión de que el trabajo osmótico es despreciable frente al eléctrico en todos los casos.

El valor del potencial Donnan en soluciones de fuerza iónica elevada ($\mu > 1 \text{ M}$) es pequeño, y decrece con el aumento del pH debido a la disminución de la concentración de los sitios cargados en la macromolécula. En ausencia de electrolito soporte, E_D aumenta significativamente con el aumento del pH debido a la disminución en la concentración de la solución externa, por lo que despreciar el potencial Donnan en estas condiciones puede llevar a errores importantes en la determinación de las propiedades fisicoquímicas del polímero.

El potencial Donnan que se desarrolla en la interfase polímero/solución no sólo influye en el potencial de reacción, sino también en el estado de protonación de la macromolécula (ya que modifica la actividad de protones adentro de la película), y por lo tanto debe afectar a otras propiedades del polímero (como por ejemplo, sus propiedades ópticas).

La dependencia de E_p con el pH puede ser explicada satisfactoriamente a partir del modelo mecánico-estadístico propuesto anteriormente en cualquier solución (incluso cuando no hay una elevada fuerza iónica), siempre y cuando se tenga en cuenta el potencial Donnan.

Referencias

- (1) Lakshminarayan, N. *Equations of Membrane Biophysics*; Academic Press: New York, 1984.
- (2) Chung, A. J.; Rubner, M. F. *Langmuir* 2002, 18, 11760–1183.
- (3) Rmaile, H. H.; Farhat, T. R.; J.B., S. *J.Phys Chem. B* 2003, 107, 14401–14406.
- (4) Park, M. K.; Deng, S.; Advincula, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 13723–13731.
- (5) Burke, S. E.; Barrett, C. J. *Macromolecules* 2004, 37, 5375–1183.
- (6) Flory, P. J. *Principles of Polymer chemistry*; 1953.
- (7) E. A. Guggenheim. *Thermodynamics*; 1949.
- (8) Inzelt, G. *Conducting Polymers*; 2012.
- (9) Tanford, C. *Physical Chemistry of Macromolecules*; J.Wiley, Ed.; N. York, 1961.
- (10) K.J.Vetter. *Electrochemical Kinetics*; Academic Press: New York, 1967.
- (11) Koryta, J.; Dvorak, J.; Kavan, L. *Principles of Electrochemistry*, 2nd ed.; Wiley, J., Ed.; N.York, 1993.
- (12) K. Doblhofer, M. V. in *Electroactive Polymer Electrochemistry*; Lyons, M. E. G., Ed.; Plenum: New York, 1994.
- (13) Flory. *Polymer*. 1982, p 159.
- (14) Orata, D.; Buttry, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 3574, 109.
- (15) Bácskai, J.; Kertész, V.; Inzelt, G. *Electrochim. Acta* 1993, 38, 393.
- (16) Horanyi, G.; Inzelt, G. *Electrochim. Acta* 1988, 33, 947.
- (17) Barbero, C.; Miras, M. C.; Haas, O.; Kötz, R. *J.Electrochem. Soc.* 1991, 138, 669.
- (18) Troise Frank, M. H.; Denuault, G. *Electroanal. Chem* 1994, 379, 399.

- (19) Lapkowski, M.; Genies, E. M. *J. Electroanal. Chem* 1990, 284, 127.
- (20) Ybarra, G.; Moina, C.; Florit, M. I.; Posadas, D. *Electrochem. Solid State Lett* 2000, 3, 330.
- (21) Stiwell, D. E.; Park, S.-M. *J. Electrochem. Soc.* 1988, 135, 2491.
- (22) Menardo, C.; Genoud, F.; Nechtein, M.; Travers, J. P.; Hani, P.; Kuzmany, H.; Mehring, M.; Roth, S. in *Electronic Properties of Conjugated Polymers*; Verlag, S., Ed.; New York, 1987.
- (23) Lizarraga, L.; Andrade, E. M.; Molina, F. V. *J. Electroanal. Chem.* 2004, 127–135.

Capítulo 8

Conclusiones finales

Conclusiones finales

El presente estudio pone de manifiesto la complejidad de las reacciones de transferencia de carga en sistemas macromoleculares ya que las mismas poseen una cantidad notable de procesos asociados. En este trabajo se proponen modelos que permiten explicar el comportamiento electroquímico de estas sustancias. La contrastación de las hipótesis aquí planteadas se realizó a partir del estudio experimental de polianilina; sin embargo, los modelos formulados son aplicables a todas las macromoléculas electroquímicamente activas.

La polianilina resultó ser un polímero idóneo para el estudio de las propiedades fisicoquímicas de los PEAs, ya que su conmutación rédox tiene varios procesos y equilibrios asociados, entre ellos el enlace de protones, la interacción entre los grupos cargados, el estado conformacional de la macromolécula y el estado de tensión de la red polimérica. Éstos se manifiestan en las respuestas electroquímicas y en las medidas espectrofotométricas, lo que permitió utilizar resultados voltamperométricos, de EIS y espectroscopía UV-visible para estudiar la reacción de óxido-reducción en función del potencial aplicado y el efecto de los distintos procesos acoplados a la misma.

Para el estudio del comportamiento electroquímico de la polianilina se utilizaron películas depositadas sobre oro, ITO y "free standing" encontrándose resultados muy similares en todas ellas. El análisis de la respuesta voltamperométrica de películas delgadas de Pani indica que, en medios suficientemente ácidos, la reacción de óxido-reducción puede representarse como un proceso faradaico reversible de cuplas confinadas con interacciones entre los centros. El estudio del polímero en soluciones de distinta composición muestra que la reversibilidad de la reacción, y por lo tanto, la estabilidad y actividad electroquímica de la macromolécula dependen del medio en que se encuentre sumergida. Dentro de las variables estudiadas que afectan el comportamiento electroquímico de la Pani, la más significativa es el pH, luego la fuerza iónica y por último la naturaleza del anión que acompaña a la macromolécula.

Por otra parte, todos los polímeros conductores presentan, cuando se los estudia por voltamperometría y EIS, una corriente capacitiva superpuesta a la de transferencia de carga cuyo origen se encuentra en discusión. En este trabajo se presenta evidencia de que la capacidad se debe al efecto que tiene el potencial aplicado en los equilibrios químicos de los que participan las especies responsables de la conducción eléctrica.

Asimismo, se demuestra que la corriente capacitiva se encuentra presente en todo el voltamperograma, significando que no se requieren altos grados de oxidación para generar una capacidad en el polímero. Estos resultados se obtuvieron a partir de la contrastación empírica de un modelo propuesto por Feldberg años atrás para explicar la respuesta voltamperométrica en polímeros conductores, que hasta el momento no había sido corroborado. A partir de la interpretación formal de la superposición de la corriente capacitiva y la faradaica se logró determinar el grado de oxidación del polímero en función del potencial, sin errores asociados a la distorsión generada por la presencia de la capacidad. Este procedimiento permite ajustar los valores de corriente y potencial de pico voltamperométricos a los modelos termodinámicos propuestos y determinar la influencia de distintas variables, como el pH, la fuerza iónica y la naturaleza del anión en el potencial rédox.

Además, los estudios electroquímicos muestran que la presencia de la capacidad no sólo modifica la señal de corriente sino que también tiene consecuencias en las medidas de absorbancia. Esto se debe a que la generación de la doble capa trae asociada la formación de especies químicas con espectros de absorción característicos que se modifican con el potencial aplicado incluso en intervalos en los que no hay transferencia de carga. Así, se demuestra la existencia de más de una especie para la polianilina semioxidada (polarones y bipolarones). La correlación entre las medidas voltamperométricas y espectrofotométricas permitió determinar que estas especies se encuentran en equilibrio químico y establecer la relación que existe entre la formación de las mismas y la carga de la doble capa que da origen a la capacidad en el polímero.

En otra etapa del trabajo, se estudiaron los equilibrios ácido-base que surgen como consecuencia del enlace de protones en la macromolécula. Se determinó la influencia del pH en el potencial rédox y en la forma de la corriente voltamperométrica de películas de Pani en contacto con soluciones de distintos aniones. El ajuste de los datos voltamperométricos (apropiadamente corregidos) a un modelo termodinámico-estadístico previamente desarrollado en este grupo permitió la determinación de las constantes de protonación en distintos medios, encontrándose valores acordes a los sugeridos en la bibliografía.

Finalmente, se estudiaron los equilibrios de membrana en la interfase polímero/solución para polielectrolitos. El análisis termodinámico de los equilibrios iónico y osmótico muestra que, en el caso de algunos PEAs, las magnitudes de la presión osmótica y del potencial Donnan dependen del estado de oxidación de la macromolécula debido principalmente a la variación en la concentración de los sitios fijos cargados en la fase polimérica a medida que transcurre la reacción. En el caso particular de la polianilina se encontró que el trabajo osmótico no afecta apreciablemente los parámetros de la respuesta electroquímica del polímero. En cambio, el potencial Donnan que se desarrolla en la interfase polímero/solución, a un pH determinado, aumenta significativamente a medida que disminuye la fuerza iónica de la solución externa, modificando el potencial rédox y el grado de protonación de la macromolécula.

Se obtuvo así un modelo más completo que permite explicar de manera satisfactoria los resultados experimentales considerando todas las variables que afectan los distintos equilibrios que se generan en una macromolécula al ser introducida en un medio electrolítico. De esta forma, es posible interpretar correctamente los procesos fisicoquímicos que se acoplan a la conmutación rédox de los polímeros electroquímicamente activos.

Anexos

Anexo 1

Se considera al polímero formado por una cadena de unidades poliméricas estadísticamente independientes. Estas unidades pueden encontrarse oxidadas o reducidas, y a su vez pueden estar protonadas o no. Las posibles especies formadas están representadas en la Figura 6.1 del Capítulo 6. Considerando que las distintas especies se encuentran en equilibrio, se pueden escribir las reacciones electroquímicas que ocurren entre ellas como



La diferencia de energía libre para la primera reacción, ΔG_1 , es

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^0 + 2RT \ln \frac{a_{-NH_2^{+-}}}{a_{=NH^+-}} - 2RT \ln a_{H^+} \quad (A.1.5)$$

donde ΔG_1^0 es la diferencia de energía libre estándar de la reacción.

Escribiendo la ecuación anterior en función del grado de oxidación se obtiene

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^0 + 2RT \ln \frac{(1-x_{Ox})}{x_{Ox}} + 2RT \ln \frac{\gamma_{-NH_2^{+-}}}{\gamma_{=NH^+-}} - 2RT \ln a_{H^+} \quad (A.1.6)$$

Y haciendo el mismo análisis para las reacciones siguientes,

$$\Delta G_2 = \Delta G_2^0 + 2RT \ln \frac{(1-x_{Ox})}{x_{Ox}} + 2RT \ln \frac{\gamma_{-NH_2^{+-}}}{\gamma_{=N-}} - 4RT \ln a_{H^+} \quad (A.1.7)$$

$$\Delta G_3 = \Delta G_3^0 + 2RT \ln \frac{(1-x_{Ox})}{x_{Ox}} + 2RT \ln \frac{\gamma_{-NH-}}{\gamma_{=NH^+-}} \quad (A.1.8)$$

$$\Delta G_4 = \Delta G_4^0 + 2RT \ln \frac{(1-x_{Ox})}{x_{Ox}} + 2RT \ln \frac{\gamma_{-NH-}}{\gamma_{=N-}} - 2RT \ln a_{H^+} \quad (A.1.9)$$

Donde ΔG_2 , ΔG_3 y ΔG_4 son las diferencias de energía libre asociadas a las reacciones (A.1.2), (A.1.3) y (A.1.4) respectivamente y ΔG_2^0 , ΔG_3^0 y ΔG_4^0 son las diferencias de energía libre estándar para las mismas reacciones.

El número de unidades poliméricas que se reducen a través de la primera reacción en el polímero está dado por la probabilidad de que los centros rédox se encuentren protonados antes y después de la oxidación. Considerando los sitios estadísticamente independientes, esta probabilidad está dada por el producto de los grados de protonación de cada tipo de sitio rédox, $\theta_{Ox}\theta_R$. El mismo análisis se puede hacer para las reacciones restantes encontrándose que la probabilidades de que ocurran las reacciones (A.1.2), (A.1.3) y (A.1.4) son $(1-\theta_{Ox})\theta_R$, $\theta_{Ox}(1-\theta_R)$ y $(1-\theta_{Ox})(1-\theta_R)$ respectivamente.

La energía libre para la reacción total en el polímero está dada por la suma de las contribuciones de las reacciones en las que participa cada unidad polimérica, esto es, la suma de las energías libres de cada reacción individual multiplicada por la probabilidad de que ocurra dicha reacción:

$$\Delta G_T = \theta_R\theta_{Ox}\Delta G_1 + \theta_R(1-\theta_{Ox})\Delta G_2 + (1-\theta_R)\theta_{Ox}\Delta G_3 + (1-\theta_R)(1-\theta_{Ox})\Delta G_4 \quad (A.1.10)$$

Reemplazando las ecuaciones (A.1.6), (A.1.7), (A.1.8) y (A.1.9) en la ecuación (A.1.10) resulta:

$$\begin{aligned} \Delta G_T = & \theta_R\theta_{Ox} \left[\Delta G_1^0 + 2RT \ln \frac{\gamma_{-NH_2^+}}{\gamma_{=NH^+}} \right] + \theta_R(1-\theta_{Ox}) \left[\Delta G_2^0 + 2RT \ln \frac{\gamma_{-NH_2^+}}{\gamma_{=N-}} \right] \\ & + (1-\theta_R)\theta_{Ox} \left[\Delta G_3^0 + RT \ln \frac{\gamma_{-NH-}}{\gamma_{=NH^+}} \right] + (1-\theta_R)(1-\theta_{Ox}) \left[\Delta G_4^0 + 2RT \ln \frac{\gamma_{-NH-}}{\gamma_{=N-}} \right] \\ & + [\theta_R\theta_{Ox} + \theta_R(1-\theta_{Ox}) + (1-\theta_R)\theta_{Ox} + (1-\theta_R)(1-\theta_{Ox})] 2RT \ln \frac{(1-x_{Ox})}{x_{Ox}} \end{aligned}$$

$$-\left[\theta_R\theta_{Ox} + 2\theta_R(1-\theta_{Ox}) + (1-\theta_R)(1-\theta_{Ox})\right]2RT \ln a_{H^+}$$

(A.1.11)

Simplificando,

$$\Delta G_T = \Delta G^0 + RT \left[(1-2\theta_R)(1-\theta_{Ox}) \ln \gamma_{=N-} - (1-\theta_R)(1-2\theta_{Ox}) \ln \gamma_{=NH-} + \theta_R \ln \gamma_{=NH_2^{+}} - \theta_{Ox} \ln \gamma_{=NH^{+}} \right] \\ + 2RT \ln \frac{(1-x_{Ox})}{x_{Ox}} - (1+\theta_R - \theta_{Ox})2RT \ln a_{H^+}$$

(A.1.12)

donde

$$\Delta G^0 = \theta_R\theta_{Ox}\Delta G_1^0 + \theta_R(1-\theta_{Ox})\Delta G_2^0 + (1-\theta_R)\theta_{Ox}\Delta G_3^0 + (1-\theta_R)(1-\theta_{Ox})\Delta G_4^0$$

(A.1.13)

Empleando la relación $\Delta G = -nFE$, se obtiene

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{(1-x_{Ox})}{x_{Ox}} - (1+\theta_R - \theta_{Ox})2.303 \frac{RT}{F} pH$$

(A.1.14)

en la que el término de los coeficientes de actividad fue incluido en el potencial formal.

Anexo 2

El modelo termodinámico estadístico.

El potencial formal de la reacción de óxido-reducción de polianilina puede obtenerse a partir de un modelo termodinámico estadístico desarrollado anteriormente en este grupo de investigación. El modelo se encuentra publicado en el trabajo de Tesis Doctoral de W. Marmisollé¹. Aquí se utiliza dicho modelo con algunas modificaciones y se explica a continuación.

El sistema

El polímero se considera como una cadena compuesta por segmentos, que poseen $2n$ sitios nitrogenados de los cuales sólo n son electroactivos (centros rédox). Del total de centros rédox, n_{Ox} están oxidados y n_R reducidos ($n = n_R + n_{Ox}$). Considerando sólo el pasaje de leucoesmeraldina a esmeraldina, la cantidad de sitios electroactivos es igual a la mitad de los sitios totales. Cada sitio (electroactivo o no) de la cadena puede enlazar protones. El número de protones enlazados es N , de los cuales N_{Ox} están enlazados a sitios oxidados y N_R a sitios reducidos, siendo $N = N_{Ox} + N_R$. El grado de protonación de los sitios oxidados es

$$\theta_{Ox} = \frac{N_{Ox}}{B_{Ox}}$$

y el de los reducidos

$$\theta_R = \frac{N_R}{B_R},$$

donde B_{Ox} y B_R son los sitios de enlace oxidados y reducidos respectivamente y están dados por las relaciones

$$B_{Ox} = n_{Ox}$$

y

$$B_R = n + n_R$$

La función de partición canónica

La hipótesis en que se basa el modelo para la construcción de la función de partición canónica del sistema es la independencia estadística entre los centros rédox y los sitios de enlace. Esta hipótesis permite escribir la función de partición total como:

$$Q = Q_n Q_N Q_H \quad (\text{A.2.1})$$

donde Q_n es la función de partición de los centros rédox, Q_N es la función de partición de los sitios de enlace de protones y Q_H es la función de partición de los protones unidos a los nitrógenos en la leucoesmeraldina base, que son liberados en la oxidación del polímero.

Las expresión para la interacción entre los centros rédox es

$$Q_n(n, n_{Ox}, T) = \frac{n!}{(n - n_{Ox})! n_{Ox}!} p_{Ox}^{n_{Ox}} p_R^{n - n_{Ox}} \left(\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{OO}}{kT}\right) \right)^{P_{OO}} \left(\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{RR}}{kT}\right) \right)^{P_{RR}} \left(\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{OR}}{kT}\right) \right)^{P_{OR}} \quad (\text{A.2.2})$$

donde p_{Ox} y p_R son las funciones de partición internas de los centros rédox oxidados y reducidos respectivamente.

P_{ij} es el número de pares de centros vecinos i-j. Dentro de la *Aproximación de Campo Medio*, estos pares vienen dados por,

$$P_{OO} = \frac{n_{Ox} c \frac{n_{Ox}}{2n}}{2} = \frac{c n_{Ox}^2}{4n} \quad (A.2.3)$$

$$P_{RR} = \frac{n_R \frac{n_R}{2n}}{2} = \frac{n_R^2 c}{4n} \quad (A.2.4)$$

y

$$P_{RO} = n_{Ox} c \frac{n_R}{2n} \quad (A.2.5)$$

ε_{OO} , ε_{RR} y ε_{RR} son las energías de interacción promedio entre pares imino-imino, amino-amino y amino-imino respectivamente y c es el número de coordinación del retículo.

La función de partición para los sitios de enlace puede expresarse como:

$$Q_N = Q_N^R Q_N^{Ox} = \frac{B_R!}{(B_R - N_R)! N_R!} q_R^{N_R} \frac{B_{Ox}!}{(B_{Ox} - N_{Ox})! N_{Ox}!} q_{Ox}^{N_{Ox}} \left(\exp\left(-\frac{\varepsilon_{OO}}{kT}\right) \right)^{P'_{OO}} \left(\exp\left(-\frac{\varepsilon_{RR}}{kT}\right) \right)^{P'_{RR}} \left(\exp\left(-\frac{\varepsilon_{OR}}{kT}\right) \right)^{P'_{OR}} \quad (A.2.6)$$

donde q_{Ox} y q_R son las funciones de partición internas de los sitios de enlace oxidados y reducidos respectivamente.

P'_{ij} es el número de pares de sitios vecinos i-j, que pueden expresarse como

$$P'_{OO} = \frac{B_{Ox} c \frac{B_{Ox}}{2n}}{2} = \frac{c n_{Ox}^2}{4n} \quad (A.2.7)$$

$$P'_{RR} = \frac{B_R c \frac{B_R}{2n}}{2} = \frac{c(n + n_R)^2}{4n} \quad (A.2.8)$$

y

$$P'_{RO} = B_{Ox} c \frac{B_R}{2n} = \frac{cn_{Ox}(n+n_R)}{2n} \quad (\text{A.2.9})$$

Determinación del potencial rédox a partir de la función de partición canónica

El potencial rédox puede expresarse como:

$$E = -\frac{1}{e} \frac{\partial A}{\partial n_e} = -\frac{N_{Av}}{F} \frac{\partial A}{\partial n_e} = \frac{N_{Av}}{n_e F} \frac{\partial A}{\partial n_{Ox}} \quad (\text{A.2.10})$$

Considerando que $A = -kT \ln Q$, la expresión del potencial en función de Q es:

$$E = -\frac{RT}{n_e F} \frac{\partial \ln Q}{\partial n_{Ox}} \quad (\text{A.2.11})$$

La derivada de la función de partición está dada por la suma de las contribuciones individuales

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial n_{Ox}} = \frac{\partial \ln Q_n}{\partial n_{Ox}} + \frac{\partial \ln Q_N}{\partial n_{Ox}} + \frac{\partial \ln Q_H}{\partial n_{Ox}} \quad (\text{A.2.12})$$

Los primeros dos términos se obtienen tomando logaritmos en las ecuaciones (A.2.2) y (A.2.6), empleando la aproximación de Stirling y derivando:

$$\frac{\partial \ln Q_n}{\partial n_{Ox}} = \ln \frac{(1-x_{Ox})}{x_{Ox}} + \ln \frac{p_{Ox}}{p_R} - \frac{c}{2kT} (\epsilon_{OO} + \epsilon_{RR} - 2\epsilon_{OR}) x_{Ox} + \frac{c}{2kT} (\epsilon_{RR} - \epsilon_{OR}) \quad (\text{A.2.13})$$

y

$$\frac{\partial \ln Q_N}{\partial n_{Ox}} = (\theta_R - \theta_{Ox}) \ln a_{H^+} + \ln \frac{(1-\theta_R)}{(1-\theta_{Ox})} - \frac{c}{2kT} (\epsilon_{OO} + \epsilon_{RR} - 2\epsilon_{OR}) x_{Ox} + \frac{c}{kT} (\epsilon_{RR} - \epsilon_{OR}) \quad (\text{A.2.14})$$

Por otro lado, se tiene que

$$\partial \ln Q_H / \partial n_H = -\frac{\mu_H}{RT} \quad (\text{A.2.15})$$

Reemplazando las ecuaciones (A.2.12), (A.2.13), (A.2.14) y (A.2.15) en la (A.2.11), la expresión del potencial queda,

$$E = -\frac{RT}{n_e F} \left[\ln \frac{(1-x_{Ox})}{x_{Ox}} + \ln \frac{p_{Ox}}{p_R} - \frac{c}{kT} (\epsilon_{OO} + \epsilon_{RR} - 2\epsilon_{OR}) x_{Ox} \right. \\ \left. + \frac{3c}{2kT} (\epsilon_{RR} - \epsilon_{OR}) + (1 + \theta_R - \theta_{Ox}) \frac{\mu_{H^+}}{kT} + \ln \frac{(1-\theta_R)}{(1-\theta_{Ox})} \right] \quad (\text{A.2.16})$$

La expresión para el potencial formal se obtiene cuando $a_{H^+} = 1$ y $x_{Ox} = 0,5$:

$$E^{0'} = -\frac{RT}{n_e F} \left[\ln \frac{p_{Ox}}{p_R} + \ln \frac{(1-\theta_R)}{(1-\theta_{Ox})} + \frac{c}{2kT} (2\epsilon_{RR} - \epsilon_{OO} - \epsilon_{OR}) \right] \quad (\text{A.2.17})$$

Donde se observa que el potencial formal de la reacción depende del grado de protonación de la macromolécula. Finalmente, la expresión para el potencial en función del grado de oxidación y del pH es

$$E = E^{0'} - (1 + \theta_R - \theta_{Ox}) 2.303 \frac{RT}{n_e F} pH - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{(1-x_{Ox})}{x_{Ox}} - \frac{cN_{av}}{2n_e F} (\epsilon_{OO} + \epsilon_{RR} - 2\epsilon_{OR})(1-2x_{Ox}) \quad (\text{A.2.18})$$

Puede observarse en esta ecuación, que debido a la presencia de las interacciones, surge un potencial formal aparente que depende del grado de oxidación del polímero.

$$E_{ap}^{0'} = E^{0'} - \frac{cN_{av}}{2n_e F} (\epsilon_{OO} + \epsilon_{RR} - 2\epsilon_{OR})(1-2x_{Ox}) \quad (\text{A.2.19})$$

Reemplazando esta expresión en la ecuación (A.2.18) se obtiene:

$$E = E_{ap}^{0'} - (1 + \theta_R - \theta_{Ox}) 2.303 \frac{RT}{n_e F} pH - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{(1-x_{Ox})}{x_{Ox}} \quad (\text{A.2.20})$$

Esta expresión es equivalente a la obtenida en la sección 6.1 del Capítulo 6, para el caso en el que se tienen en cuenta las interacciones entre los sitios.