

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Estudio de la conmutación y mediación rédox de polímeros electroactivos

Autor: **Gabriel Omar Ybarra**

Director: **Dionisio Posadas**



Tesis presentada para optar al título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires

2005

“Life could be described as a complex form of electrochemical entertainment.”

Frank Zappa

Agradecimientos

A Dionisio Posadas por compartir su magnífica visión científica y personal
como un verdadero Maestro.

A Carlos Moina por darme la oportunidad de hacer este trabajo,
contando siempre con su colaboración, y por transmitirme su experiencia.

A Alicia Niño Gómez por apoyar este trabajo.

A María Inés Florit por su excelente disposición y su ayuda en la electrosíntesis de polímeros.

A Fernando Molina por las medidas ópticas.

A Johannes Vos de la Universidad de Dublín y José Olabe por los compuestos de osmio.

A Leonardo Slep y Mario Feliz por sus consejos para mejorar las síntesis de complejos.

A Alejandro Wolosiuk y Mariano Fonticelli por el apoyo, los consejos y la bibliografía.

Al Instituto Nacional de Tecnología Industrial
por el financiamiento económico y por brindarme un lugar de trabajo agradable.

A las autoridades de Departamento de
Química Inorgánica, Analítica y Química Física por la ayuda recibida.

A la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires
por la formación recibida, y a los docentes reforzaron mi interés en la química,
especialmente a Laría, Calvo, Olabe, Blesa, Galo, Gordillo, Battaglini y Fernández Prini.

A Pablo Corengia por los momentos y proyectos compartidos en Ingeniería de Superficies,
y a su *troupe* insuperable: Gabriela, Leonardo, Evangelina, Federico y Daniel.

A todos los amigos y compañeros del INTI,
en especial a Miguel, Zulema, Matías, Diego, Marcos, Andrea, Cristobal, Irene, Damián, Liliana,
Mónica, Antonio, Estefanía, Alejandra, Andrés, Marina, Graciela, Germán, Esteban, Anahí,
y, con un abrazo extra-large, a Rosita y Carolina.

A mis primos.

A Paola, Mariano, Facundo y Valentina.

A mis padres.

Resumen

Los polímeros electroactivos, capaces de oxidarse y reducirse reversiblemente, exhiben una variedad de propiedades que los convierten en excelentes materiales para aplicaciones en sistemas químicos integrados. Este trabajo se concentra en dos aspectos de estos materiales: en primer lugar, la mediación rédox (es decir, su habilidad para actuar como mediadores de la transferencia electrónica entre un par rédox en solución y un electrodo, proceso en el cual se basan aplicaciones tales como biosensores y dispositivos electrónicos a escala nanométrica) y, en segundo lugar, la conmutación rédox (o sea, el pasaje de la forma reducida del polímero a la oxidada y viceversa, lo cual involucra importantes cambios en la conductividad junto con procesos simultáneos, tales como el intercambio de iones y solvente con el medio y cambios en el volumen ocupado por el polímero).

La mediación rédox fue estudiada empleando tres polímeros electroactivos de diferentes características: poli(anilina), poli(*o*-aminofenol) y $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_x\text{Cl}]\text{Cl}$. Los resultados fueron analizados con una formulación teórica, desarrollada en este trabajo, sobre la cinética de las reacciones electroquímicas mediadas por polímeros rédox para el caso de transferencia electrónica en la interfaz polímero-solución en el contexto de voltametría de electrodo de disco rotatorio.

Por otro lado, se implementó la utilización de un electrodo anillo como detector amperométrico de protones generados en un electrodo disco. Esta técnica fue evaluada y aplicada al estudio del intercambio de protones con el medio externo de películas de poli(arilaminas) durante la conmutación rédox, determinándose cualitativamente la salida y entrada de protones.

Además, se estudió la morfología de películas de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$, así como el *swelling* causado por acidificación, mediante microscopía de fuerza atómica, discutiendo las posibles razones para el *swelling* observado. Las propiedades de transporte de carga fueron determinadas y se encontraron dependientes del pH de la solución externa, analizándose la conexión entre el *swelling* y el transporte de carga a diferente pH. Finalmente, la dependencia del volumen de las películas con el estado de oxidación fue determinado por microscopía óptica.

Palabras clave: Polímeros rédox; polímeros conjugados; mediación rédox; conmutación rédox; electrodo disco-anillo; swelling.

Abstract

Electroactive polymers exhibit a variety of features which makes them excellent materials for applications in integrated chemical systems. This work focuses in two aspects of these materials: firstly, the redox mediation (i.e. their ability to mediate electron transfer reactions between a redox couple in solution and the electrode, which is the cornerstone for many applications, notably in biosensors and electronic devices at the nanometer scale) and, secondly, the redox switching of these polymers (i.e. the commutation between reduced and oxidized states, which involves important changes in conductivity in conjunction with simultaneous processes such as ion and solvent exchange with the media and swelling/shrinkage of the material).

Redox mediation was studied using three electroactive polymers of different characteristics: poly(aniline), poly(*o*-aminophenol) and [Os(bpy)₂(PVP)_xCl]Cl. The results were analyzed with a theoretical formulation of the kinetics of electrochemical reactions mediated by redox polymers for the case of exchange reaction at the polymer-solution interface in the context of rotating disc electrode voltammetry.

The use of a ring electrode as an amperometric detector of protons generated on a disk electrode was evaluated and applied to study the proton exchange with the media of poly(arilamines) films during the redox switching and, in this way, proton ejection/injection has been qualitatively measured.

The morphology of [Os(bpy)₂(PVP)₁₀Cl]Cl films, as well as their swelling caused by acidification, were studied by atomic force microscopy and the possible reasons for the observed volume changes were discussed. Charge transport properties were measured and found to be dependant on the external solution pH; the connection between swelling and charge transport at different pH was analyzed. Finally, the dependence of films volume on the oxidation state was measured by optical microscopy.

Keywords: redox polymers; conjugated polymers; redox mediation; redox switching; ring-disc electrodes; swelling.

Contenido

Resumen / Abstract

Capítulo 1 **Introducción**

- 1.1 Polímeros electroactivos
 - 1.1.2 Polímeros conjugados
 - 2.5.2 Polímeros rédox
- 1.2 Fisicoquímica y aplicaciones de los polímeros electroactivos
- 1.3 Objetivos
- 1.4 Referencias

Capítulo 2 **Aspectos teóricos de la mediación rédox en electrodos recubiertos con películas de polímeros electroactivos**

- 2.1 Introducción
- 2.2 Polímeros electroactivos como mediadores
- 2.3 Planteo del problema
- 2.4 Termodinámica de la mediación
- 2.5 Cinética de la mediación
 - 2.5.1 Corriente en la interfaz electrodo-polímero
 - 2.5.2 Transporte de carga en el polímero
 - 2.5.3 Transferencia electrónica en la interfaz polímero-solución
 - 2.5.4 Transferencia de iones en la interfaz polímero-solución
 - 2.5.5 Potencial eléctrico en la interfaz polímero-solución
 - 2.5.6 Transporte de materia en la solución
- 2.6 Curvas corriente-potencial en el estado estacionario
 - 2.6.1 Ecuación general
 - 2.6.2 Tratamiento simplificado para transporte de carga en el polímero rápido
 - 2.6.3 Efectos del transporte electrónico sobre la curva corriente-potencial
 - 2.6.4 Diagrama cinético
- 2.7 Permeación dentro de la película
- 2.8 Criterios de diagnóstico
- 2.9 Conclusiones
- 2.10 Referencias

Capítulo 3 **Revisión de casos de estudio de reacciones de transferencia electrónica sobre electrodos recubiertos con películas electroactivas**

- 3.1 Mediación rédox

- 3.2 Permeación
- 3.3 Transporte de carga
- 3.4 Comparación con la teoría de transferencia de carga en fase homogénea
- 3.5 Referencias

Capítulo 4 **Parte experimental**

- 4.1 Celdas, electrodos y reactivos
- 4.2 Métodos de modificación de electrodos con polímeros electroactivos
 - 4.2.1 Polímeros redox $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_x\text{Cl}]\text{Cl}$
 - 4.2.2 Electrosíntesis de poli(arilaminas)
- 4.3 Mediciones electroquímicas
- 4.4 Desarrollo de una técnica de detección de flujo de protones mediante el empleo del electrodo disco-anillo rotatorio
 - 4.4.1 Fundamento
 - 4.4.2 Implementación experimental
 - 4.4.3 Factores que influyen en la eficiencia de detección
 - 4.4.4 Modelos desarrollados para casos límite
 - 4.4.5 Limitaciones de la técnica
- 4.5 Microscopía de fuerza atómica
- 4.6 Sistema de captura y procesamiento de imágenes de microscopía óptica
- 4.7 Referencias

Capítulo 5 **Electrodos recubiertos con películas de poli(anilina): Intercambio de protones durante la conmutación redox y mediación de la transferencia de carga**

- 5.1 Intercambio de protones durante la conmutación redox
- 5.2 Respuesta frente a especies redox en solución
- 5.3 Referencias

Capítulo 6 **Electrodos recubiertos con películas de poli(*o*-aminofenol): Intercambio de protones durante la conmutación redox y mediación de la transferencia de carga**

- 6.1 Características voltamétricas de los electrodos recubiertos con películas de PAP
- 6.2 Intercambio de protones durante la conmutación redox en electrodos recubiertos con películas de poli(*o*-aminofenol)
- 6.3 Respuesta de los electrodos recubiertos con PAP frente a especies redox en solución
 - 6.3.1 Óxido-reducción de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$
 - 6.3.2 Reducción de Fe(III)

- 6.4 Conclusiones
- 6.5 Referencias

**Capítulo 7 Electroodos recubiertos con películas de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$:
Efecto del pH y el estado de oxidación sobre el volumen de las películas**

- 7.1 Características voltamétricas de los electrodos recubiertos
 - 7.1.1 Voltametrías cíclicas en condiciones de difusión acotada y difusión semiinfinita
 - 7.1.2 Evaluación del transporte de carga
 - 7.1.3 Evaluación del potencial Donnan
- 7.2 Efecto del pH y del estado de oxidación sobre el volumen de las películas
 - 7.2.1 Morfología de los depósitos poliméricos vista por AFM
 - 7.2.2 Drop coating *vs.* spin coating
 - 7.2.3 Efecto del pH sobre el volumen de las películas
 - 7.2.4 El equilibrio osmótico
 - 7.2.5 Un modelo más simple para el tratamiento del *swelling*
 - 7.2.6 Efecto del electrolito en el *swelling* de depósitos de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$
 - 7.2.7 Efecto del pH en el transporte de carga
 - 7.2.8 Efecto del potencial aplicado sobre el volumen de las películas
- 7.4 Conclusiones
- 7.5 Referencias

**Capítulo 8 Electroodos recubiertos con películas de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_x\text{Cl}]\text{Cl}$:
Respuesta frente a la óxido-reducción de especies rédox en solución**

- 8.1 Introducción
- 8.2 Resultados
- 8.3 Discusión
- 8.4 Conclusiones
- 8.5 Referencias

Capítulo 9 Consideraciones finales

Apéndices

Introducción

En este capítulo presentaremos las características más sobresalientes de los polímeros electroactivos. Reseñaremos brevemente las propiedades de los electrodos recubiertos con películas delgadas formadas con estos materiales, los fenómenos involucrados en su respuesta electroquímica y algunas aplicaciones tecnológicas.

1.1 Polímeros electroactivos

Los polímeros naturales como la goma, el algodón y la madera han sido empleados durante siglos. Los primeros polímeros sintéticos¹ fueron descubiertos a principios del siglo XX y despertaron un gran interés debido principalmente a sus propiedades mecánicas. Respecto de sus propiedades eléctricas, éstos se comportaban invariablemente como aislantes. Sin embargo, en 1977 se produjo el descubrimiento de polímeros orgánicos de alta conductividad, lo cual disparó una ola de investigación tanto fundamental como aplicada.

Estos polímeros presentan además una respuesta electroquímica muy vasta, denominándoseles genéricamente polímeros electroactivos. La electroactividad de estos polímeros —es decir, su capacidad para participar en reacciones electroquímicas— se debe a la presencia de portadores de carga móviles. Pueden encontrarse dos grandes familias de polímeros electroactivos donde la naturaleza de los portadores de carga y los procesos de transporte son distintos. En esto nos basaremos para hacer una clasificación en dos grupos: polímeros conjugados y polímeros redox.

1.1.1 Polímeros conjugados

El impulso inicial para el desarrollo de los polímeros conjugados se dio en 1973 al encontrarse que el po-

li(nitruro de azufre) $(SN)_n$ tiene una conductividad comparable a la de los metales,² volviéndose incluso superconductor a temperaturas cercanas al cero absoluto.³ La alta conductividad de este polímero lineal se debe a la presencia de un electrón desapareado en cada unidad monomérica; en conjunto, éstos semillenan los niveles energéticos de la banda de valencia. Al no existir una zona de energías prohibidas entre estados ocupados y desocupados, los electrones desapareados pueden moverse fácilmente al aplicar un campo eléctrico. A diferencia del poli(nitruro de azufre), la mayoría de los polímeros son sistemas de capa cerrada con todos los electrones apareados y esta configuración conduce a materiales aislantes.

En 1976 se observó que la conductividad del poli(nitruro de azufre) aumenta un orden de magnitud luego de ser expuesto a agentes oxidantes tales como el bromo.⁴ La entidad conductora ya no es un polímero neutro sino un catión polimérico, preservándose la electroneutralidad mediante la incorporación de la forma reducida del agente oxidante, tribromuro en el caso de exposición al bromo.

Poco después, Heeger y MacDiarmid aplicaron la misma química rédox a películas de poli(acetileno) $(CH)_n$ sintetizadas por Shirakawa* y encontraron un incremento de 7 a 12 ordenes de magnitud en la conductividad por exposición del polímero a agentes oxidantes,⁵ llamando dopaje p a este proceso por similitud con la física de los semiconductores. Resultados semejantes fueron obtenidos por exposición a agentes reductores (dopaje n).

El mismo principio rédox fue aplicado exitosamente a un gran número de polímeros orgánicos. En algunos casos, la oxidación o reducción del polímero a estados de alta conductividad puede ser obtenida electroquímicamente sometiendo al polímero neutro a un potencial adecuado en una celda electroquímica; este proceso requiere del ingreso de iones de la solución para neutralizar las cargas de la cadena. Algunos polímeros, tales como el poli(pirrol),⁶ el poli(tiofeno),⁷ la poli(anilina)⁸ y sus derivados, pueden además

* Por accidente. Todo el desarrollo de películas de polímeros conjugados tendría su origen en el error de un anónimo colaborador de Shirakawa que al usar un abundante exceso de catalizador de Ziegler-Natta obtuvo películas de aspecto metálico en lugar del habitual polvo negro.

sintetizarse por oxidación electroquímica y polimerización simultánea de los monómeros en el electrodo.

El poli(acetileno) es el más simple de los llamados polímeros conjugados. La principal característica estructural de los polímeros conjugados es un sistema π extendido en un gran número de unidades monoméricas. Las estructuras neutras de algunos de los polímeros conjugados más estudiados se muestran en la Figura 1.1. Todos contienen el sistema π conjugado requerido para la electroactividad y pueden ser oxidados electroquímicamente a los estados conductores incorporando aniones para compensar la carga.

Erróneamente podría pensarse que el sistema π conjugado del poli(acetileno) conduce a una sucesión de enlaces C-C equivalentes donde los electrones π están deslocalizados en toda la cadena, tal como lo indicaría el modelo de Hückel.⁹ De ser esto cierto, el poli(acetileno) tendría una conductividad comparable a la de los metales, cosa que no sucede a menos que sea dopado. En realidad, los enlaces no son equivalentes y no existe tal grado de deslocalización electrónica.¹⁰ Debido un efecto análogo a la distorsión Jahn-Teller, llamado distorsión Peierls, el poli(acetileno) consiste prácticamente de una sucesión de enlaces dobles y simples alternados como se muestra en la Figura 1.2a. De igual modo, un hipotético polímero conductor H_n formado por átomos de hidrógeno equidistantes se descompondría en moléculas de hidrógeno al disminuir y aumentar alternadamente la distancia internuclear debido a la distorsión Peierls.¹¹

El efecto de los agentes oxidantes como el Br_2 es quitar electrones de la cadena π conjugada provocando la formación de un radical catión llamado polarón (Figura 1.2b). El polarón está localizado en parte por la atracción electrostática con el contraión formado (Br_3^-) y en parte por un cambio local en la geometría del catión radical respecto de la molécula neutra. La movilidad del polarón puede ser alta y la carga es transportada a lo largo de la cadena como se muestra en la secuencia de la Figura 1.2c-e. Como el contraión tiene menor movilidad, se requiere una alta concentración de contraiones para que el polarón pueda moverse en el campo de contraiones cercanos.

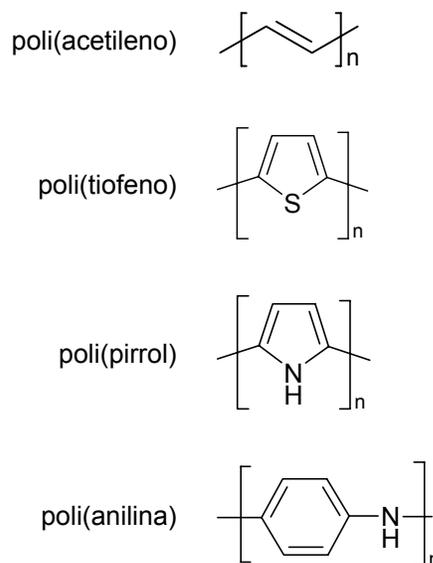


Figura 1.1: Estructuras esquemáticas de algunos polímeros conjugados.

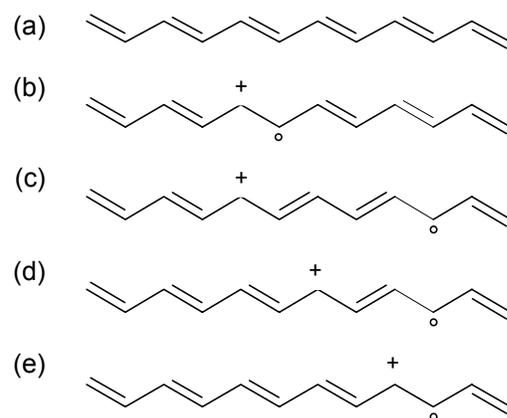


Figura 1.2: (a-b) Formación de un radical catión o polarón al quitar un electrón de una cadena π conjugada. (c-e) Migración del polarón.

Si se quita un segundo electrón de una sección ya oxidada del polímero puede formarse un segundo polarón independiente, o bien un bipolarón en el caso de que se quite el electrón desapareado del primer polarón. Las cargas del bipolarón se mueven en conjunto como un par.

Además de la movilidad de polarones y bipolarones, el valor de la conductividad de un material polimérico puede estar limitada por el salto electrónico entre distintas cadenas, el porcentaje de cristalinidad¹² y factores macroscópicos como el contacto entre distintos dominios cristalinos o bordes de grano.¹³

A diferencia del poli(acetileno), cuya cadena está formada íntegramente por enlaces C-C, la conjugación de enlaces π en la poli(anilina) se logra por el solapamiento de los orbitales p_z del átomo de nitrógeno y los átomos de carbono en el anillo aromático. Debido a la participación de átomos

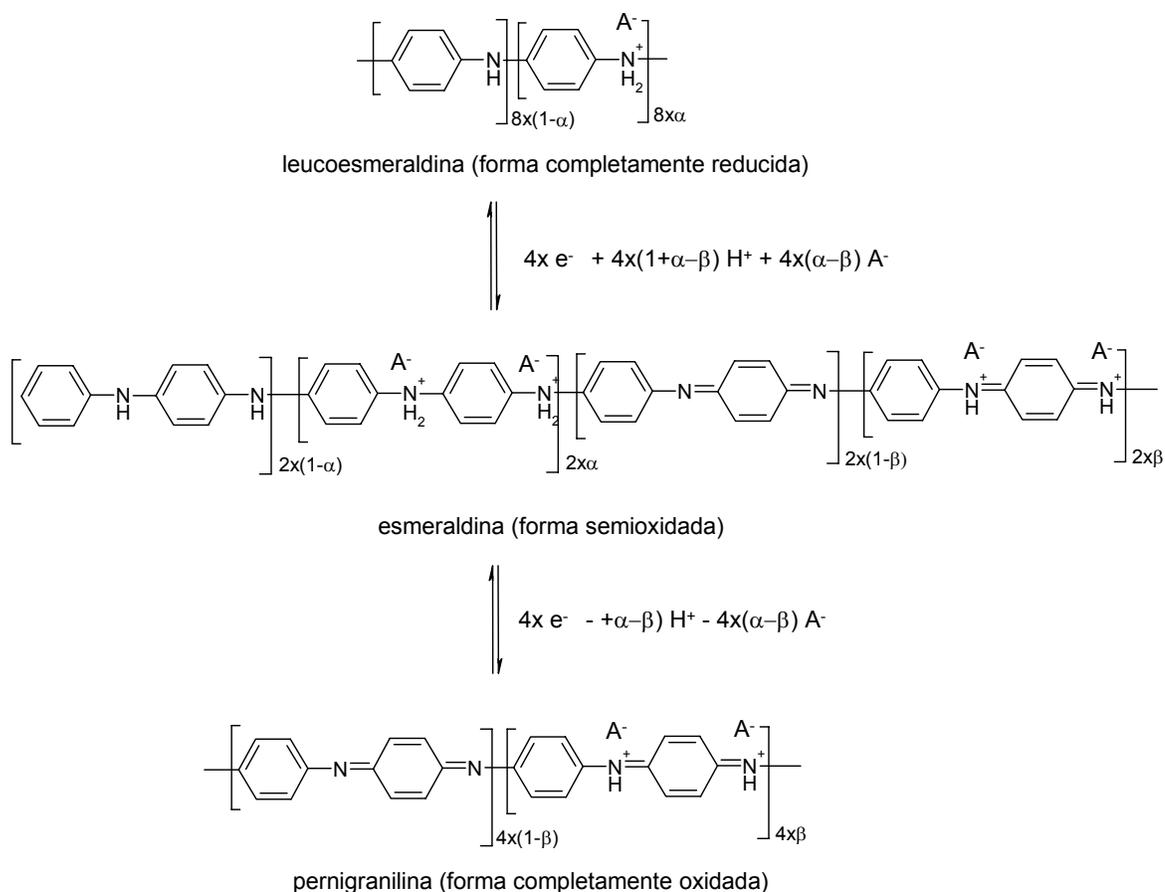


Figura 1.3: Estados rédox de la poli(anilina).

de nitrógeno con carácter básico en la cadena, la poli(anilina) tiene una química más compleja que los polímeros conjugados de enlace C-C como el poli(acetileno). Sus propiedades eléctricas dependen del grado de oxidación y protonación. En la Figura 1.3 se muestran las formas de la poli(anilina) a medida que es progresivamente oxidada. Solamente la forma semioxidada, la esmeraldina, es altamente conductora, con valores de conductividad del orden de 1 S cm^{-1} a pH 0; las formas completamente oxidada y reducida tienen conductividades varios ordenes de magnitud menor. Por otro lado, la protonación de los átomos de nitrógeno juega un papel fundamental; a $\text{pH} > 3$ la PANi no presenta electroactividad. La protonación de la esmeraldina provoca la remoción de electrones del sistema π (dopaje p) incrementando la conductividad alrededor de un orden de magnitud por unidad de pH; en cambio, para las formas reducidas y oxidadas el efecto no es significativo.

1.1.2 Polímeros rédox

Los polímeros rédox están formados por un esqueleto polimérico electroinactivo al que se le han unido grupos con actividad rédox, por lo general complejos de metales de transición. A diferencia de los polímeros conjugados, donde los procesos electroquímicos involucran la reorganización de los enlaces y deslocalización de carga dentro de la molécula, la electroactividad de estos polímeros está localizada en los centros rédox, que le aportan al material sus propiedades químicas, electroquímicas y ópticas. Los tipos más usuales de unión del grupo rédox al polímero son por coordinación y por atracción electrostática.

Los polímeros rédox de coordinación contienen grupos que pueden actuar como ligandos para coordinar iones metálicos. Por ejemplo, en el metalopolímero $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_x\text{Cl}]\text{Cl}$ cuya estructura se muestra en la Figura 1.4, la poli(4-vinilpiridina) o PVP provee tanto la estructura polimérica como el ligando —el grupo piridilo— al cual se unen los complejos que actúan como sitios rédox. Su estabilidad química se debe a la naturaleza del enlace metal-ligando.

Los polímeros de intercambio iónico o polielectrolitos contienen sitios cargados que pueden atraer especies en

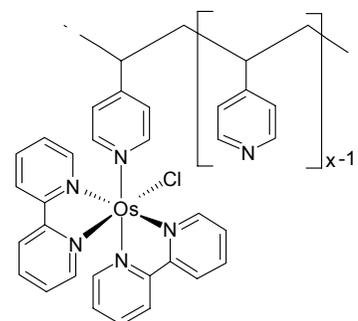


Figura 1.4: Estructura esquemática del polímero $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_x\text{Cl}]\text{Cl}$.

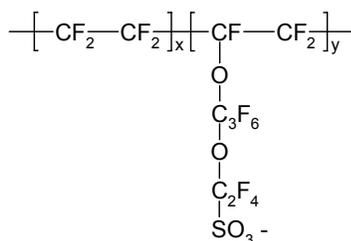


Figura 1.5: Estructura del Nafion, un polielectrolito que puede incorporar sitios rédox de carga positiva por intercambio iónico.

solución mediante intercambio iónico. Esta propiedad fue explotada en la síntesis de polímeros rédox con sitios electroactivos cargados unidos electrostáticamente. Tienen una inestabilidad intrínseca debida a la tendencia del grupo rédox a pasar a solución. Como ejemplo de polímero de intercambio aniónico puede mencionarse la poli(4-vinilpiridina) protonada; en medio suficientemente ácido, se comporta como una resina de intercambio aniónico y puede incorporar iones negativos,¹⁴ tales como el par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Otro ejemplo relevante es el Nafion (Figura 1.5); éste es un polímero que contiene grupos sulfonato y que por intercambio iónico puede incorporar cationes tales como el par $\text{Os}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$.

La conducción en los polímeros rédox procede como una serie de reacciones de autointercambio electrónico entre grupos rédox adyacentes mediante un mecanismo llamado salto electrónico. Para mantener la electroneutralidad, el transporte electrónico a través de la película debe estar acompañado por el movimiento de contraiones.

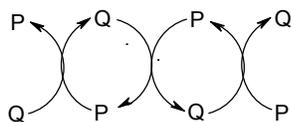


Figura 1.6: Representación esquemática del proceso de salto electrónico. Q y P corresponden a sitios rédox reducidos y oxidados respectivamente.

Si Q y P representan a los sitios rédox reducidos y oxidados, la reacción de autointercambio electrónico puede expresarse como $\text{P} + \text{Q} \rightarrow \text{Q} + \text{P}$. La sucesión de reacciones de autointercambio responsables de la conductividad en los polímeros rédox se muestran en un esquema tipo ping-pong en la Figura 1.6.

El modelo más simple para tratar el salto electrónico considera que dos sitios, uno oxidado y otro reducido, inicialmente alejados deben aproximarse hasta una distancia δ donde puede producirse la transferencia electrónica.¹⁵ Este proceso puede tratarse como un problema difusional y, si está limitado por la transferencia electrónica, el coeficiente de difusión electrónico está relacionado con la constante cinética de autointercambio electrónico k según

$$D_e = \frac{1}{6} k \delta^2 C_T \quad (1.1)$$

donde C_T es la concentración total de sitios rédox. Existen modelos más completos que dan una adecuada descripción de varios sistemas, considerando además las interacciones

entre sitios y el acoplamiento entre los movimientos iónico y electrónico.¹⁶

Ciertos polímeros electroactivos con estructura tipo escalera podrían considerarse un tipo particular de polímero redox donde la transferencia electrónica está acompañada de una reestructuración de enlaces en el centro redox. Estos polímeros tienen pequeñas regiones de enlaces π conjugados separados por barreras aislantes. Las zonas de conjugación π actúan como sitios redox, produciéndose el transporte de carga mediante salto electrónico entre ellas. A pesar de la reorganización de enlaces, su comportamiento puede ser generalmente bien descrito con los modelos desarrollados para los polímeros redox.

Un ejemplo de este tipo de polímeros escalera es el poli(*o*-aminofenol). Tiene una estructura química diferente de la poli(anilina) y consiste de una serie alternada de anillos bencénicos y heterociclos. El paso de la forma reducida a la oxidada involucra dos electrones y dos protones, además de la conversión de un anillo bencénico en quinóideo (Figura 1.7).

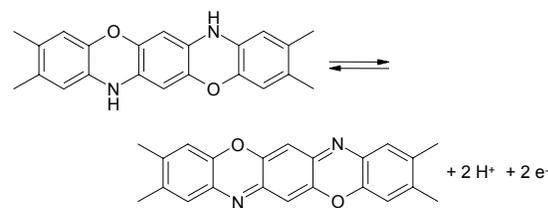


Figura 1.7: Óxido-reducción del PAP.

1.2 Fisicoquímica y aplicaciones de los polímeros electroactivos

Los polímeros electroactivos se destacan por su propiedades conductoras. No obstante, el fenómeno de conducción es de naturaleza mixta: involucra tanto el movimiento de iones como el de electrones.

Recordemos que la conductividad σ surge a partir de la ley de Ohm como la constante de proporcionalidad entre la densidad de corriente \mathbf{J} y el campo eléctrico \mathbf{F} aplicado:

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{F} \quad (1.2)$$

y depende de la densidad N_k de portadores con carga z_k y movilidad μ_k según:

$$\sigma = N_e u_e e + \sum_{\text{iones}} N_i u_i |z_i| e = \sigma_{el} + \sigma_{ion} \quad (1.3)$$

Por lo tanto, la conductividad en estos materiales puede expresarse como suma de las contribuciones iónica y electrónica.

Para ilustrar este punto, consideremos dos ejemplos de electrodos de estructura sándwich donde se establecen flujos iónicos o electrónicos muy particulares. En primer lugar, un tipo de electrodos empleados en *celdas de combustible*,¹⁷ diseñados con el objetivo de convertir energía química –la involucrada en la reacción de formación de agua a partir de los gases hidrógeno y oxígeno– en energía eléctrica. Con ese fin, dos películas porosas de Pt depositadas sobre cada lado de una membrana de Nafion actúan como ánodo y cátodo (Figura 1.8). El hidrógeno gaseoso es oxidado en el ánodo generando protones que migran hacia el cátodo, donde participan de la reducción del oxígeno produciendo agua. No se requiere de un electrolito líquido y los electrodos están inmersos en una fase gaseosa; por este motivo a estos polímeros se los denomina electrolitos sólidos. En este arreglo se genera un *flujo de iones* sin necesidad de que haya una fase electrolítica líquida presente.

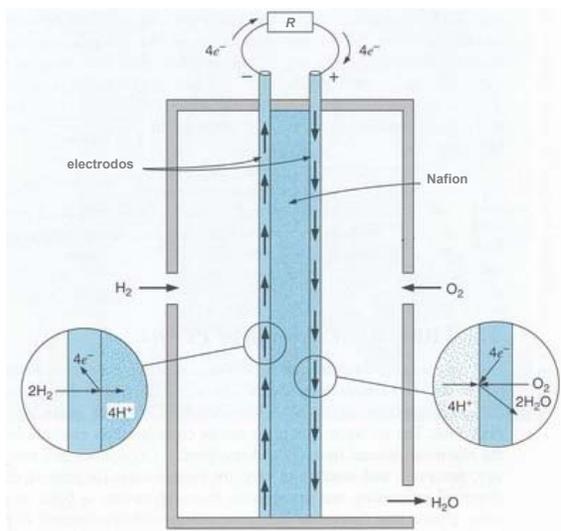


Figura 1.8: Empleo de un polielectrolito como conductor de protones en electrodos de celdas de combustible.

Consideremos ahora otro tipo de electrodo sándwich: una película delgada de polímero rédox conteniendo una mezcla equimolar de sitios Os^{2+}/Os^{3+} recubierto en ambas caras por depósitos metálicos. En tales condiciones, al aplicar una diferencia de potencial entre los metales, se reduce Os^{3+} en el cátodo y se oxida Os^{2+} en el ánodo. Mediante un proceso de salto electrónico, eventualmente se llega a un estado estacionario de perfiles lineales de concentración, de tal modo que circula una corriente constante entre los dos electrodos (Figura 1.9). Por lo tanto, en este caso se genera un *flujo de electrones* en ausencia de una fase electrolítica líquida externa.

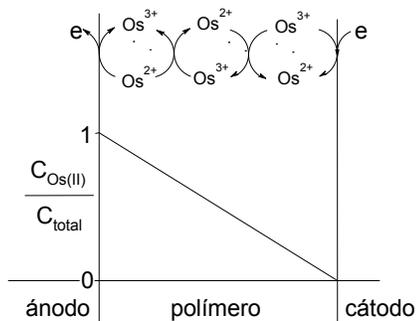


Figura 1.9: Esquema de un electrodo sándwich producido por deposición del polímero rédox poli[Os(bpy)₂(vpy)₂] sobre Pt (ánodo) recubierto luego por una película de oro poroso. Partiendo de una mezcla equimolar de Os(II)/Os(III) se alcanza el perfil lineal de concentraciones.

Estos ejemplos son interesantes porque ilustran algunas capacidades de las películas de polímeros para el transporte de carga iónica y electrónica. Los polímeros electroactivos con transporte de carga de carácter mixto tienen una gran riqueza electroquímica. Esto permite una amplia variedad de diseños de electrodo y aplicaciones¹⁸ que aprovechan las

peculiaridades de cada forma de conducción tal como se ilustra con los ejemplos de la Figura 1.10.

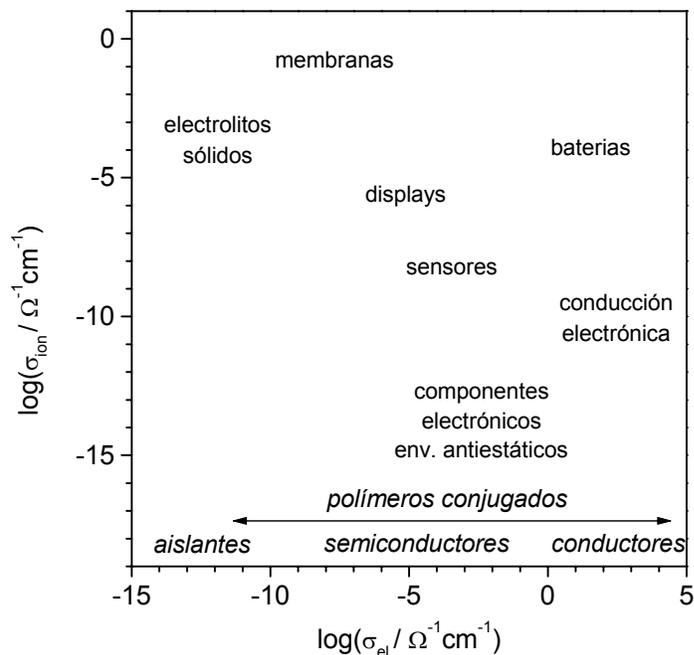


Figura 1.10: Algunas aplicaciones de polímeros conjugados según sus conductividades iónica y electrónica. En letra inclinada se muestran los rangos de conductividad electrónica característicos de los aislantes, semiconductores, conductores y polímeros conjugados.

Directamente relacionado con su mecanismo de conducción por salto electrónico emerge una de las características más utilizadas de los polímeros rédox: su capacidad para funcionar como *mediadores* de la transferencia electrónica.

Consideremos un electrodo modificado con un polímero rédox sumergido en una solución en la que se encuentra al menos un componente de un par rédox (Figura 1.11). El polímero, aun estando en condiciones de muy baja conductividad, es capaz de transferir electrones desde los centros rédox hacia el metal base y viceversa a través de un mecanismo de salto electrónico. La reacción interfacial entre un componente del par externo en solución y otro del polímero es en realidad una reacción de transferencia electrónica

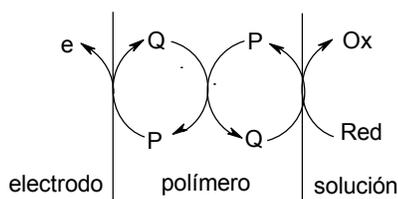


Figura 1.11: Un polímero redox puede actuar como mediador una reacción de transferencia electrónica $Red \rightarrow Ox + e^-$. Q y P son sitios redox reducidos y oxidados en el polímero.

en la cual uno de los pares redox se encuentra inmovilizado en una matriz polimérica.

Si la reacción entre los sitios redox en el polímero y la especie soluble está cinéticamente favorecida, la mediación puede disminuir considerablemente el sobrepotencial necesario para que una cierta reacción de transferencia electrónica ocurra a una velocidad apreciable sobre un electrodo. Este efecto electrocatalítico es aprovechado para aumentar la eficiencia de sensores y desarrollar racionalmente *sistemas químicos integrados*.^{*,19}

La mediación redox juega un papel fundamental en los *biosensores amperométricos* (Figura 1.12).²⁰ Éstos constan básicamente de una enzima oxidorreductasa conectada eléctricamente a un electrodo a través de un mediador redox. En una primera etapa, el grupo prostético de la enzima (por ejemplo, glucosa oxidasa) es reducido al recibir electrones provenientes de la oxidación selectiva de un sustrato (glucosa). A continuación, la enzima retorna a su estado oxidado al transferir electrones a un mediador redox; en la naturaleza este papel lo cumplen ciertos compuestos solubles como el flavín adenin dinucleótido. El mediador redox luego transfiere los electrones al electrodo, produciéndose una corriente eléctrica relacionada con la concentración de sustrato. Los polímeros redox son preferidos como mediadores frente a las especies solubles debido a su mayor estabilidad y la posibilidad de construir sistemas integrados.²¹

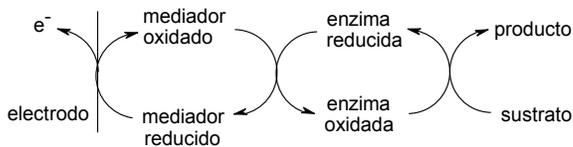


Figura 1.12: Utilización de mediadores redox en un sensor enzimático amperométrico.

Por otro lado, la reacción entre los sitios redox en el polímero y la especie soluble puede determinar que ésta sea espontánea sólo en un sentido: sólo ocurre apreciablemente o la reducción o la oxidación. En cierta forma, este comportamiento se asemeja al funcionamiento de los diodos, permitiendo el paso de corriente sólo en un sentido. Basándose en este concepto, es posible construir verdaderos *rectificadores electroquímicos* mediante un esquema bicapa²² como se muestra en la Figura 1.13. En estos sistemas, un electrodo metálico es recubierto con dos capas de polímeros electroactivos de diferente potencial estándar, de modo

* Los sistemas químicos integrados son sistemas multifases organizados estructuralmente a nivel nanométrico para cumplir una función específica, empleando para ello una variedad de materiales: metales, polímeros, semiconductores, membranas, etc.

que forzosamente la transferencia electrónica entre el metal y la capa externa debe ocurrir por mediación de los sitios rédox de la capa interna. Una vez oxidado el polímero externo, éste no puede ser reducido por el polímero interno: la mediación de la reducción está impedida. Como consecuencia, sólo es posible el pasaje de corriente en un sentido.

La capacidad de conmutar reversiblemente entre los estados rédox de los polímeros conjugados hace factible su empleo en *baterías recargables*,²³ aunque aun resten problemas no resueltos, como baja estabilidad frente al ciclado comparado con las baterías inorgánicas. Asimismo, la alta conductividad iónica de estos polímeros permite su uso en supercapacitores, que requieren altas tasas de carga/descarga junto con una alta capacitancia.

Otra cuestión relacionada con estos polímeros es que están conformados por una red de cadenas de polielectrolitos y, por lo tanto, comparten sus propiedades fisicoquímicas. En contacto con una solución electrolítica sufren procesos de cambio de volumen o *swelling*, equilibrio de partición con los iones del medio electrolítico y equilibrio de enlace con aquellos iones que se enlazan específicamente con grupos del polielectrolito, como se muestra muy esquemáticamente en la Figura 1.14.²⁴

El *swelling* de los polímeros es el fundamento de los *actuadores mecánicos electroquímicos*, a veces llamados *músculos artificiales*.²⁵ Consideremos una película del polímero conductor iónico Nafion sostenida parcialmente entre dos contactos metálicos o electrodos tal como se muestra en la Figura 1.15a. Recordemos que en el Nafion las cargas negativas están fijas en la cadena en tanto que los cationes son móviles, por lo que al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos metálicos, se genera un flujo de iones positivos hacia el electrodo negativo. Como resultado, el polímero se hincha en la región cercana al electrodo negativo y se deshincha en las proximidades del positivo, generando una tensión que provoca una curvatura de la película (Figura 1.15b). También se han desarrollado microactuadores mecánicos basados en el mismo principio empleando polímeros conjugados, tales como el poli(tiofeno), poli(anilina) y poli(pirrol).²⁶

El equilibrio iónico entre los polímeros conductores y el

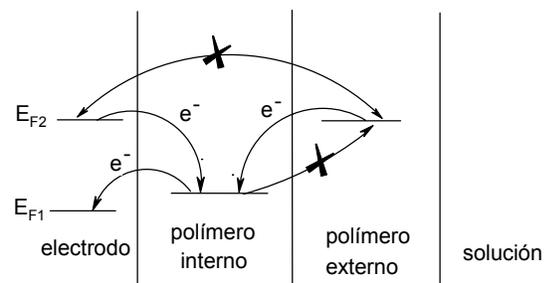


Figura 1.13: Esquema de un rectificador electroquímico bicapa.

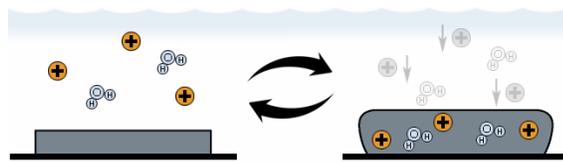


Figura 1.14: Swelling de un polímero electroactivo.

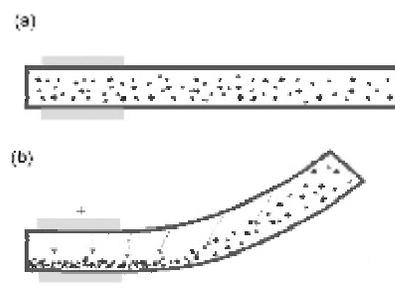


Figura 1.15: Esquematización del funcionamiento de un actuador mecánico electroquímico. La aplicación de un campo eléctrico induce la deformación de una película de polímero electroactivo sostenida por dos contactos metálicos.

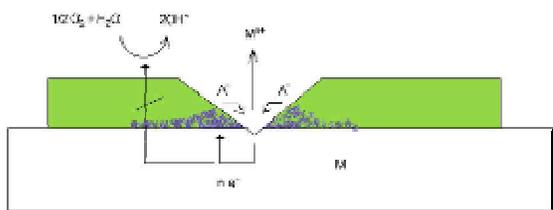


Figura 1.16: Esquema del funcionamiento de un recubrimiento inteligente de polímero conductor dopado con inhibidores de la corrosión para proteger al metal de un daño en la película. Adaptado de Ref. 24.

medio posibilita que éstos puedan ser empleados como resinas de intercambio,²⁷ con la ventaja extra de poder variar la permeabilidad y permselectividad con el estado redox debido a los cambios en estructura e hidrofiliidad implicados.²⁸

El intercambio iónico con el medio que ocurre durante la conmutación redox es la base para un método de protección contra la corrosión (Figura 1.16) en el cual se emplea una película de PAni, aplicada sobre un sustrato metálico como Al, conteniendo inhibidores de la corrosión aniónicos como contraiones. Si la película se daña en algún sitio, en el sustrato base ocurre el proceso anódico de oxidación del metal, en tanto que el proceso catódico consiste en la reducción del oxígeno y/o de la película polimérica. Bajo ciertas condiciones, la reducción de la película viene acompañada de la liberación de aniones, que en este caso son intencionalmente inhibidores de la reacción de reducción del oxígeno. El ingenioso mecanismo que sólo se activa al iniciarse la corrosión –en cierto modo tras el envío de una señal electroquímica al polímero para liberación del inhibidor– a llevado que sus diseñadores lo llaman *recubrimientos inteligentes*.²⁹

En suma, los polímeros electroactivos pueden oxidarse y reducirse en forma reversible en un proceso global que involucra un conjunto de procesos en fase sólida que se solapan e influyen mutuamente. En la conmutación redox se producen reacciones electroquímicas, flujos electrónicos e iónicos, entrada y salida de iones y solvente de la película, reorganización de enlaces, cambios conformacionales, morfológicos y volumétricos. Por la variedad de fenómenos que intervienen en su electroquímica, los polímeros electroactivos constituyen un rico material de estudio y encuentran aplicaciones en campos tan variados como electrocatálisis, electroanálisis, bioelectroquímica, almacenamiento de energía, protección contra la corrosión, sensores, electrónica molecular, actuadores mecánicos y envoltorios antiestáticos.³⁰ Se debe notar que no se han considerado aquí las propiedades ópticas de estos polímeros, que acaparan gran interés científico y tecnológico, en especial por su empleo en la fabricación de dispositivos electrocrómicos.³¹

1.3 Objetivos

El primer objetivo de este trabajo es estudiar la mediación rédox de polímeros electroactivos. Desde el punto de vista teórico, se buscará desarrollar un modelo, basado en trabajos previos, que provea una adecuada descripción de la mediación rédox para el caso de transferencia electrónica en la interfaz polímero-solución. En especial, se procura que el modelo permita: a) evaluar la influencia de los parámetros termodinámicos y cinéticos del sistema; b) establecer criterios de diagnóstico para la identificación del proceso determinante de la velocidad de la reacción de mediación; c) proveer las herramientas teóricas para la interpretación cuantitativa de resultados experimentales.

Experimentalmente, se procurará estudiar distintos sistemas que en conjunto aporten un panorama de casos de mediación rédox interpretables en el contexto del modelo desarrollado. Para ello, se determinará la respuesta electroquímica de películas delgadas de polímeros electroactivos frente especies rédox en solución, empleando tres polímeros diferentes: poli(anilina), poli(*o*-aminofenol) y $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_x\text{Cl}]\text{Cl}$. El trabajo experimental deberá incluir una caracterización previa de los electrodos recubiertos, básicamente de las características voltamétricas y, en los casos en que no se cuente con suficiente información bibliográfica, de la morfología de las películas.

Un segundo objetivo de este trabajo es estudiar algunos fenómenos implicados en la conmutación rédox de los polímeros electroactivos, tales como el *swelling* y el intercambio de iones con el medio. Especial interés se pondrá en la implementación de una técnica para determinar la entrada y salida de protones durante la conmutación rédox de poli(arilaminas).

1.4 Referencias

1. L.H. Bäckeland, *Ind. Eng. Chem.* **5** (1913) 506.
2. V.W. Walatka, M.M. Labes, J.H. Perstein, *Phys. Rev. Lett.* **31** (1973) 1139.
3. R.L. Greene, G.B. Street, L.J. Suter, *Phys. Rev. Lett.* **34** (1975) 577.

4. W.D. Gill, W. Bludau, R.H. Geiss, P.M. Grant, R.L. Greene, J.J. Mayerle, G.B. Street, *Phys. Rev. Lett.* **38** (1977) 1305.
5. C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 1098.
6. A. F. Diaz, *J. Electrochem. Soc.* **123** (1989) 115.
7. G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* **135** (1982) 173.; (b) R. J. Waltman, J. Bargon, A. F. Diaz, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 1459.
8. (a) A.G. MacDiarmid, *Polym. Prep. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **25** (1984) 248; (b) E. Genies, C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.* **195** (1985) 109.
9. M.W. Hanna, *Quantum Mechanics in Chemistry*, 3rd Ed., The Benjamin/Cummings Publishing Co., California, 1981.
10. B. Nordén, E. Kutmeijer, "The Nobel Prize in Chemistry 2000: Conductive polymers," The Royal Swedish Academy of Sciences, Estocolmo, 2000.
11. U. Müller, *Inorganic Structural Chemistry*, Cap. 9, John Wiley & Sons, 1993.
12. J. Joo, S.M. Long, J.P. Pouget, E.J. Oh, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 9567.
13. R. Qian, J. Qiu, *Polym. J.* **19** (1987) 157. J. Roncali, F. Garnier, M. Lemaire, R. Garreau, *Synth. Met.* **15** (1986) 323.
14. (a) M. Sharp, B. Lindholm, E.-L. Lind, *J. Electroanal. Chem.* **274** (1989) 35; (b) B. Lindholm, M. Sharp, *J. Electroanal. Chem.* **198** (1986) 37.
15. (a) H. Dahms, *J. Phys. Chem.* **72** (1968) 362; (b) I. Ruff, V.J. Friedrich, *J. Phys. Chem.* **75** (1971) 3297; (c) I. Ruff, V.J. Friedrich, K. Demeter, K. Csailag, *J. Phys. Chem.* **75** (1971) 3303.
16. M.F. Mathias, O. Haas, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 3174.
17. D. Song, Q. Wang, Z. Liu, M. Eikerling, Z. Xie, T. Navessin, S. Holdcroft, *Electrochim. Acta* **50** (2005) 3347.
18. G. Inzelt, M. Pineri, J.W. Schultze, M.A. Vorotyntsev, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 2403.
19. A.J. Bard, *Integrated Chemical Systems: A Chemical Approach to Nanotechnology*, Wiley, New York, 1994.

20. (a) A. Chaubey, B.D. Malhotra, *Biosens. Bioelect.* **17** (2002) 441; (b) J. Castillo, S. Gáspár, S. Leth, M. Niculescu, A. Mortari, I. Bontidean, V. Soukharev, S. A. Dorneanu, A.D. Ryabov, E. Csöregi, *Sens. Actuators* **102** (2004) 179.
21. A. Wolosiuk, *Tesis*, Universidad de Buenos Aires, 2002.
22. H.D. Abruña, P. Denisevich, M. Umaña, T.J. Meyer, R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981).
23. C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Meneghello, *Electrochim. Acta* **41** (1997) 21.
24. (a) P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953; (b) T. L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Cap. 21, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1960.
25. (a) M. Shahinpoor, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 2343; (b) T. Fernández Otero, M.T. Cortés, *Adv. Mater.* **15** (2003) 279.
26. (a) E.W.H. Jager, E. Smela, O. Inganäs, *Science* **290** (2000) 1540; (b) E. Smela, W. Lu, B.R. Mattes, *Synth. Met.* **151** (2005) 25.
27. C. Weidlich, K.-M. Mangold, K. Juttner, *Electrochim. Acta* **47** (2001) 741.
28. V.M. Schmidt, D. Tegtmeier, J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem.* **385** (1995) 149.
29. M. Kendig, M. Hon, L. Warren, *Prog. Org. Coat.* **47** (2003) 183.
30. P. Chandrasekhar, *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*, Kluwer Academic Pub., Norwell, Massachusetts, 1999.
31. A.J. Heeger, *Curr. App. Phys.* **1** (2001) 247.

Aspectos teóricos de la mediación rédox en electrodos recubiertos con películas de polímeros electroactivos

En este capítulo introduciremos el marco teórico para el estudio de los fenómenos de transferencia y transporte de carga en electrodos recubiertos con películas de polímeros electroactivos. Presentaremos un modelo, basado en trabajos previos y aportes originales, para la interpretación de las curvas estacionarias de corriente-potencial, donde podrán apreciarse el efecto de los diferentes parámetros relevantes del sistema.

2.1 Introducción

La mediación rédox es un fenómeno por el cual una sustancia en contacto con un electrodo base por un lado y con una solución que contiene uno o ambos componentes de un par rédox por el otro es capaz de mediar la transferencia electrónica entre el par rédox y el electrodo base. En este trabajo estaremos interesados en películas de mediador mucho mayores que una monocapa. Los mediadores rédox son sustancias que contienen centros rédox electroactivos, de modo que cuando están en contacto con un electrodo y formando parte de una celda electroquímica adecuada pueden ser reducidos y oxidados reversiblemente.

La ventaja de estudiar la mediación rédox electroquímicamente –es decir, en la configuración recién mencionada– es la posibilidad de modificar la relación de especies reducidas a oxidadas en el mediador rédox simplemente cambiando el potencial aplicado al electrodo base.

El fenómeno de la mediación rédox atrajeron la atención de un gran número de investigadores.¹ Se estudia por conveniencia mediante medidas de curvas de polarización en estado estacionario bajo condiciones hidrodinámicas controladas empleando el electrodo de disco rotatorio, para el cual las expresiones de las corrientes de difusión han sido desarrolladas.² De acuerdo con la ecuación de Levich, la corriente límite de difu-

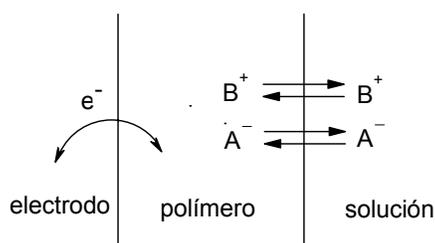


Figura 2.1: Movimiento de cargas en las interfaces de un electrodo recubierto con una película electroactiva.

sión en el disco debe ser proporcional a la raíz cuadrada de la frecuencia de rotación Ω (véase sección 2.5.6). Bajo estas condiciones la respuesta corriente-potencial obtenida sobre un electrodo recubierto con una película de polímero electroactivo es muy semejante a la de una simple reacción redox sobre la superficie de un electrodo desnudo. No obstante, pueden notarse algunas diferencias importantes. En ocasiones, el potencial de media onda, $E_{1/2}$, tiene un valor intermedio entre el potencial estándar del par redox externo y el del mediador. Algunas veces se observa la rama catódica pero no la anódica (y viceversa). Puede o no presentarse una pre-onda con $E_{1/2}$ igual al potencial de equilibrio del par redox externo. En algunos casos, para valores bajos de Ω la corriente límite para la reacción mediada tiene el mismo valor que sobre el electrodo desnudo, pero es menor para valores altos de Ω .

Varios modelos han sido desarrollado para explicar algunos de los hechos mencionados. La mayoría de ellos se relacionan con la consideración de la corriente límite como criterio de diagnóstico para la identificación del proceso determinante de la velocidad (Apéndice A).³ Sólo unos pocos han tratado la curva voltamétrica completa.⁴ Sin embargo, estos autores no explotaron completamente las posibilidades de su enfoque y no presentaron criterios de diagnóstico a partir de la evaluación de la curva de polarización. Además, tampoco tomaron en consideración la presencia de una diferencia de potencial en la interfaz polímero-solución –es decir, el hecho de que la mediación es una reacción de transferencia de carga interfacial.

En el presente capítulo presentaremos un modelo basado en los trabajos previos de Laviron y Murray que nos permite interpretar muchos de los hechos experimentales y elaborar importantes criterios de diagnóstico para la estimación de parámetros cinéticos.

2.3 Planteo del problema

Consideraremos un sistema compuesto por un electrodo base (conductor electrónico: Au, Pt, carbono vítreo, grafito, etc.) recubierto por un polímero electroactivo en contacto con una solución electrolítica (Figura 2.1). En la interfaz polímero-solución puede haber una reacción electroquímica en la cual la

forma oxidada de la polímero ω se convierte en la forma reducida ρ :



Supondremos que la reacción 2.1 es de un electrón. Para simplificar la notación omitiremos las cargas de las especies ρ y ω . También, por simplicidad, supondremos que no hay otras especies participando de la reacción, como es el caso en la oxidación de poli(anilina) donde se generan protones como consecuencia de la oxidación de leucoesmeraldina a esmeraldina. Como consecuencia de la reacción 2.1 deben ingresar aniones o expulsarse cationes para mantener la electroneutralidad dentro de la fase polimérica.

El transporte de carga dentro del polímero ocurre por el movimiento de electrones e iones. El primero se debe al salto electrónico entre sitios rédox y es equivalente a un proceso de difusión.^{4a,5} El segundo se debe a la migración provocada por el campo eléctrico presente en el interior de la fase polimérica.

El polímero está también en contacto con una solución que contiene un par rédox. Llamaremos R a la especie reducida de este par y O a la oxidada. Las concentraciones en el seno de la solución de estas especies, C_O^S y C_R^S , son conocidas. Además, puede o no estar presente un electrolito inerte en la solución.

En la interfaz polímero-solución hay un proceso de transferencia de carga debido a la reacción de los sitios reducidos (u oxidados) del polímero con las especies oxidadas (o reducidas) en solución:



En la solución, como consecuencia de la reacción 2.2, debe ocurrir difusión de O y R desde o hacia la interfaz polímero-solución. El proceso completo se esquematiza en la Figura 2.2.

Es conveniente hacer un comentario respecto de las diferencias entre los experimentos con y sin la presencia de par rédox en la solución externa. En ausencia del par externo, los experimentos de salto de potencial muestran una *respuesta transitoria* de corriente, pues la carga que puede pasar por el sistema

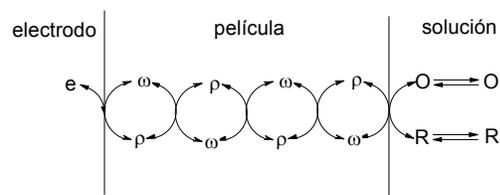


Figura 2.2: Esquema del proceso de mediación rédox en la óxido-reducción de una especie en solución sobre un electrodo recubierto con un polímero rédox.

está acotada por la cantidad de sitios rédox en el polímero. La corriente en la interfaz polímero-solución es de carácter iónico debido a la entrada o salida de iones para compensar la formación de cargas dentro del polímero. Este también es un proceso de transferencia de carga que podría ser descrito en términos de una ecuación tipo Butler-Volmer (véase 2.5.3). Sólo en el caso de una transferencia de carga reversible en esta interfaz la ecuación de equilibrio Donnan es válida (véase 2.5.5).

Por el contrario, en presencia de un par rédox externo, el sistema puede mantener una *corriente estacionaria* en las condiciones de trabajo con un electrodo rotatorio.* Este punto está conectado con la posibilidad de tener, cuando el par externo está presente, dos contribuciones diferentes en la interfaz polímero-solución: una iónica, comentada en el párrafo anterior, y otra debida a la reacción de mediación. Debe notarse que la corriente iónica sólo contribuye en los experimentos transitorios donde al cambiar la relación ω/ρ deben entrar o salir iones en la película. Por el contrario, en estado estacionario, a potencial constante, se establecen perfiles de concentración estacionarios de ω y ρ y por lo tanto no existen corrientes iónicas en la interfaz polímero-solución. La corriente medida se debe en estos casos exclusivamente a la corriente, de carácter electrónico, debida a la reacción de mediación.

2.4 Termodinámica de la mediación

Siguiendo a Laviron,^{4a} para el caso en que no existe diferencia de potencial entre la solución y la fase polimérica (potencial Donnan nulo) podemos escribir para la situación de equilibrio en la interfaz electrodo-polímero:

$$\frac{\omega^E}{\rho^E} = \exp\left(\frac{E - E_{\omega/\rho}^{\circ'}}{RT / nF}\right) \quad (2.3)$$

* Para los tiempos característicos de una medición electroquímica, el consumo o generación de O y R en condiciones de estado estacionario es insignificante, de modo que las concentraciones en el seno de la solución prácticamente no varían y la condición de equilibrio químico nunca se alcanza.

donde ρ^E y ω^E son las concentraciones de las especies reducidas y oxidadas del polímero en la interfaz electrodo-polímero, E es el potencial de electrodo medido respecto a un electrodo de referencia, $E_{\rho/\omega}^{o'}$ es el potencial formal del mediador rédox y F es la constante de Faraday. Si el sistema está en equilibrio, no hay flujo de corriente neta y las concentraciones ρ y ω en toda la película deben ser uniformes debido a la condición de equilibrio material dentro del polímero. Por lo tanto, las concentraciones de ρ y ω en la interfaz polímero-solución son las dadas por la ecuación 2.3.

En general, la concentración total de sitios rédox en el polímero, C_T , puede ser estimada o conocida.

$$C_T = \rho + \omega \quad (2.4)$$

Combinando las ecuaciones 2.3 y 2.4 resulta:

$$\rho = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{\omega/\rho}^{o'}}{RT/nF}\right)} C_T = (1 - \theta) C_T \quad (2.5)$$

$$\omega = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{E - E_{\omega/\rho}^{o'}}{RT/nF}\right)} C_T = \theta C_T \quad (2.6)$$

Aquí $\theta = \omega/C_T$ es la fracción de mediador que se encuentra en estado oxidado. Nótese que en estas condiciones la reacción $\omega + n e = \rho$ está en equilibrio electroquímico y por lo tanto el sobrepotencial es nulo. Puesto que el sistema está en equilibrio, la reacción $\rho + O = \omega + R$ también debe estar en equilibrio gobernado por la siguiente constante:

$$K = \frac{\omega C_R}{\rho C_O} = \exp\left(\frac{E_{O/R}^{o'} - E_{\omega/\rho}^{o'}}{RT/nF}\right) \quad (2.7)$$

donde $E^{\circ}_{O/R}$ es el potencial formal del par rédox en solución. Reemplazando ω/ρ por la ecuación 2.3 obtenemos:

$$\frac{C_R}{C_O} = \exp\left(\frac{E^{\circ}_{O/R} - E}{RT/nF}\right) \quad (2.8)$$

Esta expresión, que no es otra cosa que la ecuación de Nernst, demuestra que en el equilibrio las concentraciones de O y R quedan determinadas por el potencial del electrodo, de la misma manera que sucedería en un electrodo metálico sin recubrimiento polimérico. Esto significa que, independientemente de los valores que puedan adoptar los potenciales formales de los pares rédox en el polímero y la solución, *no existen impedimentos termodinámicos* para que el par rédox en la solución reaccione en cualquiera de los dos sentidos, hacia la reducción o la oxidación.

2.5 Cinética de la mediación

Este problema involucra la consideración de los mecanismos que operan en cada fase y en cada interfaz. Por lo tanto, estaremos interesados en la transferencia de carga en la interfaz electrodo-polímero, el transporte de carga dentro del polímero, la transferencia de carga en la interfaz polímero-solución y la transferencia de materia y carga desde y hacia la solución. Puesto que la mayoría de los trabajos previos han sido intencionalmente realizados bajo condiciones de estado estacionario, nos concentraremos también en estas condiciones.

2.5.1 Corriente en la interfaz electrodo-polímero

El problema de la transferencia de carga en esta interfaz ha sido tratado con detalle por Vorotyntsev y col.⁶ y Murray y col. Por motivos de simplicidad consideraremos que esta reacción es reversible y que no existen interacciones entre sitios, de modo que la ecuación 2.3 puede aplicarse. Esto es aproximadamente válido para polímeros rédox del tipo del $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_x\text{Cl}]\text{Cl}$ pero no para los del tipo poli(*o*-aminofenol) ni lo sería para los polímeros conjugados como la

poli(anilina). De todas formas, incluir interacciones entre primeros vecinos no sería complicado.

2.5.2 Transporte de carga en el polímero

En estado estacionario y suponiendo difusión plana, la corriente puede expresarse en función de la concentración ρ o ω de los sitios rédox reducidos u oxidados como:

$$J_e = \frac{i}{nFA} = -D_\omega \left(\frac{\partial \omega}{\partial x} + \frac{z_\omega \omega F}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (2.9)$$

donde D_ω es el coeficiente de difusión de las especies oxidadas y z_ω su carga que supondremos +1, $\phi(x)$ es el potencial dentro del polímero, A es el área del electrodo y x indica la coordenada perpendicular al electrodo ($0 < x < L$ dentro de la película). Suponiendo la presencia de aniones A de carga -1, provenientes de la solución externa, podemos escribir para el flujo de aniones:⁷

$$J_A = -D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} + \frac{z_A C_A F}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (2.10)$$

donde C_A es la concentración del anión dentro del polímero. Nótese que, en estado estacionario, el flujo de aniones es nulo en presencia de un par rédox en solución, $J_A = 0$. En ausencia de par rédox en solución, dado que la corriente en la interfaz polímero-solución se debe a la transferencia de aniones, el flujo de aniones se iguala al flujo electrónico: $J_A = J_e$.

La condición de electroneutralidad dentro del polímero, suponiendo exclusión Donnan (véase 2.5.4), es:

$$z_A C_A + z_\omega \omega = 0 \quad (2.11)$$

Al considerar que el flujo de aniones es nulo, puede despejarse el gradiente de potencial de 2.10 y reemplazarlo en 2.11, con lo que se obtiene:

$$J_e = -D_\omega \frac{\partial \omega}{\partial x} \left(\frac{z_\omega}{z_A} - 1 \right) \quad (2.12)$$

Suponiendo que el polímero es suficientemente delgado de modo de poder considerar gradientes de concentración lineales, la ecuación 2.12 puede integrarse para obtener la corriente como:

$$J_e = i / nFA = D_e \Delta \omega / L \quad (2.13)$$

donde D_e es el coeficiente de difusión electrónica aparente y L el espesor de la película. Alternativamente, podríamos expresar esta ecuación como $i/nFA = k_e \Delta \omega$ donde $k_e = D_\omega / L$ es una constante de transporte.*

2.5.3 Transferencia electrónica en la interfaz polímero-solución

2.5.3.1 Ecuación cinética

La transferencia de carga ocurre a través de la reacción de mediación $p + O = \omega + R$. Por lo tanto, la corriente puede expresarse como:

$$\frac{i}{nFA} = -k_c \rho^L C_O^L + k_a \omega^L C_R^L \quad (2.14)$$

donde k_c y k_a son las constantes de velocidad electroquímicas en dirección catódica y anódica respectivamente, y el supraíndice L indica que deben considerarse las concentraciones C_R , C_O , ρ y ω de cada especie en la interfaz polímero-solución. Esto nos conduce a la cuestión de la naturaleza de la reacción de mediación. No hay duda de que existe una diferencia de potencial en la interfaz polímero-solución. Entonces el pasaje

* Vale notar que, en todos los casos en que puedan considerarse gradientes lineales, la ley de Fick podrá expresarse de una forma análoga, donde el flujo es directamente proporcional a la diferencia de concentraciones:
 $J = -D \partial C / \partial x = -D \Delta C / L = k \Delta C$.

de cargas (tanto iones como electrones) a través de tal interfaz debe considerarse como un proceso electroquímico de transferencia de carga a través de una interfaz.

Existe un caso muy similar al presente y es el de transferencia de cargas a través de la interfaz entre dos líquidos no miscibles.⁸ Para este tipo de interfaces, Samec⁹ demostró que la ecuación de Butler-Volmer aún sigue siendo válida y que la energía de activación puede ser interpretada en términos de la energía de reorganización del solvente. Este autor parte de la consideración de que a cada lado de la interfaz existen sendos planos de Helmholtz con potenciales $\phi_{H,P}$ y $\phi_{H,S}$ en los que se encuentran los reactivos ρ en el polímero (P) y O en la solución (S), respectivamente. Para que ocurra una transición electrónica adiabática sin radiación, al igual que en la teorías de Marcus y de Levich, los reactivos deben alcanzar una configuración de estado precursor a partir de fluctuaciones térmicas del sistema. De esta manera, es posible expresar la probabilidad de transición en términos de la energía de reorganización del solvente, λ , en ambas fases, y de lo que Samec denomina el cambio de energía interna electroquímica del sistema ΔJ^* . Despreciando las contribuciones entrópicas para este término, Samec expresa ΔJ^* como:

$$\Delta J^* = -ne(\Delta\phi - \Delta\phi^0 + \phi_{H,p} - \phi_{H,s}) \quad (2.15)$$

Con estas consideraciones finalmente puede arribarse a la velocidad de transferencia electrónica neta del tipo:

$$V_{\text{pol} \rightarrow \text{sol}} = k_f \rho_H C_{O,H} - k_b \omega_H C_{R,H} \quad (2.16)$$

donde el subíndice H indica el plano de Helmholtz, k_f y k_b son las constantes de velocidad en sentido directo e inverso, y pueden escribirse como:

$$k_f = k_{ap}^0 \exp\left[-\frac{\alpha n F}{RT} (\Delta\phi_D - \Delta E^0)\right] \quad (2.17)$$

$$k_b = k_{ap}^0 \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (\Delta\phi_D - \Delta E^{o'}) \right] \quad (2.18)$$

donde $\Delta\phi_D$ es la diferencia de potencial entre el polímero y la solución ($\phi_P - \phi_S$), $\Delta E^{o'} = E^{o'}_{\omega/p} - E^{o'}_{O/R}$ y k_{ap}^0 es la constante aparente (sin las correcciones de doble capa a la transferencia electrónica en la interfaz electrodo-solución).¹⁰ Ésta se relaciona con la constante verdadera k_v por:

$$k_{ap}^0 = k_v^0 \exp \left[-\frac{F(z_p + \alpha n)}{RT} \phi_{H,p} + \frac{F(z_O - \alpha n)}{RT} \phi_{H,s} \right] \quad (2.19)$$

con

$$k_v^0 = B \cdot \exp(-\lambda / 4kT) \quad (2.20)$$

donde B es el factor pre-exponencial, y

$$\alpha = \frac{1}{2} + \Delta J^* / 4\lambda \quad (2.21)$$

Está claro entonces que la reacción de transferencia de carga en la interfaz polímero solución debe ser considerada como una reacción de transferencia electrónica y será influenciada por el correspondiente potencial interfacial. Este último punto nos conduce a la consideración del potencial eléctrico en la interfaz polímero-solución, que trataremos en la sección 2.5.5. Pero antes haremos algunas consideraciones sobre las reacciones de transferencia electrónica electroquímica, en solución y por mediación rédox.

2.5.3.2 Similitudes y diferencias entre tres tipos de reacciones de transferencia electrónica: homogénea, electroquímica y mediación

Se han desarrollado expresiones para la constante de transferencia electrónica tanto para reacciones homogéneas como en las interfaces electrodo-solución y entre dos líquidos no miscibles. Este problema no ha sido considerado para la inter-

faz entre un polímero rédox y una solución electrolítica. Intentaremos marcar algunas diferencias y similitudes entre este problema con los resueltos previamente. Consideraremos aquí sólo reacciones de esfera externa, aunque el tratamiento podría extenderse para incluir las de esfera interna.

a) Factores de frecuencia:

La constante para las reacciones en fase homogénea se escriben usualmente en la forma

$$k = Z \cdot \exp(-\Delta G^* / RT) \quad (2.22)$$

donde Z es el factor de frecuencia de colisiones y ΔG^* es la energía libre de activación para formar el precursor del estado activado. En el caso homogéneo, Z se encuentra mediante la resolución de la segunda ley de Fick con las condiciones de contorno adecuadas (se han propuesto¹¹ otras formas posibles, aunque son similares). Para el caso electroquímico, según Marcus, Z es el factor pre-exponencial. Para el caso de mediación, se consideró¹² el factor de frecuencia en electrodos cubiertos por monocapas. En el caso de la mediación rédox, el factor pre-exponencial debería ser el correspondiente al caso electroquímico, dado por el flujo en la interfaz polímero-solución.

b) Trabajo necesario para acercar los reactivos, w^* y w :

Los términos de trabajo en el caso de mediación rédox deberían ser los del caso electroquímico, los cuales están ya incluidos en las ecuaciones de Samec. Es la también llamada corrección por doble capa correspondiente al término $\exp\{-F/RT[(z_p + \alpha n) \phi_{H,P} + (z_O - \alpha n) \phi_{H,S}]\}$ en la ecuación 2.19.

c) La energía de activación:

Según Marcus,¹³ la energía de activación para el caso homogéneo puede expresarse como

$$\Delta G^* = w^* + m^2 \lambda \quad (2.23)$$

donde

$$-(2m+1)\lambda = \Delta G^\circ - (w^* - w) \quad (2.24)$$

$$\lambda = ne^2 \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{r} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_{st}} \right) \quad (2.25)$$

a es el radio iónico (incluyendo la esfera de coordinación), r es la distancia entre los iones en el complejo activado, ϵ_{op} es la constante dieléctrica óptica y ϵ_{st} constante dieléctrica estática. Para el caso electroquímico, la energía de activación es:

$$\Delta G^* = w^* + m^2\lambda / 2 \quad (2.26)$$

con

$$-(2m+1)\lambda = -ne\eta - (w^* - w) \quad (2.27)$$

donde η es el sobrepotencial. Nótese que en la notación de Samec el sobrepotencial es $\Delta\phi_D - \Delta E^\circ$. Las diferencias con el caso homogéneo están en los términos w^* como se explicó y en que la energía de reorganización está dividida por 2, debido a que hay sólo un par redox. La otra diferencia importante es que en el caso de reacciones homogéneas la fuerza impulsora de la reacción es ΔG° , en tanto que en el caso electroquímico la fuerza impulsora es el sobrepotencial. En el caso de la reacción de mediación la fuerza impulsora está compuesta por dos términos: el primero es el ΔG° de la reacción y el segundo, la diferencia de potencial generada por el equilibrio Donnan, el cual juega el papel de sobrepotencial en la interfaz polímero-solución (ec. 2.17-18).

2.5.4 Transferencia de iones en la interfaz polímero-solución

El paso de iones a través de la interfaz polímero-solución también es un proceso de transferencia de carga y pueden en-

contrarse expresiones similares a las de la transferencia electrónica. Podemos relacionar el flujo de aniones en la interfaz con la corriente y la cinética de la transferencia según:

$$\frac{i}{z_A F A} = -k_f C_A^P + k_b C_A^S \quad (2.28)$$

donde las constantes toman formas análogas a las consideradas para la transferencia electrónica:

$$k_f = k_{ap}^0 \exp\left[-\frac{\alpha z F}{RT} (\Delta\phi_D - \Delta\phi^0)\right] \quad (2.29)$$

$$k_b = k_{ap}^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha) z F}{RT} (\Delta\phi_D - \Delta\phi^0)\right] \quad (2.30)$$

$$k_{ap}^0 = k_v^0 \exp\left[-\frac{z F}{RT} [(1-\alpha)\phi_{H,p} + \alpha\phi_{H,s}]\right] \quad (2.31)$$

2.5.5 Potencial eléctrico en la interfaz polímero-solución

A menos que la interfaz sea permeable a todos los iones, se establece una diferencia de potencial, llamado potencial Donnan, entre dos electrolitos en contacto como efectivamente lo son el polímero redox y la solución. La descripción termodinámica de la aparición de una diferencia de potencial entre una solución de electrolito y la fase polimérica puede ser hecha en términos de los potenciales electroquímicos de los electrolitos.¹⁴ Si se considera un electrolito 1:1, como KCl, la condición de equilibrio material (igualdad de potenciales electroquímicos para cada uno de los iones en ambas fases) conduce a:

$$\Delta\phi_D = \phi_P - \phi_S = \frac{\Delta\mu_i^0}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln\left(\frac{\gamma_i^P}{\gamma_i^S}\right) + \frac{RT}{z_i F} \ln\left(\frac{C_i^P}{C_i^S}\right) \quad (2.32)$$

donde C_i representa la concentración del ión i (K^+ o Cl^-) en el polímero (P) o la solución (S), γ_i el coeficiente de actividad y $\Delta\phi_D$ el potencial Donnan.

Alternativamente, se puede arribar a una ecuación equivalente desde un enfoque cinético. A partir de las ecuaciones 2.28-31 y teniendo en cuenta que en el equilibrio la corriente circulante es nula, se llega a:

$$\Delta\phi_D = \Delta\phi^\circ + \frac{RT}{z_i F} \ln\left(\frac{C_i^P}{C_i^S}\right) \quad (2.33)$$

de donde se sigue que $\Delta\phi^\circ = \frac{\Delta\mu_i^0}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln\left(\frac{\gamma_i^{Pl}}{\gamma_i^S}\right)$.

Es interesante notar que la constante de partición del ión i en las fases polímero y solución depende exponencialmente del potencial Donnan, como observa al reordenar la ecuación 2.33:

$$\kappa = \frac{C_i^P}{C_i^S} = \exp(z_i F (\Delta\phi_D - \Delta\phi^\circ) / RT) \quad (2.34)$$

Por otro lado, debe cumplirse la condición de electroneutralidad dentro del polímero:

$$z_+ C_+^P + z_- C_-^P + z_f C_f = 0 \quad (2.35)$$

donde C_f es la concentración de sitios con carga fija z_f en el polímero, y los subíndices más y menos hacen referencia a cationes y aniones.

En general, si se conocen las concentraciones de los iones en solución y las constantes termodinámicas, el cálculo del potencial Donnan y las concentraciones de los iones dentro de la película puede hacerse por iteración de las ecuaciones de electroneutralidad y las de igualdad de potenciales electroquímicos.

La expresión 2.32 se simplifica en los casos donde puede considerarse que la diferencia de potenciales estándar $\Delta\mu^0$ es nula (para ello, no debe existir diferencia en la energía libre estándar de hidratación de los iones en la solución y en el polímero, una aproximación que seguramente no se cumplirá en

el caso de polímeros hidrófobos). Bajo esas aproximaciones, puede hallarse la dependencia del potencial Donnan con la concentración C_S de electrolito 1:1 y de sitios cargados en el polímero:

$$\Delta\phi_D = \frac{RT}{z_f F} \ln \left(\frac{\gamma_{\pm}^P C_f + \sqrt{(\gamma_{\pm}^P C_f)^2 + 4(\gamma_{\pm}^S C_S)^2}}{2\gamma_{\pm}^S C_S} \right) \quad (2.36)$$

En la Figura 2.3 se muestra la dependencia del potencial Donnan con la concentración de electrolito 1:1 presente en una solución para diferentes concentraciones de cargas fijas en la película, considerando que los coeficientes de actividad de los iones en ambas fases son iguales (lo cual implica ausencia de interacciones específicas de los iones en la película). Allí puede verse que si la fuerza iónica es baja, la diferencia de potencial entre las dos fases $\Delta\phi_D$ es significativa, varias veces kT/e . En la fase polimérica sólo pueden ingresar iones con carga opuesta a la del polímero, y bajo estas condiciones se dice que existe “exclusión Donnan” o que la película es “perme-selectiva.” Por otro lado, si la fuerza iónica aumenta lo suficiente, $\Delta\phi_D$ disminuye y pueden entrar en la película tanto cationes como aniones en cantidades significativas.

En la Figura 2.4 se muestra, empleando la ecuación 2.36, el efecto teórico sobre el potencial Donnan de la oxidación de un polímero como podría ser el $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$, cuya carga total se duplica al pasar todos los sitios de Os(II) a Os(III). La magnitud del potencial Donnan depende fundamentalmente de la relación entre la concentración de sitios cargados en el polímero y la del electrolito en solución. La variación debida a la oxidación de los sitios redox ronda los 10 mV y resultará menos significativa en términos relativos cuanto mayor sea el potencial Donnan establecido inicialmente.

El potencial de Donnan puede ser evaluado a partir de voltametrías cíclicas.¹⁵ La reducción de los sitios redox en el polímero involucra el ingreso de cationes o la expulsión de aniones para mantener la electroneutralidad. En ambos casos, existe un trabajo eléctrico, equivalente a $z_f F \Delta\phi_D$, asociado a ese movimiento iónico desde o hacia una estructura con el potencial generado por las cargas fijas en la estructura cargas. Como

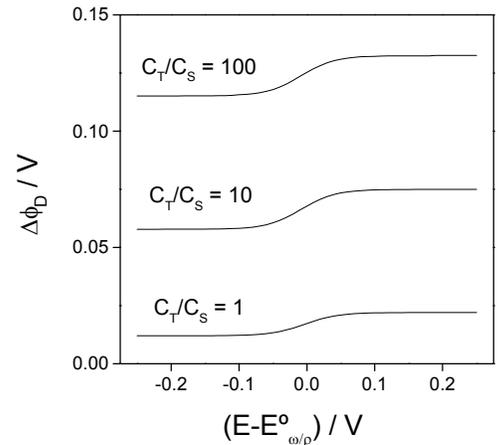


Figura 2.4: Dependencia del potencial Donnan con el potencial de electrodo, para diferentes relaciones de concentración de electrolito C_S y de sitios redox reversibles C_T en el polímero, empleando la ec. 2.36 con $\gamma^P = \gamma^S$.

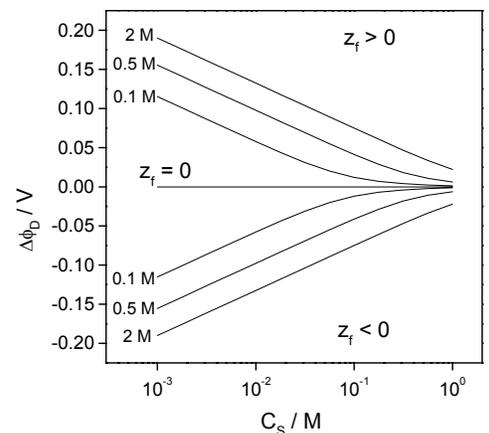


Figura 2.3: Dependencia del potencial Donnan con la concentración de electrolito C_S para diferentes concentraciones totales de sitios de carga fija C_T .

consecuencia, el potencial formal $E^{\circ\prime}_{\rho/\omega(P)}$ de un par rédox contenido en una película puede considerarse como el potencial formal $E^{\circ\prime}_{\rho/\omega(S)}$ del par ρ/ω en solución más el potencial de Donnan generado por las cargas fijas en la estructura:

$$E^{\circ\prime}_{\omega/\rho(P)} = E^{\circ\prime}_{\omega/\rho(S)} + \Delta\phi_D \quad (2.37)$$

2.5.6 Transporte de materia en la solución

Consideraremos que el electrodo base es un electrodo de disco rotatorio rotando a una cierta frecuencia Ω en una solución con electrolito soporte. Si la corriente catódica para la reducción de O está determinada por la difusión de O hacia el electrodo, la corriente está dada por la ecuación de Levich:

$$\frac{i}{nFA} = -k_{d,O} (C_O^S - C_O^L) \quad (2.38)$$

donde $k_{d,O} = 0.621 D_O^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2}$, ν es la viscosidad cinemática y D_O el coeficiente de difusión de la especie O en solución. Una ecuación análoga es válida para la oxidación de la especie R.

2.6 Curvas corriente-potencial en el estado estacionario

Para la obtención de las curvas $i-E$ en las reacciones de mediación rédox con electrodos recubiertos con polímeros electroactivos supondremos que las especies rédox O/R en solución no penetran en la película. El esquema completo para la reacción de mediación es entonces el que se muestra en la Figura 2.5. El enfoque empleado aquí se basa en el modelo de Murray y col.¹⁶ y supone que los perfiles de concentración en estado estacionario son lineales.

2.6.1 Ecuación general

La corriente en estado estacionario está dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{i}{nFA} = -k_c \rho^L C_O^L + k_a \omega^L C_R^L \quad (2.39)$$

El supraíndice L indica que deben considerarse las concentraciones de las especies en la interfaz polímero-solución. Las constantes de velocidad de los procesos catódico y anódico están relacionados entre sí a través de la constante de equilibrio: $K = k_c/k_a$.

El flujo electrónico en la película puede relacionarse con la corriente y expresarse en función de la concentración de las especies ω y ρ :

$$\frac{i}{nFA} = -k_e (\omega^E - \omega^L) = k_e (\rho^E - \rho^L) \quad (2.40)$$

donde el supraíndice E indica que deben considerarse las concentraciones en la interfaz electrodo-polímero, y se han supuesto gradientes lineales de concentración.

En forma análoga podemos relacionar el flujo de especies O y R en la interfaz polímero-solución con la corriente como:

$$\frac{i}{nFA} = -k_{d,O} (C_O^S - C_O^L) = k_{d,R} (C_R^S - C_R^L) \quad (2.41)$$

De estas ecuaciones pueden despejarse los valores de concentraciones de O, R, ω y ρ en la interfaz polímero-solución en función de la corriente:

$$\begin{aligned} C_R^L &= C_R^S + \frac{i}{nFAk_{d,R}} & C_O^L &= C_O^S - \frac{i}{nFAk_{d,O}} \\ \rho^L &= \rho^E + \frac{i}{nFAk_e} & \omega^L &= \omega^E - \frac{i}{nFAk_e} \end{aligned} \quad (2.42)$$

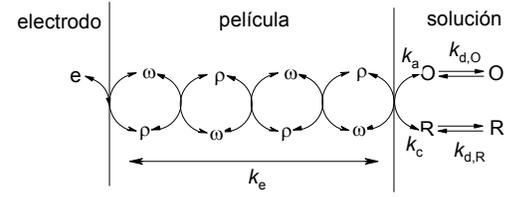


Figura 2.5: Distintos parámetros de velocidad del proceso de mediación rédox.

Al reemplazar estos valores en la ecuación 2.39 obtenemos:

$$\frac{i}{nFA} = -k_c \left(\rho^E + \frac{i}{nFAk_e} \right) \left(C_O^S + \frac{i}{nFAk_{d,O}} \right) + k_a \left(\omega^E - \frac{i}{nFAk_e} \right) \left(C_R^S - \frac{i}{nFAk_{d,R}} \right) \quad (2.43)$$

En el caso en que ambas formas (reducida y oxidada) del par rédox están presente en la solución, la ecuación 2.43 puede expresarse alternativamente como:

$$i = i_{ka} \left(\theta - \frac{i}{i_e} \right) \left(1 - \frac{i}{i_{d,R}} \right) - i_{kc} \left((1-\theta) + \frac{i}{i_e} \right) \left(1 + \frac{i}{i_{d,O}} \right) \quad (2.44)$$

donde θ es la fracción de mediador que se encuentra en estado oxidado en la interfaz electrodo-mediador y las diferentes corrientes características i_X son:

$$i_{ka} = nFAk_a C_T C_R^S \quad (2.45) \quad i_{kc} = nFAk_c C_T C_O^S \quad (2.48)$$

$$i_{d,R} = nFAk_{d,R} C_R^S \quad (2.46) \quad i_{d,O} = nFAk_{d,O} C_O^S \quad (2.49)$$

$$i_e = nFAk_e C_T \quad (2.47)$$

Por lo tanto, la respuesta cinética de un electrodo recubierto con polímeros electroactivos frente a la óxido-reducción de un par rédox en solución depende de la velocidad de transporte de las especies rédox desde el seno de la solución al electrodo (caracterizado por $i_{d,R}$ e $i_{d,O}$) y de procesos que involucran al polímero (la reacción de transferencia de carga, caracterizada por los valores de i_{ka} e i_{kc} y el transporte electrónico caracterizado por i_e)*.

Volviendo a la ecuación 2.44, ésta es en realidad una ecuación cuadrática:

* Más adelante incluiremos un tercer proceso, la permeación de las especies rédox en la película.

$$\alpha i^2 + \beta i + \gamma = 0 \quad (2.50a)$$

donde

$$\alpha = \frac{i_{kc}}{i_{d,O}i_e} - \frac{i_{ka}}{i_{d,R}i_e} \quad (2.50b)$$

$$\beta = 1 + \theta \frac{i_{ka}}{i_{d,R}} + \frac{i_{ka}}{i_e} + \frac{i_{kc}}{i_e} + (1 - \theta) \frac{i_{kc}}{i_{d,O}} \quad (2.50c)$$

$$\gamma = i_{kc}(1 - \theta) - i_{ka}\theta \quad (2.50d)$$

Antes de analizar las implicaciones de esta ecuación es conveniente empezar por formas simplificadas que adopta bajo ciertas circunstancias, tales como transporte electrónico en la película mucho más rápido que los demás procesos.

2.6.2 Tratamiento simplificado para transporte de carga muy rápido en el polímero frente a los demás procesos

2.6.2.1 Expresión de la curva i - E

Cuando el transporte de carga en el polímero es muy rápido frente a los demás procesos, puede arribarse a la siguiente expresión después de considerar $i \ll i_e$:

$$i = \frac{-i_{kc}(1 - \theta) + i_{ka}\theta}{1 + \frac{i_{ka}\theta}{i_{d,R}} + \frac{i_{kc}(1 - \theta)}{i_{d,O}}} \quad (2.51)$$

Recordemos que θ es la fracción en estado oxidado de polímero y que puede controlarse a través del potencial de electrodo E según la ecuación 2.5. La corriente depende, en estas condiciones, del potencial de electrodo y de las corrientes características cinéticas y difusionales. No resulta obvio, sin embargo, las características de las curvas que resultan y de qué modo influyen los valores relativos de los diferentes parámetros. Recurriremos entonces la simulación de las curvas i - E para visualizar estos aspectos.

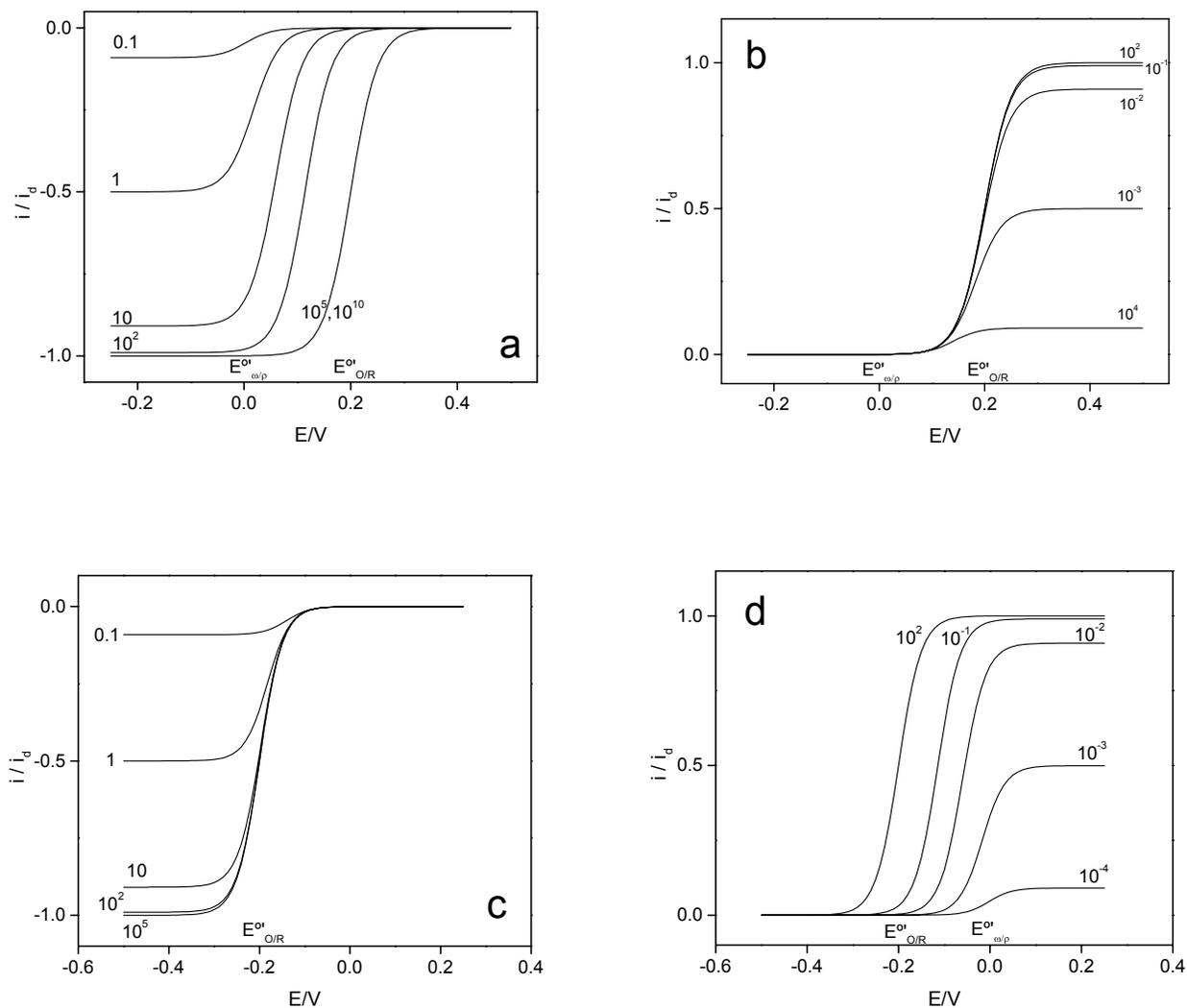


Figura 2.6: Respuesta en estado estacionario i vs. E , según la ec. 2.51 ($i \ll i_e$), para un electrodo recubierto con una película de polímero electroactivo con $E^o_{\omega/\rho} = 0$ inmerso en una solución de que contiene la forma oxidada o la forma reducida de un par redox O/R con $E^o_{O/R} = +0.2$ V (Figuras a y b) y $E^o_{O/R} = -0.2$ V (c y d). Las distintas curvas corresponden a diferentes valores de la relación i_{ka}/i_d .

La Figura 2.6 muestra una serie de curvas i - E simuladas para la mediación de la reducción (Figuras a y c, en las que sólo la especie oxidada está presente en solución) y la oxidación (Figuras b y d, en las que sólo la especie reducida presente en solución). En estas curvas puede observarse la influencia de los potenciales formales, $E^o_{O/R}$ y $E^o_{\rho/\omega}$.

Veamos primero las figuras para la reducción. En la Figura 2.6c, con $E^o_{O/R} = -0.2$ V y $E^o_{\rho/\omega} = 0$, observamos que para el

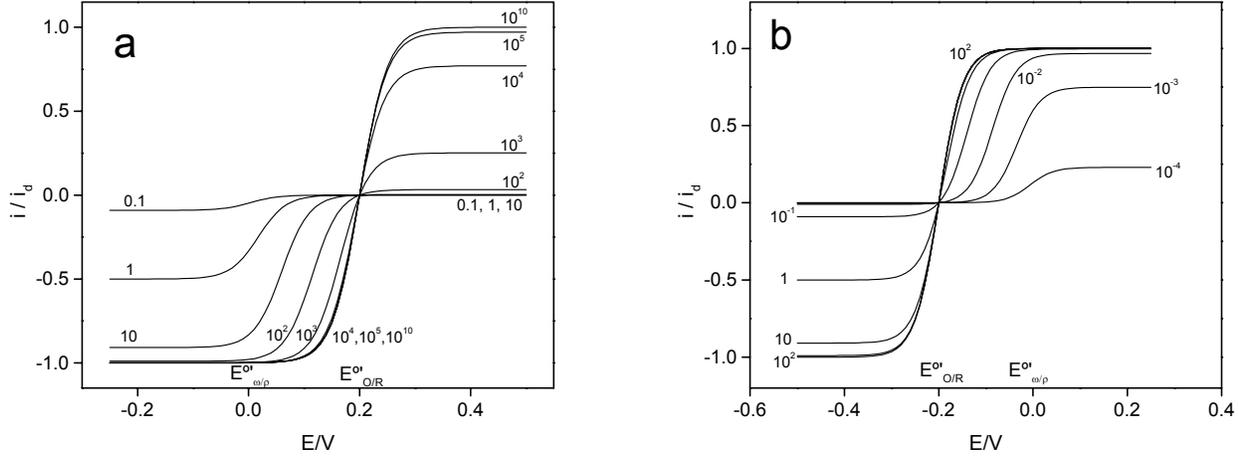


Figura 2.7: Respuesta en estado estacionario i vs. E , según la ec. 2.51 ($i \ll i_e$), para un electrodo recubierto con una película de polímero electroactivo con $E^o_{\omega/\rho} = 0$ inmerso en una solución de que contiene un par rédox en concentración equimolar con potencial formal: (a) $E^o_{O/R} = +0.2$ V y (b) $E^o_{O/R} = -0.2$ V. Las distintas curvas corresponden a diferentes valores de k_c / i_d .

valor de constante de velocidad más alto, la curva $i-E$ es idéntica a la que podría obtenerse sobre un electrodo metálico en condiciones de control difusional. Al disminuir el valor de la constante de velocidad, disminuye el valor de corriente límite. Nótese que con estos valores de potenciales formales, el mediador se encuentra casi completamente en estado reducido en el rango de potenciales donde la especie O –debido a consideraciones termodinámicas– podría ser reducida.

El caso de la Figura 2.6a con $E^o_{O/R} = +0.2$ V y $E^o_{\rho/\omega} = 0$, resulta más interesante. En este caso existe un rango de potenciales (aprox. entre 0 y +0.2 V) donde O podría ser reducida, tal como se demostró en la sección 2.4 sobre la termodinámica de la mediación. Sin embargo, vemos que sólo es reducida a potenciales cercanos a 0 V si la constante de velocidad es alta. Por el contrario, si la constante de velocidad tiene valores bajos, la curva $i-E$ se corre a potenciales negativos, disminuyendo progresivamente el valor de la corriente límite.

En las Figuras 2.6b y d se observan para las curvas anódicas características análogas a las observadas en las catódicas.

En la Figura 2.7a se muestran varias curvas $i-E$ simuladas para diferentes valores de k_c , con $E^o_{\rho/\omega} = 0$ y $E^o_{O/R} = +0.2$ V en una solución con concentraciones equimolares de las for-

mas oxidadas y reducidas en solución. Vale notar que las curvas presentarán características inversas pero equivalentes si se invierten los potenciales formales de los pares rédox (Figura 2.7b: $E^{\circ}_{O/R} = -0.2 \text{ V}$ y $E^{\circ}_{\rho/\omega} = 0$). Puesto que suponemos que la reacción es reversible, el valor de k_a queda determinado por la relación $K = k_c/k_a$. Con estos potenciales estándar la reacción $\rho + O = \omega + R$ tiene una constante termodinámica de 3000, propiciando la reducción de la forma oxidada O del par rédox.

Estas curvas muestran algunas características notables. Observamos en la Figura 2.7a que si k_c es muy grande (y en consecuencia k_a también es grande), la curva i - E potencial es idéntica a la obtenida sobre un electrodo metálico, dos clásicas ramas anódicas y catódica que presentan corriente cero en el potencial de equilibrio del par rédox en solución, que en este caso coincide con el potencial formal por ser una solución equimolar. La presencia del mediador no modifica en absoluto su forma. Sin embargo, a medida que el valor de k_c disminuye, la onda anódica (“desfavorecida termodinámicamente”, en el sentido de que tiene un ΔE° negativo) disminuye, alcanzando valores cada vez menores de corriente límite, sin presentar desplazamientos en potencial; la onda catódica, por su parte, mantiene al valor de corriente límite pero se desplaza a potenciales más negativos. Para valores de k_c suficientemente bajos, la onda anódica prácticamente desaparece y en la onda catódica disminuye el valor de corriente pero sin mayores desplazamientos en el potencial, con un potencial de media onda que parece haberse estabilizado en los alrededores del potencial estándar del par ω/ρ .

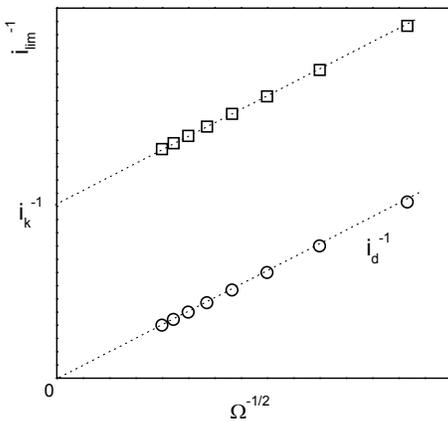


Figura 2.8: Gráficas de Koutecky-Levich para la determinación de parámetros cinéticos (□). Si la es cinética muy rápida, la corriente queda determinada exclusivamente por la difusión del reactivo en solución (○).

2.6.2.2 Expresiones para la corriente límite

Resulta conveniente examinar por separado los desplazamientos en corriente y en potencial evidenciado en las simulaciones. Para ello, comenzaremos analizando los valores de corriente límite que pueden obtenerse a partir de la ecuación 2.51, considerando $\theta \rightarrow 0$ para el límite catódico y $\theta \rightarrow 1$ para el límite anódico. En ambos caso se llega a ecuaciones que pueden reordenarse para adoptar una forma del tipo:

$$-\frac{1}{i_{\text{lim,cat}}} = \frac{1}{i_{\text{d,O}}} + \frac{1}{i_{\text{kc}}} \quad \text{para el límite catódico} \quad (2.52)$$

$$\frac{1}{i_{\text{lim,an}}} = \frac{1}{i_{\text{d,R}}} + \frac{1}{i_{\text{ka}}} \quad \text{para el límite anódico} \quad (2.53)$$

Recordemos que $i_{\text{d,X}}$ es la corriente límite difusional, que resulta proporcional a $\Omega^{1/2}$, donde Ω es la frecuencia de rotación del electrodo rotatorio. Las ecuaciones 2.52 y 2.53 son expresiones muy empleadas para evaluar parámetros cinéticos a partir de la dependencia de la corriente límite con Ω . Son las llamadas ecuaciones de Koutecky-Levich: al representar i_{lim}^{-1} vs. $\Omega^{-0.5}$ resultan rectas paralelas a la obtenida en condiciones de difusión pura y de cuya intersección con el eje de corrientes puede evaluarse i_{k} y, como consecuencia, la constante de velocidad (Figura 2.8).

2.6.2.3 Potencial de media onda

El desplazamiento en potencial de la onda catódica puede analizarse en forma más sencilla si se considera el caso de que sólo la forma oxidada del par redox está presente inicialmente en solución (Figura 2.6).

Suponiendo que la relación de concentraciones ρ/ω queda determinada por el potencial del electrodo base mediante una relación de Nernst, puede calcularse el potencial al cual la corriente alcanza la mitad del valor límite, esto es el potencial de media onda:

$$E_{1/2} = E_{\omega/\rho}^{\circ'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1 + k_{\text{c}} C_{\text{T}} / k_{\text{d,O}}}{1 + k_{\text{a}} C_{\text{T}} / k_{\text{d,R}}} \right) \quad (2.54)$$

Esta ecuación muestra como $E_{1/2}$ puede variar entre $E_{\rho/\omega}^{\circ'}$ y $E_{\text{O/R}}^{\circ}$ según el valor de la constante cinética. En efecto, cuando la cinética es muy lenta, las constantes de transporte de masa son mucho mayores que las cinéticas ($k_{\text{d}} \gg k_{\text{i}} C_{\text{T}}$, $k_{\text{d}} \gg k_{\text{r}} C_{\text{T}}$) y por lo tanto resulta un valor de $E_{1/2}$ muy próximo al potencial formal del mediador:

$$E_{1/2} = E_{\omega/\rho}^{\circ'} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{k_{d,O}}{k_{d,R}} \right) \approx E_{\omega/\rho}^{\circ'} \quad (2.55)$$

Por el contrario, para reacciones rápidas debe cumplirse que $k_d \ll k_i C_T$, $k_d \ll k_i C_T$, en cuyo caso:

$$E_{1/2} = E_{\omega/\rho}^{\circ'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{k_c}{k_a} \right) \quad (2.56)$$

El cociente k_c/k_a no es otra cosa que la constante de equilibrio, la cual puede expresarse en función de la diferencia de potencial formal de la reacción, $\Delta E^{\circ\circ} = E_{O/R}^{\circ\circ} - E_{\omega/\rho}^{\circ\circ}$, con lo cual resulta:

$$E_{1/2} = E_{\omega/\rho}^{\circ'} + \frac{RT}{nF} \ln K = E_{\omega/\rho}^{\circ'} + (E_{O/R}^{\circ\circ} - E_{\omega/\rho}^{\circ\circ}) \quad (2.57)$$

Por lo tanto, bajo condiciones de cinética muy rápida el potencial de media onda coincide con el potencial formal del par rédox en solución, como ocurre para una reacción electroquímica reversible sobre el electrodo base.

2.6.2.4 Rectificación electroquímica por efectos cinéticos

Vale destacar una característica importante de las curvas i - E simuladas y es la capacidad de actuar como rectificadores electroquímicos, en el sentido que habitualmente se emplea en electrónica, en el de permitir el pasaje de corriente en un solo sentido por cuestiones cinéticas. Examinando el valor de la corriente límite anódica (ecuación 2.53) se observa que, para valores suficientemente pequeños de k_a , la corriente está limitada por el valor de esta constante:

$$i_{\text{lim,an}} = \frac{i_{ka} i_{d,R}}{i_{d,R} + i_{ka}} \approx i_{ka} = nFAk_a C_T C_R^S \quad (2.58)$$

De este modo, al ser la reacción de reducción rápida, pero lenta la de oxidación, el efecto observado en la curva $i-E$ es que se permite el pasaje de corriente prácticamente en un sólo sentido, de forma análoga a un diodo. Veremos más adelante que éste no es el único caso donde la rectificación electroquímica es posible.

2.6.2.5 Efecto de la fuerza iónica sobre la curva $i-E$

La fuerza iónica afecta el potencial Donnan, y éste modifica el potencial estándar aparente del mediador. Por otro lado, tiene un efecto equivalente al del sobrepotencial sobre la cinética de transferencia electrónica en la mediación redox. Según las consideraciones hechas en las secciones 2.5.4 y 2.5.5, es posible arribar a la siguiente expresión para la constante de velocidad de la reacción de transferencia electrónica heterogénea:

$$k_c = k_{ap}^o \exp\left[-\frac{\alpha n F}{RT}(\Delta\phi_D - \Delta E^{o'})\right] \quad (2.59)$$

En ciertas condiciones, estos efectos modifican las curvas $i-E$ de forma apreciable. En la Figura 2.9 se ilustra un caso donde la constante cinética para la reducción k_c tiene un valor suficientemente pequeño en una solución salina concentrada ($\Delta\phi_D \cong 0$), de modo que la corriente límite depende de esta constante a través de una relación tipo Koutecky-Levich. Al disminuir la fuerza iónica de la solución, aumenta el potencial Donnan, provocando una disminución en la constante catódica de velocidad en un factor $\exp(-\alpha n F \Delta\phi_D / RT)$. La constante anódica experimenta un aumento equivalente si $\alpha = 1/2$. La disminución de la corriente límite catódica y el aumento de la anódica pueden apreciarse en la Figura 2.9. Por otro lado, las curvas se desplazan hacia potenciales positivos al disminuir la fuerza iónica debido al cambio del potencial estándar aparente del mediador.

Cabe mencionar que, como toda reacción entre iones, es de esperar una modificación en la constante de velocidad al variar la fuerza iónica como consecuencia de la variación de los coeficientes de actividad. Si los dos iones que reaccionan tienen carga del mismo signo, al aumentar la fuerza iónica las cargas se encuentran más apantalladas y se favorece la formación del

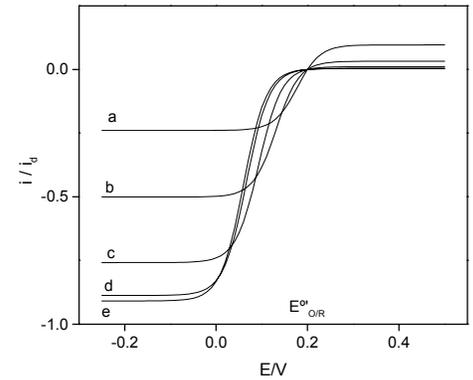


Figura 2.9: Respuesta en estado estacionario i vs. E en electrodo recubierto con una película de polímero electroactivo con $E^{o'}\omega/\rho = 0$ V inmerso en una solución de que contiene un par redox, tanto en forma oxidada como reducidas en concentración equimolar con $E^{o'}_{O/R} = +0.2$ V. Las distintas curvas corresponden a curvas simuladas en soluciones de diferente fuerza iónica (M): (a) 10^{-3} , (b) 10^{-2} , (c) 0.1, (d) 1 y (e) ∞ . $k_c(l \rightarrow \infty)C_T/k_d = 10$. $C_T = 1$ M.

complejo activado, y en consecuencia aumenta la constante de velocidad; cuando los iones que reaccionan tienen cargas opuestas, el efecto es el inverso. Empleando la teoría de Debye-Hückel, se puede encontrar la dependencia de la constante de velocidad con la fuerza iónica I arribando a la expresión:

$$\log(k_c) = \log(k_c^{I \rightarrow 0}) + 2 \cdot 0.509 z_A z_B \sqrt{I} \quad (2.60)$$

donde z_A y z_B son las cargas de los iones que reaccionan. Al comparar cuantitativamente este efecto sobre la constante de velocidad con el provocado por el potencial Donnan, notamos que el efecto de los coeficientes de actividad sobre la constante de velocidad es prácticamente despreciable en condiciones donde se establezcan potenciales Donnan significativos. Por ejemplo, para reacciones donde $z_A z_B = \pm 1$, un cambio de la fuerza iónica de 10^{-3} M a 0.1 M provoca una variación del 15 % en la constante de velocidad, en tanto que para las condiciones especificadas en la Figura 2.9, la constante varía en un factor 10 debido a los distintos valores de potencial Donnan en soluciones de fuerza iónica 10^{-3} M y 0.1 M.

2.6.3 Efectos del transporte electrónico sobre la curva i - E

2.6.3.1 Forma de la curva i - E

Trataremos ahora las características de las curvas E - i , algunas de las cuales ya fueron analizadas adecuadamente por Laviron, a partir de la ecuación 2.43. En la Figura 2.10 puede observarse la simulación del efecto de la constante de transporte de carga en la película para el caso de una solución con concentraciones equimolares de las formas oxidadas y reducidas en solución. Allí se muestran varias curvas i - E correspondientes a diferentes valores de $k_e = D_e/L$, donde k_e es el coeficiente de difusión electrónica y L el espesor de la película. Se supuso $E^{\circ}_{O/R} = +0.2$ V y $E^{\circ}_{p/\omega} = 0$, y que la cinética de la reacción es intrínsecamente muy rápida.

Se observa que para valores muy altos de k_e , la curva coincide con la esperada sobre el electrodo desnudo. Este resultado no sorprende, ya que concuerda con el obtenido en la sección anterior en situaciones similares (cinética y transporte de carga en el mediador rápidas). Sin embargo, a medida que disminuye

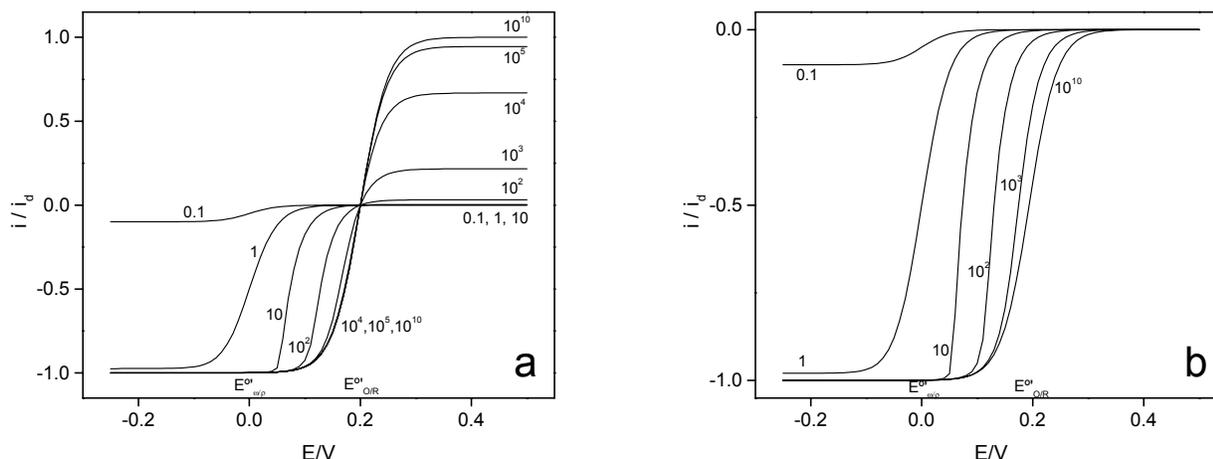


Figura 2.10: Respuesta en estado estacionario i vs. E , según la ec. 2.44 ($i \ll i_k$), en electrodo recubierto con una película de polímero electroactivo con $E^o \omega / \rho = 0$ inmerso en una solución de que contiene (a) ambos componentes en concentraciones equimolares y (b) un solo componente de un par rédox con potencial formal $E^o_{O/R} = +0.2$ V. Las distintas curvas corresponden a diferentes valores de i_e / i_d .

k_e se encuentra que en la onda anódica disminuye la corriente límite sin desplazamientos en potencial, en tanto que la onda catódica se desplaza hacia potenciales más negativos. Aunque puede parecer semejante al efecto ocasionado por la constante de velocidad que se analizó en la sección anterior, una simple comparación de las Figuras 2.7 y 2.10 muestra la forma de estas ondas es distinta: mientras que las curvas de la Figura 2.7 (efecto de la cinética) parecen ser paralelas, las de la Figura 2.10 claramente no lo son, y presentan en ocasiones cambios más o menos abruptos de pendiente.

2.6.2.2 Expresiones para la corriente límite

Los valores de corriente límite que pueden obtenerse a partir de la ecuación 2.43 se muestran en la Tabla 2.I. Vale notar que en el caso de que el transporte electrónico en la película es muy rápido, se llega a las ecuaciones 2.64 y 2.65, tipo Koutecky-Levich –gráfico lineal entre i_{lim}^{-1} vs. $\Omega^{-0.5}$ – y coincidentes con lo obtenido en la sección anterior.

Por otro lado, si el transporte de las especies en solución es muy veloz en comparación con el transporte electrónico y la cinética de la reacción, se obtienen expresiones de corriente

límite independientes de la frecuencia de rotación del electrodo.

Por último, si la cinética de la reacción es muy rápida respecto de los procesos de transporte electrónico y difusión de las especies en solución, entonces la corriente límite presenta la forma de una ecuación cuadrática, cuyas dos soluciones tienen sentido físico. Por ejemplo, para el caso de límite de corriente catódica de una solución equimolar y $K \gg 1$ puede llegarse a:

$$(i_{\text{lim,cat}} + i_e)(i_{\text{lim,cat}} + i_{d,O}) = 0 \quad (2.61)$$

En este caso, matemáticamente la ecuación se cumple tanto si la corriente límite equivale, en valor absoluto, a i_e como a $i_{d,O}$; en un sentido físico, la corriente límite siempre corresponderá al de menor magnitud entre i_e e $i_{d,O}$. Entonces resulta interesante notar que, al ser $i_{d,O}$ directamente proporcional a $\Omega^{0.5}$, la corriente límite aumentará para valores de Ω bajos siguiendo la evolución de $i_{d,O}$; cuando al aumentar Ω , $i_{d,O}$ supere el valor de i_e , la corriente límite se estabilizará en este valor, haciéndose en adelante independiente de Ω . El sentido físico de esto está claro: para bajos valores de frecuencia de rotación, el transporte de materia es lento y determina la corriente observada (todo

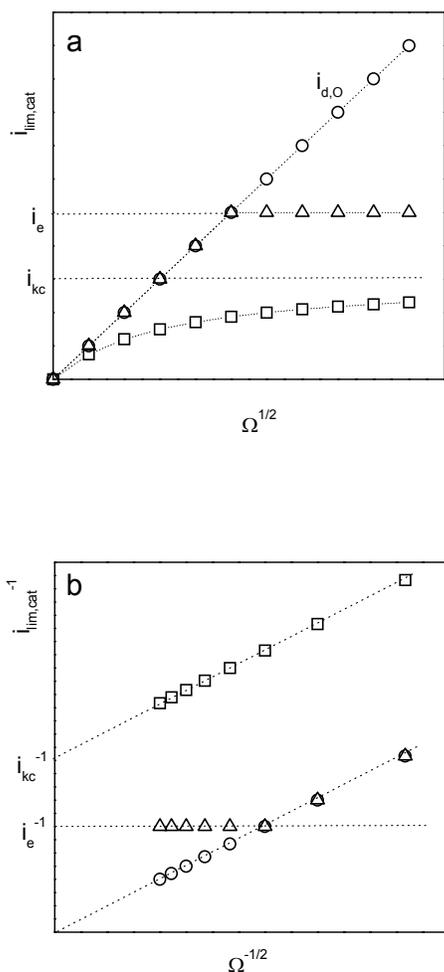


Figura 2.11: Gráficas de (a) Levich (i_{lim} vs. $\Omega^{1/2}$) y (b) Koutecky-Levich (i_{lim}^{-1} vs. $\Omega^{-1/2}$) para casos donde la corriente límite está determinada totalmente por la difusión del reactivo en solución (\circ), en una región por difusión y en otra el transporte electrónico en la película (\triangle) y conjuntamente por la cinética y la difusión en la solución (\square).

Caso	límite	ecuación	
$i_{d,O} \gg i_{\text{lim,cat}}$	catódico	$-\frac{1}{i_{\text{lim,cat}}} = \frac{1}{i_{\text{kc}}} + \frac{1}{i_e}$	(2.62)
	anódico	$\frac{1}{i_{\text{lim,an}}} = \frac{1}{i_{\text{ka}}} + \frac{1}{i_e}$	(2.63)
$i_e \gg i_{\text{lim,cat}}$	catódico	$-\frac{1}{i_{\text{lim,cat}}} = \frac{1}{i_{d,O}} + \frac{1}{i_{\text{kc}}}$	(2.64)
	anódico	$\frac{1}{i_{\text{lim,an}}} = \frac{1}{i_{d,R}} + \frac{1}{i_{\text{ka}}}$	(2.65)
$i_{\text{kc}} \gg i_{\text{lim,an}}$	catódico	$-i_{\text{lim,cat}} = i_{d,O}$ ó $-i_{\text{lim,cat}} = i_e$	(2.66)
$i_{\text{ka}} \gg i_{\text{lim,an}}$	anódico	$i_{\text{lim,an}} = i_{d,R}$ ó $i_{\text{lim,an}} = i_e / K$	(2.67)

Tabla 2.1: Expresiones aproximadas para la corriente límite si $K \gg 1$.

el reactivo en forma oxidada que llega a la superficie del polímero es reducido inmediatamente); en cambio, para valores altos de Ω , el transporte de materia supera la capacidad de transporte eléctrico del polímero. La transición entre el régimen limitado por difusión en solución (que llamaremos caso **D**) y el transporte electrónico (caso **E**) es abrupta y se produce a un valor de Ω particular, al cual puede calcularse fácilmente por la condición $i_e = i_{d,O}$.

En la Figura 2.11 se muestran los gráficos de Levich y Koutecky-Levich para los casos donde la corriente límite está determinada totalmente por la difusión del reactivo en solución (**D**), en una región por difusión y en otra el transporte electrónico en la película (**E**) y conjuntamente por la cinética y la difusión en la solución (**R**).

2.6.3.3 Rectificación por efecto del transporte de carga en el polímero

Intentaremos buscar ahora una expresión simplificada para la baja corriente anódica observada cuando el transporte de carga en el mediador es lento. En esa zona de potenciales, $E \gg E^{\circ}_{p/\omega}$, puede considerarse que el mediador que está en contacto con el electrodo se encuentra en forma completamente oxidada ($\theta = 1$). Por otra parte, dado que la corriente observada es baja, es claro que puede considerarse $i \ll i_{d,O}$ e $i \ll i_{d,R}$. Por lo tanto, la ecuación 2.43 adopta la forma:

$$i = \frac{i_{ka} i_e}{i_{kc} + i_{ka} + i_e} \quad (2.68)$$

Como el transporte de carga en el mediador es lento, se sigue que $i_e \ll i_{kc}$. Por otra parte, notando que $K = k_c/k_a = i_{kc} C_R^S / i_{ka} C_O^S$, para una solución equimolar y un valor de la constante de equilibrio relativamente grande resulta que $i_{ka} \ll i_{kc}$. Hechas estas consideraciones, en la sumatoria en el denominador sólo importa i_{kc} , para una solución equimolar resulta:

$$i_{lim,an} = \frac{i_{ka} i_e}{i_{kc}} = \frac{i_e}{K} \quad (2.69)$$

Esta ecuación es relevante porque demuestra que en ciertos casos la rectificación electroquímica resulta de la combinación de dos factores: un transporte de carga lento en el mediador – consecuencia de un bajo coeficiente de difusión electrónica o un gran espesor de película– y de una termodinámica que desfavorece la reacción –representada a través del alto valor de la constante de equilibrio de la reacción inversa–.

2.6.4 Diagrama cinético

La influencia de los diferentes parámetros puede ser apreciada mejor a través de un diagrama cinético como el que se muestra en la Figura 2.12. Este diagrama fue construido a partir de los valores que puede adoptar la corriente límite catódica para el caso de $K \gg 1$. El gráfico presenta tres zonas, en cada una de ellas, uno de siguientes procesos es el principal determinante de la corriente límite observada: la reacción de transferencia electrónica (caso **R**), el transporte electrónico en la pelí-

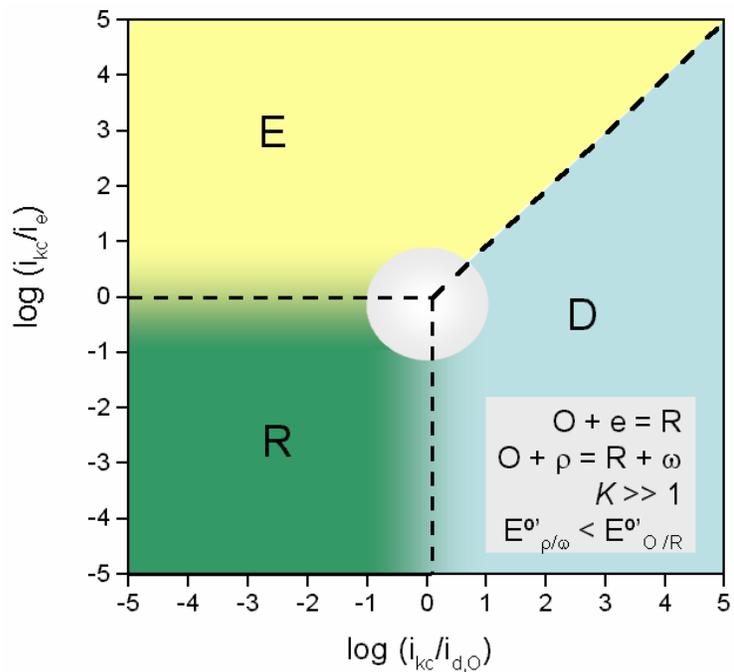


Figura 2.12: El diagrama cinético para un proceso catódico con $K \gg 1$. El diagrama presenta con tres regiones donde la corriente límite está principalmente determinada por uno de estos tres procesos: difusión en la solución (D), difusión electrónica en la película (E) y la cinética de la reacción de transferencia electrónica (R).

cula (caso **E**) y el transporte de especies rédox en solución (caso **D**). Debe notarse aquí que la transición hacia el régimen **E** controlado por el transporte electrónico en el polímero es abrupta, en tanto que entre los regímenes **D** y **R** la transición es suave pues existe un amplio rango de control mixto por difusión en solución y cinética de la mediación dada por la ecuación de Koutecky-Levich.

En el eje de las abscisas se representa $\log(i_{kc}/i_e)$ y en las ordenadas $\log(i_{kc}/i_{d,O})$. Para analizar el efecto de las variables experimentales tales como el espesor de película, la concentración de reactivo y la frecuencia de rotación del electrodo, basta ver de que modo se afectan estos cocientes de corriente. Por ejemplo, tanto i_{kc} como $i_{d,O}$ son independientes del espesor, en tanto que $i_e \propto L^{-1}$, por lo tanto al variar el espesor, $\log(i_{kc}/i_{d,O})$ permanece constante y $\log(i_{kc}/i_e)$ aumenta linealmente con $\log L$ ($\log(i_{kc}/i_e) = a + \log L$, donde a es una constante. Como se muestra en la Figura 2.13, el efecto de aumentar en cantidad suficiente el espesor equivale a moverse en sentido vertical en el diagrama cinético y siempre conduce a que el proceso global resulte limitado por la transporte electrónico en la película, independientemente de si inicialmente el proceso está limitado por el transporte de especies rédox en solución (trayectoria $a \rightarrow b$ en la Figura) o por la reacción de transferencia electrónica ($c \rightarrow d$).

En forma completamente análoga, el aumento de la concentración de la especie rédox oxidada se cancela en $\log(i_{kc}/i_{d,O})$ pero no en $\log(i_{kc}/i_e)$, y podríamos expresar $\log(i_{kc}/i_e) = a' + \log C_O^S$, donde a' es una constante; en suma, el aumento de la concentración de O tiene el mismo efecto que el aumento de espesor, y para concentraciones suficientemente altas, el transporte de carga en el polímero será determinante del proceso global.

Resta analizar el efecto de la frecuencia de rotación del electrodo Ω . En este caso notamos que $\log(i_{kc}/i_e)$ es independiente de Ω , y $\log(i_{kc}/i_{d,O}) = a'' - 1/2 \log \Omega$, donde a'' es una constante, provocando de este modo trayectorias horizontales en el diagrama cinético. Por lo tanto, dependiendo de los valores de las corrientes características, por aumento de Ω un proceso controlado por el transporte de masa en la solución puede pasar a ser controlado por el transporte electrónico en el polímero

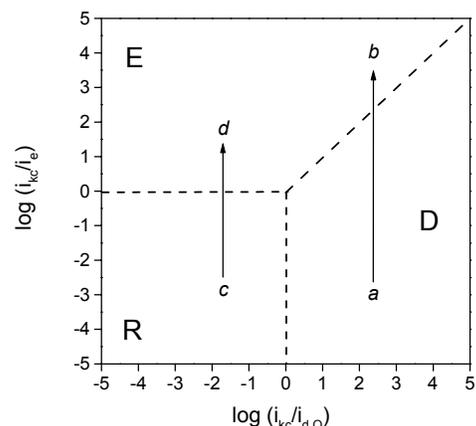


Figura 2.13: Efecto del aumento de espesor y del aumento de la concentración de reactivo en el diagrama cinético.

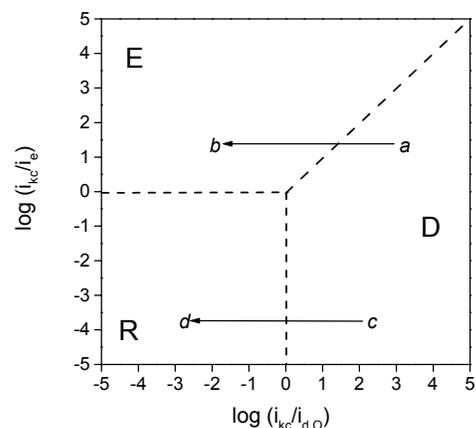


Figura 2.14: Efecto del aumento de la frecuencia de rotación en el diagrama cinético.

(trayectoria a \rightarrow b en la Figura 2.14) o por la cinética de la transferencia electrónica (c \rightarrow d).

2.7 Permeación dentro de la película electroinactiva

Consideremos ahora el caso de una especie rédox reducida u oxidada que puede permear a través de una película inerte y reaccionar directamente la superficie del electrodo base. Analizaremos la curva i - E en estas condiciones.

La permeación es un proceso de partición seguido de uno difusional caracterizado por una constante de partición κ_i y un coeficiente de difusión de la especie i en la película $D_{i/f}$. Si los gradientes de concentración dentro de la película son lineales, puede definirse la constante de transferencia $k_{p,i} = \kappa_i D_{i/f} / L$. Luego, notando que en estado estacionario los flujos de los reactivos O y R son constantes, éstos puede relacionarse con la corriente según:

$$\frac{i}{nFA} = -k_{p,O}(C_O^L - C_O^E) = -k_{d,O}(C_O^S - C_O^L) \quad (2.70)$$

$$\frac{i}{nFA} = k_{p,R}(C_R^L - C_R^E) = k_{d,R}(C_R^S - C_R^L) \quad (2.71)$$

De esta ecuación pueden despejarse los valores de concentraciones de O y R en la interfaz electrodo-polímero en función de la corriente:

$$\begin{aligned} C_R^E &= C_R^S - \frac{i}{nFAk_{d,R}} - \frac{i}{nFAk_{p,R}} \\ C_O^E &= C_O^S + \frac{i}{nFAk_{d,O}} + \frac{i}{nFAk_{p,O}} \end{aligned} \quad (2.72)$$

Al reemplazar estos valores en la ecuación de Nernst llegamos a:

$$E = E_{O/R}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_R}{C_O} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1 + \frac{i}{i_{d,O}} + \frac{i}{i_{p,O}}}{1 - \frac{i}{i_{d,R}} - \frac{i}{i_{p,R}}} \right) \quad (2.73)$$

donde se han introducido las diferentes corrientes de permeación características $i_{p,O}$ y $i_{p,R}$:

$$i_{p,R} = nFAk_{p,R}C_R^S \quad (2.74) \quad i_{p,O} = nFAk_{p,O}C_O^S \quad (2.75)$$

Resulta interesante observar dos formas extremas que adopta la onda de i - E . En primer lugar, si la permeación es muy rápida, entonces $i_{p,R} \gg i$, $i_{p,O} \gg i$, y se obtiene:

$$E = E_{O/R}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_R}{C_O} \frac{i_{d,R}}{i_{d,O}} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_{d,O} + i}{i_{d,R} - i} \right) \quad (2.76)$$

Esta es la ecuación de onda reversible, que es evidentemente el resultado esperado en estas circunstancias: una onda presenta corriente nula en el potencial de equilibrio termodinámico y alcanza los valores de corriente límite $i_{d,R}$ y $i_{d,O}$ en los extremos anódico y catódico respectivamente.

Por otro lado, si la difusión de las especies rédox en solución es muy rápida, entonces $i_{d,R} \gg i$, $i_{d,O} \gg i$ se obtiene una ecuación análoga en función de $i_{p,R}$ y $i_{p,O}$.

De la ecuación 2.73 podemos obtener los valores de corriente límite catódica y anódica al considerar los límites $E \rightarrow -\infty$ y $E \rightarrow +\infty$ respectivamente:

$$-\frac{1}{i_{\text{lim,cat}}} = \frac{1}{i_{d,O}} + \frac{1}{i_{p,O}} \quad \text{y} \quad \frac{1}{i_{\text{lim,an}}} = \frac{1}{i_{d,R}} + \frac{1}{i_{p,R}} \quad (2.77)$$

Vale notar que estas ecuaciones tienen nuevamente la forma de expresiones de Koutecky-Levich.

2.8 Criterios de diagnóstico

El análisis de las curvas corriente-potencial para la mediación en electrodos recubiertos con películas electroactivas realizado en las secciones anteriores fue desarrollado para casos donde la reacción de mediación está restringida a la interfaz polímero-solución. Intentaremos ahora desarrollar una serie de criterios de diagnósticos que nos permitan determinar rápidamente los procesos que controlan el proceso de mediación a partir del análisis de la curva i - E . Por lo tanto, estos criterios se diferencian de los desarrollados por Savéant¹⁷ y Alberly¹⁸ (Apéndice A) en dos aspectos: en primer lugar, la zona de reacción está confinada a la interfaz polímero-solución y, en segundo lugar, analizaremos la onda i - E y su dependencia con factores como frecuencia de rotación del electrodo y espesor de película más que concentrarnos exclusivamente en la corriente límite.

Siguiendo estos criterios podremos establecer en cuál de los siguientes casos límite puede encuadrarse el sistema, de acuerdo con el paso determinante de la corriente:

- Caso **E**: el transporte electrónico en el polímero.
- Caso **D**: la difusión del reactivo en solución.
- Caso **R**: la cinética de la reacción de mediación.

Consideraremos de aquí en adelante la mediación de una reacción de reducción, aunque los criterios son análogos para una reacción de oxidación. Como se vio en la Figura 2.6, un factor determinante de la forma de la curva i - E es el cambio de potencial formal de la reacción: $\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{O/R} - E^{\circ}_{\omega/\rho}$. Consideraremos separadamente los casos $E^{\circ}_{O/R} < E^{\circ}_{\omega/\rho}$ y $E^{\circ}_{O/R} > E^{\circ}_{\omega/\rho}$. El punto de partida para el diagnóstico es la ubicación del potencial de media onda $E_{1/2}$.

- a) En los casos en que la onda de reducción está presente para una reacción con $E^{\circ}_{O/R} < E^{\circ}_{\omega/\rho}$, el potencial de media onda no puede tomar otro valor que el potencial formal de la cupla en solución, es decir, $E_{1/2} = E^{\circ}_{O/R}$ (véase Figura 2.6). El valor de la corriente puede estar limitado por **E**, **D** o **R**. La forma más sencilla de distinguir entre estos casos es observando la dependencia de la corriente límite con la frecuencia de rotación: en un gráfico de Koutecky-Levich, una recta con ordenada al origen nula indica caso **D**, con orde-

nada no nula indica **R** y con un *plateau* indica **E**, o mediante la combinación gráficos de Levich y de Koutecky-Levich como se muestra en la Figura 2.15.

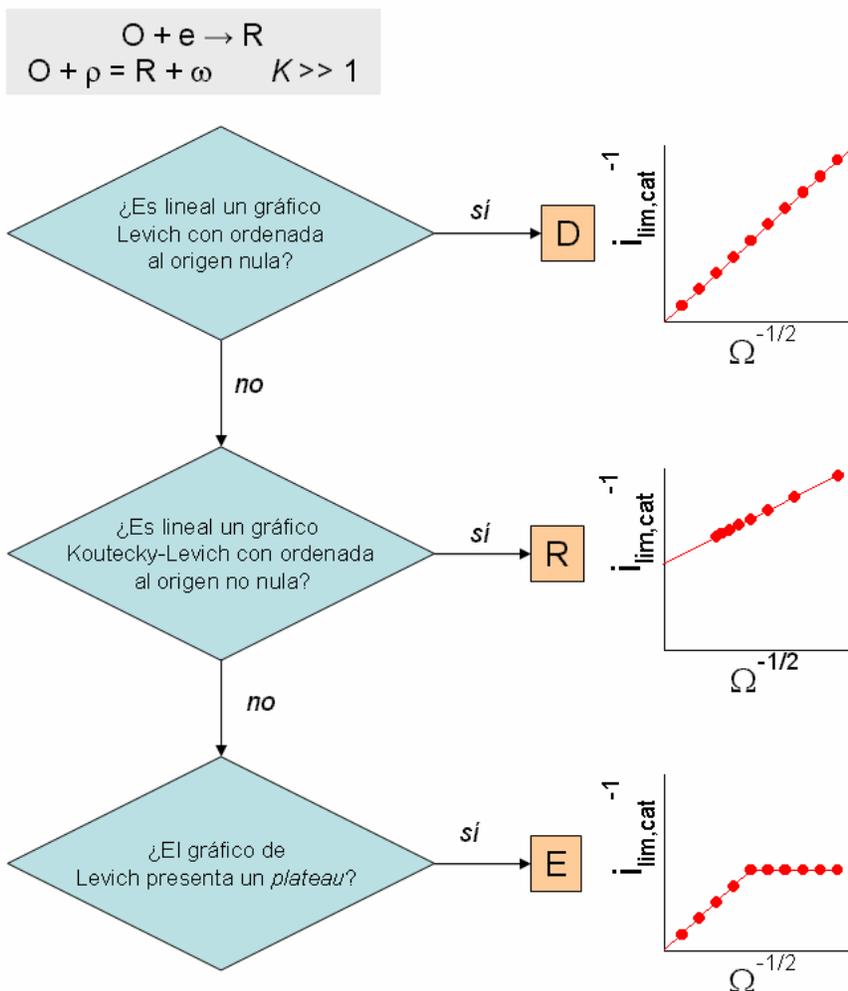


Figura 2.15: Diagnóstico a partir de los gráficos de Levich y Koutecky-Levich.

b) Para el caso $E^{\circ}_{\omega/\rho} < E^{\circ}_{O/R}$, si el potencial de media coincide con el potencial formal de la cupla en solución ($E_{1/2} = E^{\circ}_{O/R}$) entonces podemos asegurar que la reacción de mediación es rápida (tanto la cinética como el transporte electrónico en la película), de la forma en la que lo indican las simulaciones de la Figura 2.6.

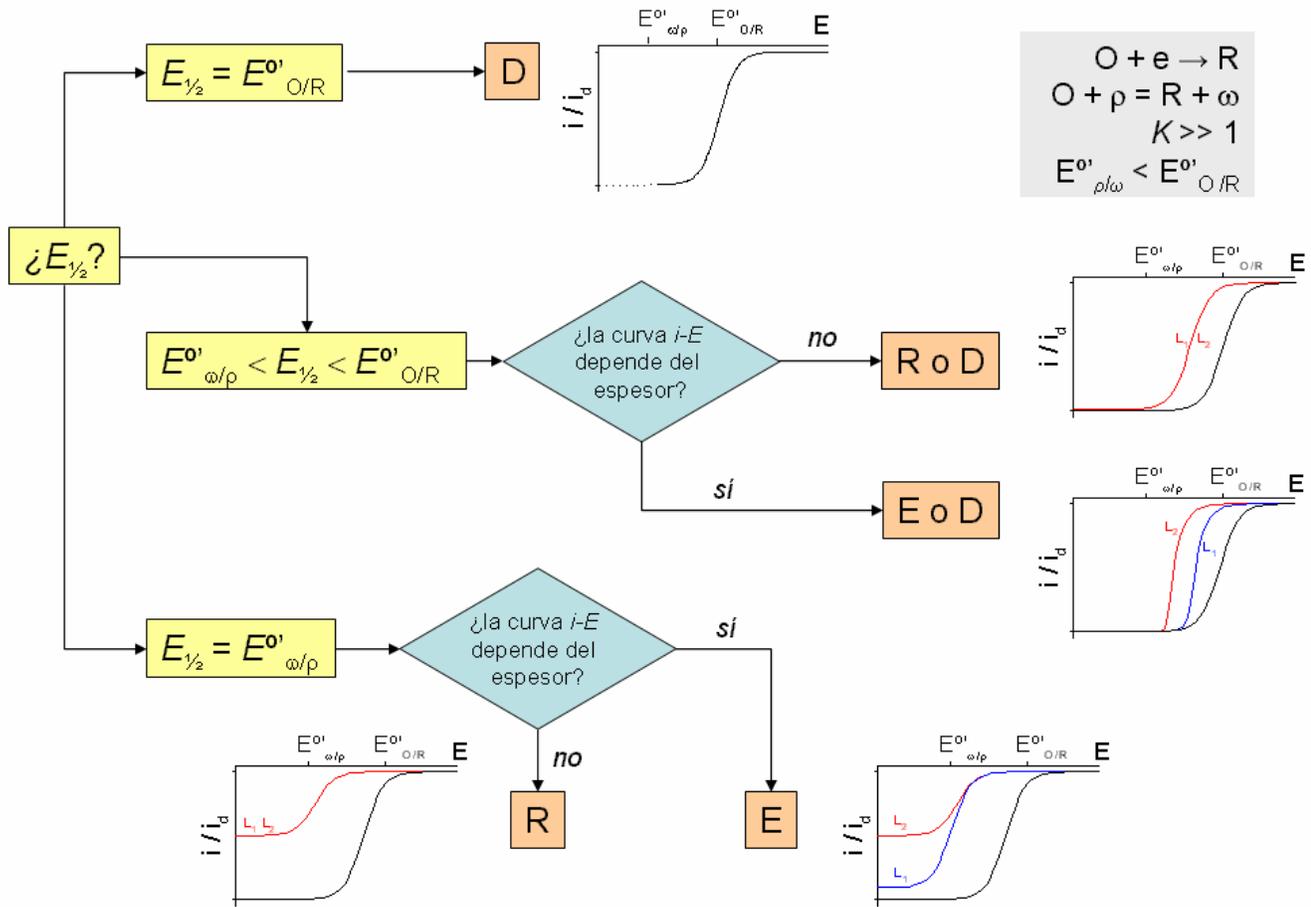


Figura 2.16: Diagrama de diagnóstico, basado en el potencial de media onda, para la mediación de la reducción, bajo las condiciones indicadas en el recuadro superior. En línea negra se muestra la curva reversible sobre electrodo desnudo. L_1 y L_2 representan dos espesores de película diferentes ($L_2 > L_1$).

En cambio, si el potencial de media coincide con el potencial formal del mediador ($E_{1/2} = E^{0'}_{\omega/\rho}$) nos encontramos en una situación donde la corriente es limitada por la cinética o el transporte de carga en la película; para diferenciar entre estos alcanza con examinar la dependencia de la corriente con el espesor de la película o con la frecuencia de rotación del electrodo.

Por último, puede darse la situación en la cual el $E_{1/2}$ se encuentre entre los potenciales formales del mediador y la cupla. Si bien en estas circunstancias tanto el transporte electrónico como la cinética de la mediación son relativamente rápidas –v. gr. la corriente límite resulta igual a la corriente difusional–, en

regiones de potencial donde $E^{\circ}_{\omega/\rho} < E < E^{\circ}_{O/R}$ uno u otro proceso determinan la corriente. Los casos E o R pueden distinguirse por la dependencia del potencial de media onda con el espesor de la película: si $E_{1/2}$ es independiente del espesor, la cinética es limitante; si $E_{1/2}$ se desplaza hacia potenciales negativos al aumentar el espesor, lo es el transporte de carga.

2.9 Conclusiones

En este capítulo se introdujeron las herramientas teóricas para el estudio del fenómeno de mediación con electrodos recubiertos con películas de polímeros electroactivos, se analizó la respuesta corriente-potencial y se desarrollaron criterios de diagnóstico para la evaluación de la influencia relativa de los diferentes procesos que intervienen en el fenómeno de mediación.

2.10 Referencias

1. *Electroactive Polymer Electrochemistry*, M.E.G. Lyons Ed., Plenum Press, New York, 1996.
2. V. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, 2nd Ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1962.
3. (a) C.P. Andrieux, J.-M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **134** (1982) 163; (b) W.J. Albery, A.R. Hillman, *J. Electroanal. Chem.* **170** (1984) 27.
4. (a) E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.* **112** (1980) 1; (b) T. Ikeda, C. R. Leidner, R.W. Murray, *J. Electroanal. Chem.* **138** (1982) 343.
5. C.P. Andrieux, J.M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **111** (1980) 377.
6. M.A. Vorotyntsev, L.I. Daikhin, M.D. Levi, *J. Electroanal. Chem.* **332** (1992) 332, 213.
7. K.J. Vetter, *Electrochemical Kinetics: Theoretical Aspects*, Academic Press Inc., 1967.
8. F. Reymond, D. Fermín, H.J. Lee and H.H. Girault, *Electrochimica Acta* **45** (2000) 2647.
9. Z. Samec, *J. Electroanal. Chem.* **99** (1979) 197.
10. P. Delahay, *Double Layer and Electrode Kinetic*, John Wiley & Sons, New York, 1965.
11. N. Sutin, *Prog. Inorg. Chem.* **30** (1983) 441.

12. C.P. Andrieux, J.M. Dumas-Bouchat, J.M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **123** (1981) 171.
13. (a) R.A. Marcus, *Can. J. Chem.* **37** (1959) 155; (b) *Transactions on the Symposium on Electrode Processes*, E.Yeager ed., McGraw Hill, New York, 1960; (c) R.A. Marcus, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **74** (1982) 7.
14. K.J. Vetter, *Electrochemical Kinetics: Theoretical Aspects*, Academic Press Inc., 1967.
15. E.J. Calvo, A. Wolosiuk, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 8490.
16. T. Ikeda, C. R. Leidner, R.W. Murray, *J. Electroanal. Chem.* **138** (1982) 343.
17. (a) C.P. Andrieux, J.-M. Dumas-Bouchiat, J.-M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **131** (1981) 1; (b) C.P. Andrieux, J.-M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **134** (1982) 163; (c) C.P. Andrieux, J.-M. Dumas-Bouchiat, J.-M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **169** (1984) 9.
18. W.J. Albery, A.R. Hillman, *Annu. Rep. C* **78** (1981) 377.

Revisión de casos de estudio de reacciones de transferencia electrónica sobre electrodos recubiertos con películas electroactivas

A los efectos de una mejor comprensión del estado de conocimiento del fenómeno de mediación discutiremos aquí algunos resultados seleccionados de la literatura. Esto nos permitirá apreciar las principales características de las curvas de polarización, cuáles de ellas ya han sido explicadas y cuáles explicaremos aquí. Para ello, hemos elegido resultados obtenidos para los tres tipos de mediadores: polímeros conjugados, polímeros rédox con centros inorgánicos y polímeros rédox del tipo escalera.

Asimismo discutiremos ejemplos de corrientes de permeación, de control por transporte de carga dentro del polímero, de la obtención de las constantes de la reacción de mediación y la comparación, hecha por otros autores, con las constantes de velocidad obtenidas a partir de las reacciones de intercambio isotópico.

3.1 Mediación rédox

Consideraremos primero los resultados de Mandić y Duić¹ sobre la oxidación de hidroquinona y Fe(II) en H₂SO₄ 1 M sobre un electrodo de disco rotatorio recubierto con poli(anilina) (PAni).

En forma simplificada, la PAni puede presentarse en tres estados de oxidación: la forma reducida leucoesmeraldina (no conductora), la forma parcialmente oxidada esmeraldina (conductora) y la forma totalmente oxidada pernigranilina (no conductora). El potencial formal para la conmutación leucoesmeraldina/esmeraldina es aproximadamente +0.11 V y para la conmutación esmeraldina/pernigranilina es +0.75 V, en tanto que para los pares Fe(II)/Fe(III) e hidroquinona/quinona son +0.46 y +0.45 V respectivamente.

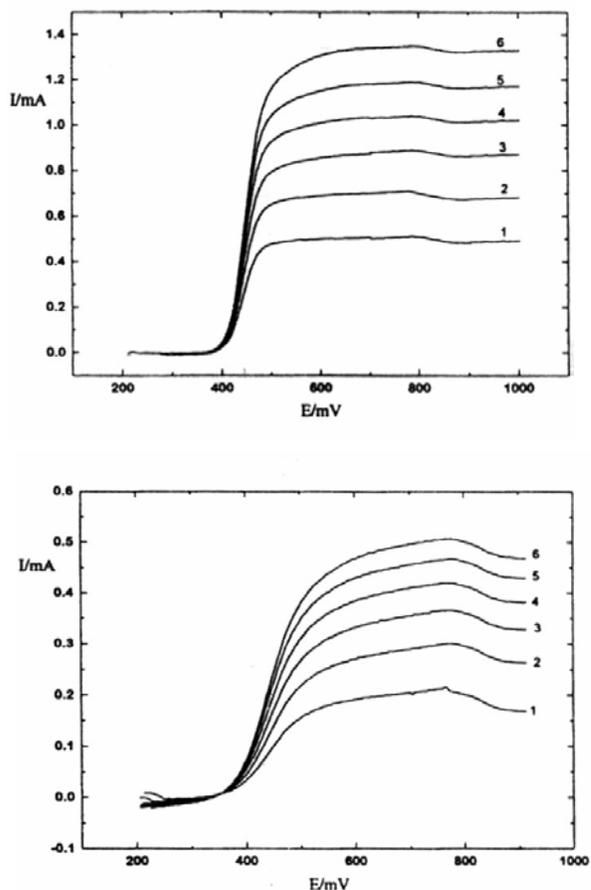


Figura 3.1: Curvas corriente-potencial para la oxidación de hidroquinona $10^{-2} M$ (arriba) y $Fe^{2+} 10^{-2} M$ (abajo) en $H_2SO_4 1 M$. $v = 2 \times 10^{-3} V s^{-1}$. $\Omega = 500$ (1), 1000 (2), 1500 (3), 2000 (4), 2500 (5) y 3000 (6) rpm.

Las curvas corriente-potencial pseudoestacionarias para la oxidación de $Fe(II)$ e hidroquinona sobre PANi (Figura 3.1) exhiben tres regiones de potencial: una zona de crecimiento exponencial de la corriente, seguida por dos zonas de corriente límite diferentes.

Mandić y Duić indican que las primeras dos regiones pueden ser explicadas si se considera que la PANi en estado esmeraldina, donde el grado de dopaje es alto, se comporta como un electrodo metálico. Por lo tanto, la región de crecimiento exponencial, cercana al potencial formal del $Fe^{3+}/2+$, se explicaría por una dependencia tipo Butler-Volmer para reacciones cuasirreversibles de la corriente con el potencial, en tanto que la corriente límite observada en el rango de potenciales donde predomina la esmeraldina es equivalente a la observada sobre el electrodo desnudo, es decir, la corriente límite está dada por la difusión de las especies en solución. Sin embargo, vale notar que, basándonos en el modelo presentado en el capítulo anterior, un electrodo recubierto con un polímero rédox podría presentar curvas corriente-potencial con características similares (zona exponencial y corriente límite difusional) si la conductividad del polímero es alta y la cinética de mediación es rápida.

La segunda zona de corriente límite, que tiene un valor algo menor, aparece a potenciales donde la PANi se encuentra en una proporción considerable en estado pernigranilina. Mandić y Duić consideran que en la pernigranilina, forma de PANi de baja conductividad, no podría operar como un electrodo metálico. En cambio, la corriente observada se debería entonces a que la PANi en forma pernigranilina podría mediar por un mecanismo de polímero rédox, donde el mediador es el par rédox esmeraldina/pernigranilina.

En resumen, los resultados de Mandić y Duić deben interpretarse en función del estado de la PANi: a potenciales donde se encuentra como pernigranilina actúa como un polímero rédox, en tanto que en la forma esmeraldina se comporta como un electrodo metálico, aunque este comportamiento “metálico” también podría interpretarse en el contexto del modelo presentado en el capítulo anterior considerando que la esmeraldina actúa como un polímero

rédox con transporte electrónico y cinética de mediación muy rápidas.

Por otro lado, Maksymiuk y Doblhofer² estudiaron la capacidad de mediación del poli(N-metilpirrol) (PMPy, con propiedades de intercambiador aniónico) y de un copolímero con poli(4-estirensulfonato de sodio) (PMPy/PSS, con propiedades de intercambiador catiónico conferidas por el PSS). En principio, ambos polímeros serían conductores electrónicos, aunque probablemente la conductividad del PMPy/PSS sea algo baja (no se encontraron sus valores de conductividad en la literatura). Los autores mencionados estudiaron la reducción de Eu^{3+} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ y $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ y la oxidación de Eu^{2+} , $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Los resultados se muestran en la Figura 3.2. En base a los resultados obtenidos por diversas técnicas, los autores descartan la permeación de los iones reactivos en la película y concluyen que la mediación ocurre exclusivamente en la interfaz polímero-solución.

En la Figura 3.2b se observa que todas las oxidaciones son posibles y que el potencial de media onda se encuentra muy desplazado del potencial estándar del par redox. Respecto de las reducciones (Figura 3.2c), el Eu^{3+} no se reduce sobre ninguno de los mediadores. En cambio, el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ y el $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ sí lo hacen, aunque presentan diferentes valores de corriente límite.

Es importante notar que el poli(N-metilpirrol) es un polímero conjugado y, por lo tanto, su mecanismo de conducción es semejante al de la poli(anilina). Sin embargo, los resultados presentados no pueden explicarse si se considera que tiene un comportamiento similar al de un electrodo metálico, como sucede con la esmeraldina, pues en ese caso debería verse, tomando como ejemplo el par $\text{Eu}^{3+/2+}$, la onda de reducción junto con la de oxidación, y experimentalmente sólo se observa la oxidación. En cambio, los resultados experimentales pueden racionalizarse empleando el modelo presentado en el capítulo anterior para la mediación redox.

Los potenciales formales estándar de las cuplas son: -0.64 V para $\text{Eu}^{2+/3+}$, -0.23 V para $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-/3-}$, +0.17 V para $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$, -0.20 V para $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, en tanto que para los mediadores podemos estimar alrededor de +0.30 V para el PMPy y +0.10 V para PMPy/PSS. Evaluando los

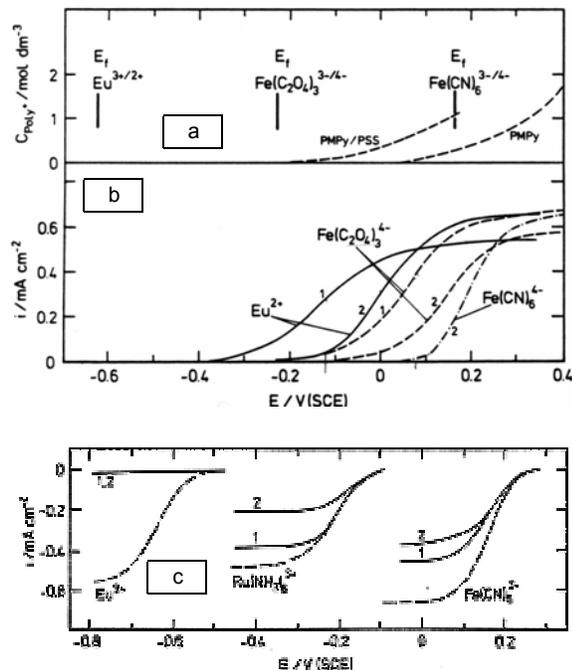


Figura 3.2: (a) Potenciales formales de las cuplas externas y concentración de especies oxidadas de cada polímero en KCl 0.1 M. (b-c) Curvas de polarización obtenidas en un electrodo de disco rotatorio de carbono vítreo cubierto de PMPy (1) y PMPy/PSS (2): (b) Eu^{3+} 1.3 mM, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 1.3 mM y $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 1 mM, $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $\Omega = 900 \text{ rpm}$, electrolito soporte KCl 0.1 M. En línea de trazos, con el electrodo desnudo; (c) Eu^{2+} 0.05 mM + KCl 1 M (línea llena), de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 0.05 M en $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.88 M + $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.1 M (- - -) y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en KCl 0.1 M. $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $\Omega = 900 \text{ rpm}$.

valores de ΔE^0 para las oxidaciones, encontramos que adopta valores positivos para todos los casos (excepto la oxidación de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ con PMPy, que es ligeramente negativo). Es decir, en la mayoría de los casos, la oxidación está termodinámicamente favorecida, en el sentido de que la reacción de mediación de la oxidación tiene una constante de equilibrio alta, favoreciendo la formación de los productos oxidados. La presencia de todas las curvas de oxidación es comprensible en el marco de una termodinámica favorable y una constante de velocidad para la oxidación k_a no muy baja. Consideremos por ejemplo el caso de la oxidación de Eu^{2+} , con un ΔE^0 entre +0.7 y +0.9 V resulta una constante de equilibrio para la oxidación del orden de 10^{12} - 10^{15} . Por el contrario, la reducción de Eu^{3+} está muy desfavorecida desde el punto de vista termodinámico, y en consecuencia también lo está desde el punto de vista cinético, pues la constante para la reducción resulta $k_c = k_a/K$. En consecuencia, a menos que k_a tenga un valor extremadamente alto, la onda de reducción seguramente será imperceptible, tal como muestran los resultados experimentales de la Figura 3.2c.

Por otra parte, en la Figura 3.2b se observa que el potencial de media onda para las reacciones de oxidación aparece a valores intermedios entre el potencial formal de la cupla en solución y el del mediador. Como se mostró en el capítulo anterior, estos desplazamientos del potencial de media onda pueden deberse a cuestiones cinéticas (valor de la constante de velocidad de mediación) o de transporte eléctrico en el polímero. El hecho de que la posición de las ondas sea independiente del espesor descarta la segunda opción.

Un estudio muy minucioso de la influencia de ΔE^0 sobre las propiedades de la mediación del poli[$\text{Ru}(\text{vbpy})_3]^{3+/2+}$ ha sido realizado por Murray y colaboradores.³ Estos autores midieron las curvas de polarización en presencia de los varios pares redox externos (véase la Tabla 3.1). El valor de E^0 para el polímero es de 1.14 V.

Los resultados para la mediación de la oxidación (favorecida con un ΔE^0 de 0.85 V) de $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ (complejo I) se muestran en la Figura 3.3 para dos espesores diferentes

del mediador.* Allí pueden observarse varias características interesantes del comportamiento de los mediadores. En primer lugar tanto la curva B como la C, muestran, a potenciales intermedios entre el potencial formal del par redox en solución y el mediador, una pequeña corriente antes de la onda principal, mucho más notable en la película más delgada (curva C). Esta corriente depende de la velocidad de rotación a través de una relación tipo Koutecky-Levich, es inversamente proporcional con el espesor y directamente proporcional a la concentración del complejo en solución. Esta pre-onda aparece en muchos sistemas y ha sido interpretada correctamente por Murray y col. como debida al proceso de permeación del reactivo a través de la película.

La segunda característica notable del gráfico de la Figura 3.3 es que el potencial de media onda no coincide con el del par redox en solución sino que se encuentra entre éste y el del mediador. En la Figura 3.3 se aprecia claramente que el potencial de media onda depende del espesor de la película de mediador. Como se mostró en el capítulo anterior, este hecho, que no fue explicado por autores previos, puede ser interpretado a través de la dependencia de la curva corriente-potencial con la relación entre el coeficiente de difusión electrónica y el espesor, D_e/L , en casos donde se da la combinación de una constante de equilibrio grande (en este caso, para la reacción en sentido anódico) y una constante de velocidad también grande (Figura 2.10b).

En la Figura 3.4 se muestran las curvas de polarización obtenidas por Murray y colaboradores para otras cuplas, donde el proceso de permeación es despreciable, en las cuales puede observarse el efecto del $\Delta E^{0'}$ de la reacción de oxidación sobre las curvas corriente-potencial. El $\Delta E^{0'}$ para la reacción anódica vale +0.10 V para la curva A, -0.11 V para la B, -0.16 V para la C y -0.31 V para la D. Claramente se observa que al disminuir el $\Delta E^{0'}$ de la reacción, la corriente límite disminuye, lo cual es comprensible si esta corriente límite está determinada por la cinética de la mediación redox.

* En las Figuras 3.2 y 3.3 “sub” y “cat” se refieren al par redox en solución y al mediador respectivamente.

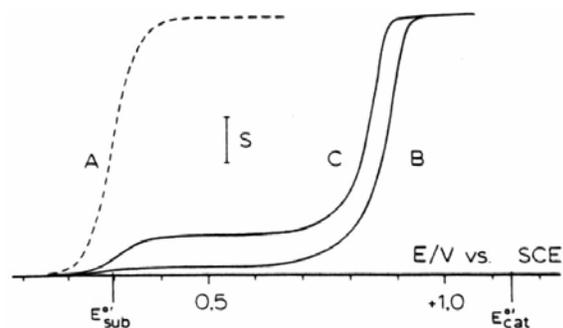


Figura 3.3: Curva de polarización de $[Ru(bpy)_2Cl_2]$ 0.15 mM en Et_4NClO_4/CH_3CN 0.1 M sobre el electrodo desnudo de Pt (curva A) y sobre el electrodo cubierto con el mediador con $\Gamma_T = 2.1 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ (curva B) y $9.7 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ (curva C). $S = 39 \mu A \text{ cm}^{-2}$, $\Omega = 3600 \text{ rpm}$.

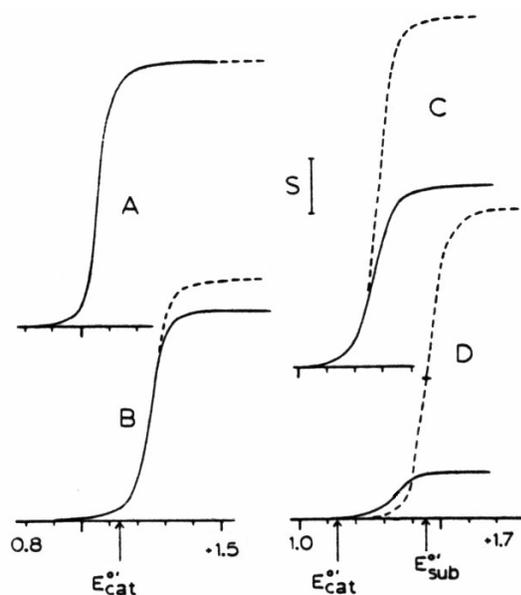


Figura 3.4: Curvas de polarización de 0.5 mM del complejo IV (curva A), 0.31 mM del complejo V (curva B), 0.54 mM del complejo VI (curva C) y 0.46 mM del complejo IX en una solución 0.1 M de Et_4NClO_4/CH_3CN sobre el electrodo desnudo de Pt (- -) y sobre el electrodo cubierto con el mediador (—) con (A) $\Gamma_T = 1.7 \cdot 10^{-9}$, (B) $3.5 \cdot 10^{-9}$, (C) $2.0 \cdot 10^{-9}$, (D) $8.0 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$. $S = 154 \mu A \text{ cm}^{-2}$, excepto en la curva (D) donde $S = 39 \mu A \text{ cm}^{-2}$, $\Omega = 8100 \text{ rpm}$.

Nº	Sustrato	$k_a / M^{-1} cm s^{-1}$	$E^{0'}/V$
I	[Ru(bpy) ₂ Cl ₂]		0.295
II	[Fe(bpy) ₂ (CN) ₂]		0.445
III	[Ru(bpy) ₂ (py)Cl] ⁺		0.76
IV	[Fe(bpy) ₃] ²⁺		1.05
V	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	1.0 10 ⁻¹	1.245
VI	[Ru(bpy) ₂ (4,4'-bpy) ₂] ²⁺	1.4 10 ⁻²	1.30
VII	[Ru(bpy) ₂ (py)(CH ₃ CN)] ²⁺	3.0 10 ⁻²	1.325
VIII	[Ru(bpy) ₂ (CH ₃ CN) ₂] ²⁺	1.8 10 ⁻³	1.41
IX	[Ru(bpy) ₂ (pyr) ₂] ²⁺	9.5 10 ⁻⁴	1.45

Tabla 3.I: Complejos junto con su potencial formal y constante de velocidad para la mediación de su oxidación en electrodos cubiertos con poli[Ru(vbpy)₃]^{3+/2+}.

En efecto, estos autores evaluaron la constante de velocidad k_a a partir de los gráficos de Koutecky-Levich, tomando en cuenta sólo la reacción de mediación y la difusión en la solución:

$$\frac{1}{i_{lim,an}} = \frac{1}{nFAk_a C_T C_R^S} + \frac{1}{i_{d,R}} \quad (3.1)$$

El significado de los términos es el mismo del capítulo anterior. Esta expresión está basada en la suposición que los procesos de transferencia electrónica entre el electrodo base y el polímero y de transporte de carga en el polímero son mucho más rápidos que la cinética de la mediación.

Debe notarse que el cálculo de la constante de velocidad sólo pudo realizarse para las reacciones con $\Delta E^{0'} < 0$, ya que las reacciones con $\Delta E^{0'} > 0$, termodinámicamente favorecidas, son demasiado rápidas y, como consecuencia, las curvas corriente-potencial sobre el electrodo cubierto con mediador se superpone exactamente con la obtenida sobre el electrodo desnudo, tal como se ve en la curva A de la Figura 3.4. Las constantes de velocidad obtenidas se presentan en la Tabla 3.I y, como se verá más adelante (sección 3.4), su dependencia con el $\Delta E^{0'}$ de la reacción puede interpretarse en el marco de la teoría de Marcus.

Una cuestión de importancia dentro de estas consideraciones es la permeación de los iones dentro de la película de mediador. Como se vio en la Figura 3.3, en ciertos casos las especies rédox podrían permear dentro de la película y reaccionar directamente sobre el electrodo. Sin embargo, esto sólo ocurre en una magnitud importante si la reacción con el mediador es muy lenta, de modo que el especie puede difundir a través de la película sin reaccionar con el mediador. La longitud de permeación X_L de la especie reducida R dentro de la película que resultará de la competencia entre difusión y mediación puede expresarse según Savéant⁴ como:

$$X_L = \sqrt{\frac{D_{R/f}}{kC_T}} \quad (3.2)$$

donde $D_{R/f}$ es el coeficiente de difusión de las especie reducidas en el polímero y k la constante cinética bimolecular. En el caso de los sistemas tratados por Murray y col., la longitud de permeación resulta tan pequeña (0.01 nm) que puede considerarse que la reacción de mediación ocurre exclusivamente en la interfaz polímero-solución.

3.2 Permeación del reactivo en la película

Cuando el potencial de media onda coincide con el del electrolito externo y la corriente límite depende de la velocidad de agitación, el espesor y la concentración de la cupla externa (véase como ejemplo la Figura 3.3), la corriente observada se debe a la difusión del reactivo dentro de la película y su posterior descarga en el metal base. Las ecuaciones pertinentes para la corriente límite cuando existe este tipo de control fueron discutidas en el capítulo anterior. En ese caso también se aplica la ecuación de Koutecky-Levich pero ahora de la extrapolación al origen del gráfico de Koutecky-Levich resulta $L/nFA\kappa D_{R/f}$. El significado de estos términos fue explicado en el capítulo anterior.

Murray y col.⁵ midieron este proceso para los diferentes mediadores y cuplas externas (Tabla 3.II), obteniendo el producto $\kappa D_{R/f}$, llamado permeabilidad, para las diferentes cuplas.

película complejo	poli[Ru(vbpy) ₃] ²⁺	poli[Ru(bpy) ₂ (pyc) ₂] ²⁺	poli[Os(bpy) ₂ (vpy) ₂] ²⁺	poli[Os(bpy) ₂ (pyc) ₂] ²⁺
ferroceno	1.3 10 ⁻⁸	9.2 10 ⁻⁸		
Ru(bpy) ₂ Cl ₂	1.3 10 ⁻⁹	1.0 10 ⁻⁸		
Os(bpy) ₂ Cl ₂			2.0 10 ⁻¹¹	1.2 10 ⁻⁸
Fe(bpy) ₂ (CN) ₂	3.3 10 ⁻¹⁰			1.4 10 ⁻⁹
Ru(ibpy) ₂ Cl ₂		7.0 10 ⁻¹⁰		
Ru(bpy) ₂ NOCl ^{+1/2}		3.9 10 ⁻⁹		
Ru(bpy) ₃ ²⁺	<10 ⁻¹¹		<1.4 10 ⁻¹²	1.0 10 ⁻⁹

Tabla 2.III: Producto $\kappa D_{R/f}$ en $cm^2 s^{-1}$ para distintas películas y pares rédox externos. Abreviaturas para los ligandos: bpy = 2,2' bipyridina, ibpy = 4,4' (i-propilo-OCO)₂-2,2'-bipyridina, vbpy = 4-vinilo 4'-metilo 2, 2' bipyridina y pyc = 4-piridilcinnanamida,

De acuerdo con los autores mencionados, pueden hacerse algunas correlaciones útiles a partir de los resultados mostrados en la Tabla 2.III.

En primer lugar, para moléculas de aproximadamente el mismo tamaño, los valores de $\kappa D_{R/F}$ disminuyen con el aumento de la carga de la sustancia que difunde. Nosotros agregamos que este resultado del efecto de la carga es razonable ya que en todos estos casos el mediador tiene carga positiva y por lo tanto el potencial Donnan operaría en sentido de dificultar la entrada del catión de la cupla redox externa. Debe notarse que este efecto electrostático debe afectar a la constante de partición y no el coeficiente de difusión.

En segundo lugar, es muy importante el efecto de tamaño, que parece ser superior al de la carga. En este caso, resulta claro que el tamaño de las partículas que difunden afectan al coeficiente de difusión, pues evidentemente una molécula voluminosa difundirá con mayor dificultad que una más pequeña.

Se sigue entonces que la permeabilidad para solutos de tamaño grande y cargados positivamente es baja. Esto es importante por cuanto es posible en estos casos despreciar la contribución de la permeación en las expresiones de la corriente límite y considerar solamente las otras contribuciones.

Finalmente, la permeabilidad varía de forma muy sensible con la estructura del polímero. Los polímeros enlazados por cadenas de cinnamida, las cuales son más largas que las de vinilo, tienen una estructura mas abierta y por lo tanto son más permeables. El polímero de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{vpy})_2]^{2+}$ tiene la menor permeabilidad de todos, por lo tanto se infiere que el espaciado entre las unidades de monómero es relativamente pequeño.

Debe destacarse en este contexto que un fenómeno que afecta notablemente la permeabilidad de las películas es el *swelling*. En este trabajo demostraremos que el *swelling* de películas de $\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_x\text{Cl}^{+1/2+}$ depende fuertemente del pH y del estado de oxidación del Os (Capítulo 7).

3.3 Transporte de carga en la película

Cuando se aumenta el flujo de la especie electroactiva en la solución externa (ya sea por aumento de la concentración o por aumento de la velocidad de rotación) y la cinética de mediación es rápida, es posible que el control del proceso pase al transporte de carga dentro de la película (ver diagrama cinético, sección 2.6.4). Esto será más probable cuanto mayor sea el espesor de la película.

Obviamente, la conductividad del mediador variará de polímero en polímero y puede depender de las condiciones del medio externo, como lo muestran los resultados de Tucceri y col.⁶ presentados en la Figura 3.5 para la oxidación de hidroquinona sobre un poli(*o*-aminofenol). En esta Figura, a bajas frecuencia de rotación del electrodo (flujos bajos de especie rédox en solución) la corriente límite está dada por la difusión de las especies en solución y sigue la expresión de Levich ($i_{lim} \propto \Omega^{1/2}$), en tanto que a mayores frecuencias (flujos altos) la corriente queda limitada por el transporte electrónico en la película y por lo tanto es independiente de Ω . A medida que aumenta el pH, el transporte electrónico en el mediador se hace más lento (disminuye su conductividad) y las curvas i_{lim} vs. $\Omega^{1/2}$ muestran que el control por transporte electrónico en la película se produce a menores flujos de especie rédox en solución.

Otros resultados interesantes son los obtenidos por Wang y Keene⁷ (Figura 3.6) quienes estudiaron la mediación del poli[tri(3-(ω -(4-bpy)alquil-tiofeno))Fe(II)], con el grupo alquilo de distinto número n de átomos de carbono, siendo $2 \leq n \leq 11$. A medida que aumenta la longitud de la cadena del grupo alquilo, la conductividad del polímero disminuye, efecto que se evidencia en la menor corriente límite observada en las curvas i_{lim} vs. $\Omega^{1/2}$.

3.4 Comparación con la teoría de transferencia de carga en fase homogénea

La relación entre la constante de velocidad homogénea k (con ambos pares rédox en solución, las unidades de k son $M^{-1} s^{-1}$) y la constante de velocidad heterogénea k_c (para la reacción de mediación de la reducción, con uno de los

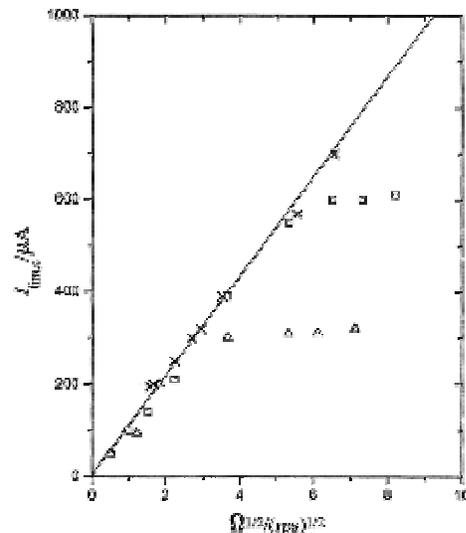


Figura 3.5: $i_{lim,cat}$ vs. $\Omega^{1/2}$ para una película de 60 nm de espesor de poli(*o*-aminofenol) en una solución de x M $HClO_4$ + $(2-x)$ M $NaClO_4$ + 10^{-2} M quinona/hidroquinona. (X) 0.1 M, (□) 10^{-2} M, (Δ) 10^{-3} M.

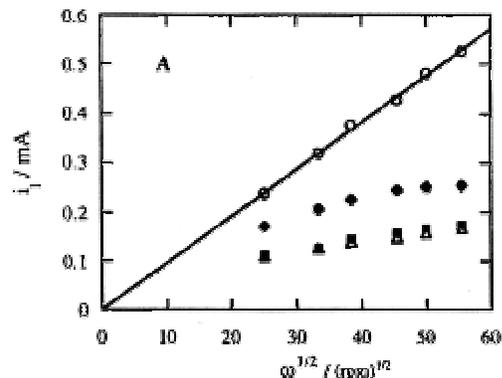


Figura 3.6: i_{lim} vs. $\Omega^{1/2}$ para el electrodo desnudo (o) y películas de poli(tri(3-(ω -(4-bpy)alquil-tiofeno))Fe(II)) con el grupo alquilo de distinto número n de átomos de carbono: $n = 2$ (♦), 7 (Δ) y 11 (■). 10 mM $K_4Fe(CN)_6$ en H_2SO_4 0.5 M. $\Gamma_T \approx 10^{-8}$ mol cm^{-2} .

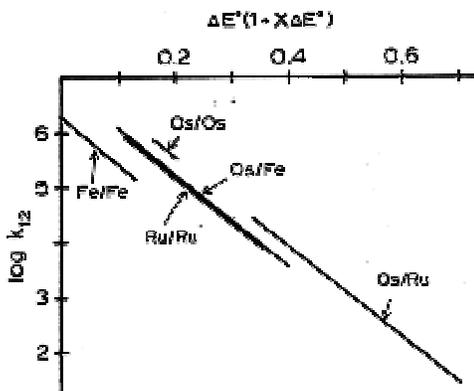


Figura 3.7: Representación del logaritmo de los valores de k (en la gráfica k_{12}). χ es diferente para cada serie y varía entre 0.57 para la serie Os/Ru y 0.46 para la serie Fe/Fe. La pendiente vale 8.46 V^{-1} para todas las rectas.

pares rédox confinado a la superficie de un electrodo y el otro en solución; unidades de k_c son $\text{cm M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) para el caso en que la transferencia electrónica ocurre exclusivamente en la interfaz polímero-solución puede expresarse como:⁸

$$k_c = \frac{k\delta}{2} \quad (3.3)$$

donde δ es la distancia entre sitios rédox en el polímero.

De modo que una vez obtenidas las constantes de velocidad para las reacciones de mediación sería posible compararlas con aquellas medidas para reacciones de intercambio isotópico del tipo $\text{M}^{2+} + \text{M}^{*3+} = \text{M}^{3+} + \text{M}^{*2+}$, utilizando un procedimiento similar al propuesto por Marcus⁹ para evaluar las constantes de reacciones de intercambio electrónico en fase homogénea. Según Marcus, la constante de velocidad para una reacción de intercambio electrónico entre dos iones A y B puede expresarse como:

$$k = \sqrt{k_A k_B K f} \quad (3.4)$$

k_A y k_B son las constantes de velocidad de las reacciones de intercambio isotópico, K es la constante de equilibrio y f es:

$$\ln f = \frac{(\ln K)^2}{4 \ln(k_A k_B / Z^2)} \quad (3.5)$$

$Z \approx 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ es la frecuencia de choque en solución dada, por ejemplo, por la teoría de Smoluchowski.¹⁰

Combinando las dos ecuaciones anteriores y teniendo en cuenta que la constante de equilibrio puede expresarse como $\log K = \Delta E^0 F / 2.3RT$, podemos llegar a la expresión:

$$\ln k = \frac{1}{2} \log(k_A k_B) - \frac{F}{4.6RT} \Delta E^0 (1 + \chi \Delta E^0) \quad (3.6)$$

donde

$$\chi = \frac{F}{9.2RT \ln(k_A k_B / Z^2)} \quad (3.7)$$

Murray y col.¹¹ fueron los primeros en demostrar la validez de las ecuaciones anteriores para las reacciones de mediación en la interfaz polímero-solución, empleando una serie de complejos de Os, Ru y Fe con varios ligandos de bipyridina y fenantrolina, y como mediadores poli[Fe(vbpy)₃]³⁺, poli[Ru(vbpy)₃]³⁺ y poli[Os(vbpy)₃]³⁺. Eligieron las reacciones de oxidación del sustrato en las que ΔE^0 es negativo de modo que la reacción está controlada por la cinética de mediación. En condiciones de control cinético y ausencia de permeación, a partir de la ordenada al origen del gráfico de Koutecky-Levich es posible obtener k_{CT} , es decir el producto de la constante de velocidad de mediación por la concentración de los sitios rédox en el polímero que participan en la reacción de mediación. Los gráficos $\log k$ vs. $\Delta E^0(1 + \chi \Delta E^0)$ resultantes son lineales y tienen el valor de la pendiente de 8.46 V⁻¹ corresponde al indicado por la teoría de Marcus, en tanto que el valor de χ depende de los metales involucrados y está cercano a 0.5 V⁻¹. Si bien el acuerdo es aceptable, la cuestión entre similitudes y diferencias entre la cinética homogénea y la mediación es muy interesante y plantea desafíos que no se discutirán aquí por salir fuera del propósito de este trabajo.

3.5 Referencias

1. Z. Mandić, L. Duić, *J. Electroanal. Chem.* **403** (1996) 133.
2. K. Maksymiuk, K. Doblhofer, *Electrochim. Acta* **32** (1994) 217.
3. T. Ikeda, C.R. Leidner, R.W. Murray, *J. Electroanal. Chem.* **138** (1982) 343.

4. C.P. Andrieux, J.M. Dumas-Bouchiat, J.M. Savéant, , *J. Electroanal. Chem.* **131** (1982) 1.
5. (a) T. Ikeda, R. Schmehl, P. Denisevich, K. Willman, R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2683; (b) R.H. Schmehl, R.W. Murray, *J. Electroanal. Chem.* **152** (1983) 97.
6. A. Bonfranceschi, A. Pérez Córdoba, S. Keunchkarian, S. Zapata, R. Tucceri, *J. Electroanal. Chem.* **477** (1999) 1.
7. J. Wang, F.R. Keene, *Electrochim. Acta* **41** (1996) 2563.
8. W.J. Albery, M.G. Boutelle, A.R. Hillman, *J. Electroanal. Chem.* **182** (1985) 99.
9. R.A. Marcus, *Annu. Revs. Phys. Chem.* **15** (1964) 155.
10. E.A. Moelwyn-Hughes, *Physical Chemistry*, Pergamon.
11. (a) T. Ikeda, C.R. Leidner, R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7422; (b) C.R. Leidner, R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 1606.

Parte experimental

En este capítulo se detallan los materiales y métodos empleados, incluyendo una breve descripción de las técnicas instrumentales en los casos en que se consideró conveniente.

4.1 Celdas, electrodos y reactivos

4.1.1 Celdas electroquímicas

En las mediciones con el electrodo de disco rotatorio se empleó una celda electroquímica de tres electrodos en tres compartimentos, con un vidrio fritado entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo para mantener separadas las soluciones. Se desoxigenó con burbujeo de nitrógeno 6N en la solución durante 15 minutos antes de cada medida y se mantuvo un flujo de nitrógeno sobre la solución durante las mediciones. Todo el material de vidrio fue limpiado con mezcla sulfonítrica.

4.1.2 Electroodos

Como electrodos disco se emplearon cilindros envainados en teflón de carbono vítreo (\varnothing 4.0 mm, PAR, y \varnothing 5.0 mm, Goodfellow), Pt (\varnothing 4.0 mm, PAR) y Au (\varnothing 5.0 mm, elaboración propia). Los electrodos fueron pulidos con lija de grano 600 y alúmina de 0.3 μm . Las partículas de alúmina remanentes después del pulido fueron removidas mediante agitación ultrasónica en alcohol durante dos minutos. El contraelectrodo consistió de una lámina de Pt de 4 cm^2 .

Como electrodo de referencia se usó el electrodo de calomel saturado (SCE), cuyo potencial es +0.2412 V medido contra el electrodo normal de hidrógeno, o el electrodo de calomel normal con NaCl 1.0 M (+0.2801 V *vs.* electro-

do normal de hidrógeno). Con el uso de NaCl en lugar del más habitual KCl se evitó la formación de clorato de potasio insoluble durante la electrosíntesis de poli(arilaminas). A menos que se indique específicamente, todos los potenciales informados en este trabajo están referidos al electrodo de calomel saturado.

En las mediciones con electrodo disco-anillo, se empleó uno de Pt-Pt fabricado por PAR (radio del disco 2.50 mm, radio interior del anillo 3.37 mm, radio exterior del anillo 3.82 mm). El factor de colección N_0 medido experimentalmente usando la reacción de oxidación de yoduro de potasio (KI 0.5 mM en H_2SO_4 0.5 M) fue de 0.23, mientras que el valor teórico¹ calculado usando los valores de los radios medidos con micrómetro y lupa fue de 0.21.

4.1.3 Reactivos

La poli(4-vinilpiridina) de masa molar 50 000 g/mol fue adquirida a Polyscience. El resto de los reactivos fueron de pureza analítica (Aldrich, Merck, Riedel de-Haën, Fluka, ICN Biomedicals) y se usaron tal como se recibieron. Las soluciones fueron preparadas con agua de calidad MilliQ (sistema de purificación Millipore).

4.2 Métodos de modificación de electrodos con polímeros electroactivos

4.2.1 Polímeros redox $[Os(bpy)_2(PVP)_xCl]Cl$

4.2.1.1 Síntesis del complejo *cis*- $Os(bpy)_2Cl_2$

El complejo fue preparado siguiendo en líneas generales el método descrito por Kober y col.,² que involucra la reacción entre cantidades estequiométricas de $(NH_4)_2OsCl_6$ y 2-2' bipyridina (bpy). Se calentaron 1.0 g de $(NH_4)_2OsCl_6$ con 0.72 g de bpy en 50 ml de etilenglicol a reflujo durante 45 minutos en atmósfera de N_2 . Dado que en la reacción se genera una mezcla de *cis*- $Os(bpy)_2Cl_2$ y *cis*- $[Os(bpy)_2Cl_2]^+$, se usaron 50 ml de solución saturada de ditionito de sodio para reducir el Os(III) a Os(II). El precipitado púrpura oscuro obtenido fue separado por filtración, lavado con agua para eliminar el $Os(bpy)_3^{2+}$ y otros compuestos iónicos, y luego con éter. El rendimiento fue

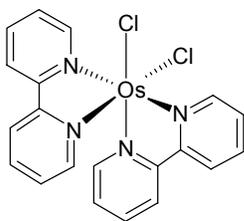


Figura 4.1: Complejo *cis*- $Os(bpy)_2Cl_2$ sintetizado.

del 75 % aprox. La identidad del complejo obtenido fue confirmada por espectroscopía uv-visible del complejo (máximos de absorbancia en acetonitrilo 382, 467 y 562 nm).

4.2.1.2 Síntesis de polímero $[Os(bpy)_2(PVP)_xCl]Cl$

Se tomó como base el método descrito por Larsson y Sharp³, con algunas modificaciones, tales como emplear calentamientos a reflujo para evitar trabajar con volúmenes muy pequeños. Se prepararon soluciones de polímero con diferente relación molar de Os a piridilo ($5 < x < 20$). La coordinación del PVP con el cis- $Os(bpy)_2Cl_2$ fue llevada a cabo en matraz a reflujo con 50 ml de solución metanólica conteniendo alrededor de 15 mg del complejo y la cantidad correspondiente de PVP. El tiempo de reacción fue de 7 días. Luego se permitió la evaporación del solvente hasta conseguir un volumen de unos 2 ml.

4.2.1.3 Formación de películas de $[Os(bpy)_2(PVP)_xCl]Cl$

Se prepararon dos tipos de películas:

- *Drop coating*: se tomó un volumen de 25 a 50 μ l, medido con micropipeta de precisión High Tech Lab V3-Series, de solución metanólica de $[Os(bpy)_2(PVP)_xCl]Cl$ de concentración 1 mg/ml y se la depositó sobre la superficie del electrodo. Se dejó evaporar el solvente en desecador durante dos días a temperatura ambiente.
- *Spin coating*: un volumen de 50 μ l de solución metanólica de $[Os(bpy)_2(PVP)_xCl]Cl$ de concentración variable fue transferida a la superficie del electrodo que inmediatamente fue sometido a una rotación de 3000 rpm durante 3 minutos. Luego se lo dejó en desecador de la misma forma que se describió anteriormente.

Antes de las mediciones electroquímicas, las películas fueron acondicionadas mediante un ciclado de potencial entre 0 y +0.6 V durante media hora. Durante este acondicionamiento, se observa que los picos voltamétricos crecen un poco, la separación entre picos se hace menor y disminuye ligeramente la corriente capacitiva, indicando que se favorece el comportamiento reversible de la cupla redox.

4.2.2 Electrosíntesis de poli(arilaminas)

4.2.2.1 Poli(anilina)

Las películas de poli(anilina) fueron crecidas en electrodos de disco de Au o Pt a partir de una solución 1.5 M HClO_4 + 0.1 M anilina, ciclando el potencial a 0.1 V s^{-1} entre -0.1 V y $+0.7 \text{ V}$. Dado que la PAni muestra el llamado efecto de primer ciclo o efecto de relajación, se tuvo la precaución de relajar completamente el polímero antes de cada experiencia, manteniendo el potencial en zona de reducción ($E = -0.25 \text{ V}$) durante un mínimo de 30 minutos antes de comenzar el barrido en dirección positiva.

4.2.2.3 Poli(o-aminofenol)

Las películas de poli(o-aminofenol) fueron crecidas en el electrodo disco de Au a partir de una solución 0.1 M HClO_4 + 0.1 M NaClO_4 + 20 mM o-aminofenol, ciclando el potencial a 0.1 V s^{-1} entre -0.2 V y $+0.75 \text{ V}$, excepto el primer ciclo que se llevó a $+0.8 \text{ V}$.

4.3 Mediciones electroquímicas

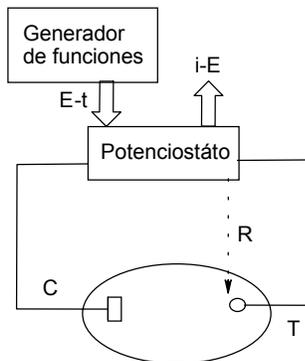


Figura 4.2: Esquema del arreglo experimental de las mediciones con potencial de electrodo controlado. El electrodo de referencia R se coloca muy cerca del electrodo de trabajo T. Un fritado entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo C mantiene separadas las soluciones.

En la Figura 4.2 se muestra esquemáticamente el sistema experimental usado en las mediciones electroquímicas. El potencióstato es un instrumento que controla el potencial del electrodo de trabajo (T), independientemente de las reacciones que ocurran en el contraelectrodo (C). Mediante un circuito de retroalimentación, se ajusta el voltaje entre el contraelectrodo y el electrodo de trabajo de manera que la diferencia de potencial entre los electrodos de trabajo y referencia (R) siempre sea la deseada, generalmente provista por un generador de funciones. Sólo pueden circular cantidades de corriente apreciables entre el contraelectrodo y el electrodo de trabajo, pues el electrodo de referencia está conectado a una punta electrométrica de muy alta impedancia.

4.3.1 Salto de potencial

La forma más simple de perturbar un electrodo es mediante la aplicación de un salto de potencial. Para una reacción electroquímica de una especie electroactiva en solu-

ción, la respuesta en corriente para un salto de potencial desde un valor donde no existe reacción faradaica a otro donde la reacción está limitada por difusión del reactivo desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo viene dada por la ecuación de Cottrell:

$$i_d(t) = \frac{nFA D_{ap}^{1/2} C_T}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (4.1)$$

donde A es el área del electrodo, D_{ap} es el coeficiente de difusión aparente, C_T es la concentración, n es el número de electrones intercambiados y t el tiempo transcurrido desde que se produjo la perturbación. Una relación equivalente es válida para los electrodos recubiertos con polímeros electroactivos en condiciones de control difusional y de ese modo puede evaluarse el importante producto $D_{ap}^{1/2} C_T$ a partir del registro de los transitorios de corriente en experiencias de salto de potencial.

4.3.2 Voltametría cíclica

Una técnica muy común para estudiar reacciones de electrodo es la voltametría cíclica, donde se varía linealmente el potencial de electrodo entre dos valores límites empleando una onda triangular proveniente del generador de funciones. A determinados potenciales, las especies electroactivas en las cercanías del electrodo de trabajo pueden intercambiar electrones con el electrodo y generar una corriente que se registra juntamente con la variación de potencial del electrodo de trabajo. El gráfico corriente-potencial obtenido se denomina voltograma cíclico.

Los potenciales de descomposición del agua, con desprendimiento de oxígeno o hidrógeno, limitan la ventana de potencial de trabajo en soluciones acuosas. El uso de electrodos recubiertos con polímeros que pueden ser oxidados irreversiblemente impone mayores limitaciones a la ventana de potencial.

La velocidad de barrido ν puede variarse en un rango muy amplio (de 10^{-4} a 10^4 V s $^{-1}$) y los voltogramas de electrodos recubiertos con películas electroactivas obtenidos a

bajas velocidades de barrido muestran diferentes características de los obtenidos a altas. Esto se debe a los distintos tiempos característicos de la difusión y la perturbación.

4.3.2.1 La respuesta voltamétrica de los polímeros rédox

Consideremos nuevamente un par rédox reversible contenido en una película delgada aplicada sobre un sustrato conductor. Al variar linealmente el potencial del electrodo se produce una corriente que es proporcional a la velocidad de la reacción de oxidación o reducción. Por lo tanto, el análisis adecuado de las curvas de polarización y voltogramas cíclicos permite obtener información acerca de la velocidad del transporte de carga.

Las características de los voltogramas cíclicos obtenidas dependen de la velocidad de barrido. Si la perturbación es suficientemente lenta, el proceso de difusión puede propagarse a todo el polímero, en cuyo caso la difusión está acotada al espesor de la película; en cambio, si la velocidad de barrido es alta sólo las regiones más inmediatas a la superficie del electrodo son alcanzadas por la perturbación y se obtiene la respuesta típica de una especie electroactiva en solución (difusión semiinfinita).⁴

Si la velocidad de barrido es suficientemente lenta, puede considerarse que las concentraciones de las especies reducidas y oxidadas están en equilibrio termodinámico en toda la película. La corriente puede expresarse como:

$$i = \frac{n^2 F^2 C_T V}{RT} \theta(1-\theta) \nu \quad (4.2)$$

donde θ es la fracción de sitios oxidados, C_T la concentración total de sitios rédox y V el volumen de la película. La corriente de pico se alcanza para $\theta = 1/2$ y resulta directamente proporcional a la velocidad de barrido de potencial:

$$i_p = \frac{n^2 F^2 C_T V}{4RT} \nu \quad (4.3)$$

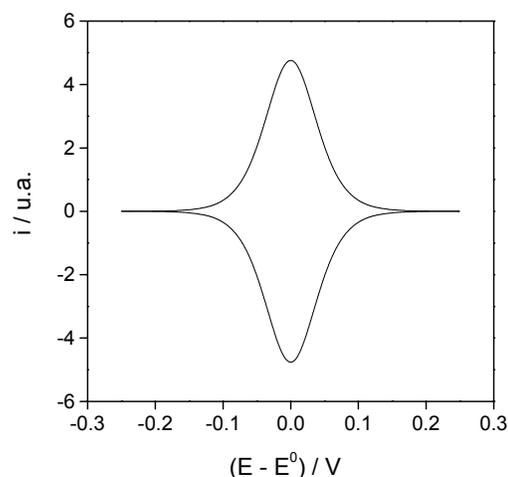


Figura 4.3: Simulación de un voltograma cíclico bajo condiciones de difusión acotada.

Un voltograma cíclico obtenido bajo condiciones de difusión plana acotada muestra picos anódicos y catódicos simétricos (Figura 4.3). La carga total evaluada a partir del área bajo cada pico voltamétrico es proporcional al contenido total de sitios rédox: $q = nFC_TV = nFA\Gamma_T$, donde A es el área aparente del electrodo y Γ_T es la concentración superficial en mol cm^{-2} .

Si, en cambio, la velocidad de barrido es relativamente alta, la perturbación del potencial es demasiado rápida frente a la difusión para establecer en toda la película la composición de equilibrio termodinámico, provocando la aparición de perfiles de concentración. Mediante la resolución de las ecuaciones de difusión plana semiinfinita,⁵ se observa en un voltograma cíclico de un par rédox reversible obtenido bajo estas condiciones que los potenciales de pico anódico y catódico aparecen desplazados $59 \text{ mV}/n$ a 25°C y son aproximadamente independientes de la velocidad de barrido (Figura 4.4). Además, la corriente de pico es directamente proporcional a $v^{1/2}$ respondiendo a la ecuación de Randles-Sevcik:

$$i_p = 0.4463 \cdot nF \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} A D_{ap}^{1/2} C_T v^{1/2} \quad (4.4)$$

La ecuación 4.4 permite evaluar el valor del producto $D_{ap}^{1/2}C_T$ a partir de un gráfico de corriente de pico contra la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

En suma, a partir de una voltograma cíclico en condiciones de difusión plana acotada puede conocerse la cantidad de sitios electroactivos, en tanto que a partir de una serie de voltogramas cíclicos obtenidos en condiciones de difusión semiinfinita puede evaluarse el coeficiente de difusión aparente.

4.3.2.2 La respuesta voltamétrica de los polímeros conjugados

Siguiendo a Feldberg,⁶ la respuesta voltamétrica de un polímero conjugado puede explicarse en base a dos procesos superpuestos:

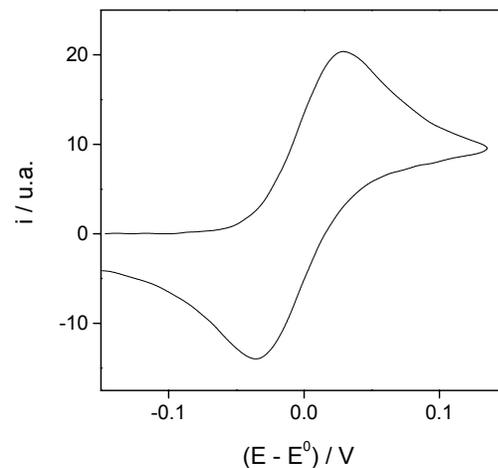


Figura 4.4: Simulación de un voltograma cíclico bajo condiciones de difusión semiinfinita.

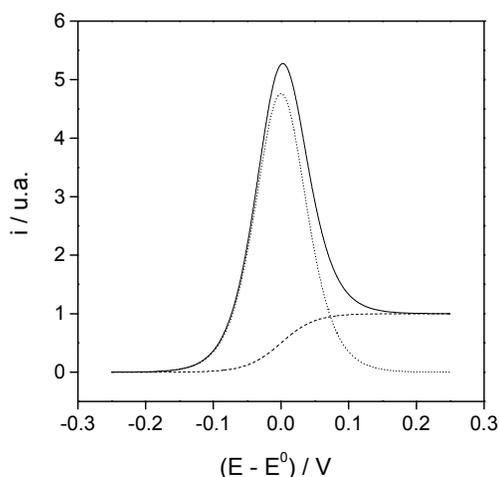


Figura 4.5: Simulación del pico voltamétrico de acuerdo con el modelo de Feldberg para una película de $1 \mu\text{m}$ de espesor ($C_{\text{max}} = 1 \text{ mF cm}^{-3}$).

- un proceso faradaico de oxido-reducción, el cual puede tratarse matemáticamente de forma idéntica al de los polímeros rédox (ecuación 4.3 para el caso reversible; no obstante, la transferencia electrónica en los polímeros conjugados es en general cuasirreversible).
- un proceso capacitivo caracterizado por una capacidad que es directamente proporcional a la fracción de polímero oxidado:

$$i = VC_{\text{max}}\theta v \quad (4.5)$$

donde C_{max} es una constante equivalente a la capacidad del polímero totalmente oxidado.

En la Figura 4.5 se muestra a modo de ejemplo una simulación de un barrido anódico considerando el caso de un par reversible.

4.3.4 Electrodo de disco rotatorio

Los métodos hidrodinámicos, tales como el electrodo de disco rotatorio (RDE), involucran el transporte convectivo de masa de un modo controlado y reproducible. Cuentan con la ventaja de que puede alcanzarse rápidamente un estado estacionario y las mediciones pueden hacerse con precisión. Además, los procesos capacitivos, como la carga de la doble capa, no afectan a las medidas en estado estacionario.

El RDE es un disco que al rotar en torno a su eje genera por fuerzas de viscosidad un flujo laminar de solvente desde el seno de la solución hacia el electrodo. Aunque el tratamiento matemático del proceso hidrodinámico es complicado, generalmente se simplifica con la aproximación de que existe una fina capa de solvente, llamada capa de difusión, sobre la superficie del electrodo donde no existe convección en la dirección axial. A distancias del electrodo mayores que la capa de difusión, el transporte de la sustancia electroactiva es convectivo y su concentración es igual a la del seno de la solución, en tanto que a distancias menores el transporte es por difusión. El valor del espesor de la capa de difusión es $\delta = 1.61 D^{1/3} \nu^{1/6} \Omega^{-1/2}$,

donde D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva, ν es la viscosidad de la solución y Ω la frecuencia angular de rotación. Suponiendo un gradiente de concentraciones $\partial C/\partial z$ lineal en la dirección axial, puede evaluarse la corriente límite que, a diferencia de la ecuación de Cottrell, es independiente del tiempo. La corriente resultante está dada por la ecuación de Levich:

$$i_d = nFACD \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=0} = nFACD / \delta \quad (4.6)$$

4.3.5 Instrumental

Para las mediciones electroquímicas se usó un potenciostato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research (PAR) modelo 273A, controlado por una PC Pentium Intel mediante el programa m352 de PAR. En las medidas con electrodo disco-anillo, se usó un bipotenciostato PAR modelo 366A y las variables se registraron en un registrador X-Y1-Y2 Philips modelo PM 8134. Para el control de la rotación de los electrodos se empleó un equipo EG&G PAR modelo 636.

4.4 Desarrollo de una técnica de detección de flujo de protones mediante el empleo del electrodo disco-anillo rotatorio

4.4.1 Fundamento

El electrodo disco-anillo fue inicialmente desarrollado para detectar intermediarios inestables de reacciones de electrodo.⁷ Consiste de un electrodo disco central rodeado en forma concéntrica primero de un anillo aislante y luego de un electrodo anillo, de modo de tener dos electrodos cuyos potenciales o corrientes pueden controlarse independientemente. Esto permite utilizar el electrodo anillo para obtener información acerca de los procesos que ocurren en el electrodo disco.

Para nuestros fines, nos resultará particularmente útil considerar el empleo del electrodo disco como un genera-

dor de especies y el anillo como un detector de esas especies. Para conseguir esto de forma cuantitativa, es necesario describir el transporte de las especies desde el disco al anillo.⁸ En un sistema de electrodo rotante se genera sobre el electrodo una capa delgada donde el transporte en la dirección axial (perpendicular a la superficie del disco) es esencialmente de carácter difusional (dentro de la capa de difusión la convección en la dirección axial es prácticamente nula). Sin embargo, dentro de esta capa de líquido existe una componente convectiva radial no nula, de modo que los productos generados en el disco son transportados hacia el anillo impulsados por fuerzas convectivas sumadas a la difusión. Si la capa de difusión fuera realmente una capa de líquido estanco, el electrodo anillo sería prácticamente inútil para la detección de las especies generadas en el disco.

Consideremos el electrodo disco-anillo inmerso en una solución que contiene una especie susceptible de ser oxidada, tal como iones yoduro: $2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$. Si el electrodo disco es sometido a un potencial tal que todos los iones yoduros que alcanzan al disco son oxidados a yodo y el electrodo anillo a un potencial tal que el yodo es reducido a yoduro, puede definirse la eficiencia de colección N_0 como:

$$N_0 = -i_{R,\text{lim}}/i_{D,\text{lim}} \quad (4.7)$$

N_0 es un número positivo y menor que uno, pues algo de yodo se escapa al seno de la solución. Mediante la resolución de las ecuaciones hidrodinámicas y de difusión bajo las condiciones de contorno del problema se llega a la conclusión de que la eficiencia de colección depende sólo de los valores de los radios del disco y el anillo.⁹

En la Figura 4.6 se muestra un gráfico de corriente en los electrodos disco y anillo cuando se varía el potencial del disco manteniendo constante el del anillo. De este gráfico puede determinarse N_0 a partir del cociente de corrientes límites difusionales.

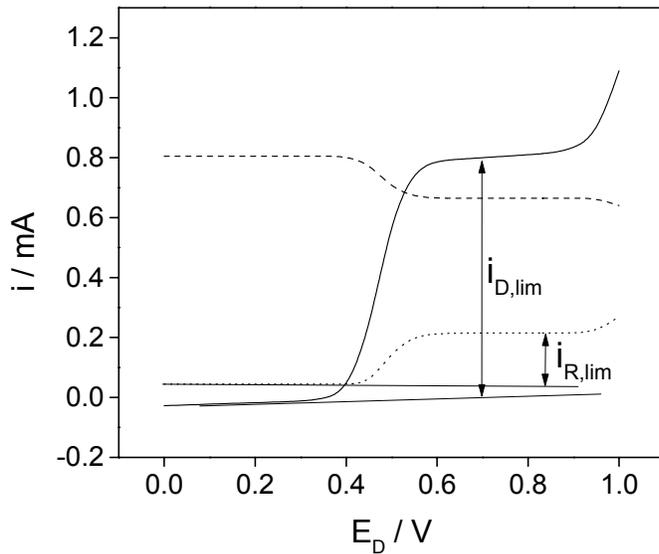


Figura 4.6: Determinación de la eficiencia de colección N_0 determinado con KI 0.5 mM en H_2SO_4 0.5 M a una frecuencia de rotación de 1600 rpm y una velocidad lineal de barrido de 33.3 mV s^{-1} . Las curvas representan la corriente en el electrodo disco (—), y las corrientes límites en el anillo de reducción de yodo a $E_R = 0 \text{ V}$ (- - -) y de oxidación de yoduro $E_R = 0.75 \text{ V}$ (- · -) como función del potencial en el disco E_D .

En caso de que la concentración de yodo en el seno de la solución no fuera nula, aún cuando no fluyera corriente en el disco habría un valor no nulo de corriente en el anillo. En tal caso, para una reacción reversible la corriente en el anillo puede expresarse como:

$$i_R = i_R^0 - N_0 i_D \quad (4.8)$$

donde i_R^0 corresponde al valor de corriente en el anillo cuando no circula corriente en el disco. Esta ecuación indica que la generación o consumo de la especie que reacciona en el anillo produce un aumento o disminución de la corriente en el anillo en una cantidad $N_0 i_D$. Puede verse este efecto en el Figura 4.6, considerando esta vez la curva de corriente en el anillo a $E_R = 0.75 \text{ V}$, potencial al cual todo el yoduro que alcanza el anillo es oxidado a yodo. Si el potencial del disco es tal que se produce oxidación de

yoduro en el disco (corriente límite en el disco $i_{D,\text{lim}}$), la corriente en el anillo disminuye en $N_0 i_{D,\text{lim}}$.

Consideremos ahora un fenómeno en el cual se generan o consumen iones hidrógeno en el electrodo disco. ¿Podría emplearse la reacción de reducción a gas hidrógeno ($2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) para seguir las variaciones del flujo de iones hidrógeno? En soluciones ácidas, los valores de corriente límite difusional para la reacción de desprendimiento de gas hidrógeno son muy altos, y en la práctica es imposible emplear el electrodo disco-anillo de un modo análogo al descrito para el par yodo/yoduro. Albery y Calvo¹⁰ propusieron un método basado en el electrodo de disco-anillo rotatorio para medir potenciométricamente la cantidad de protones liberados en el curso de una experiencia electroquímica, posteriormente aplicados a la determinación de flujos de protones en electrodos recubiertos con tionina. En las condiciones elegidas, el flujo de protones en el anillo es nulo y por lo tanto las condiciones de contorno son muy diferentes de las que conducen a las ecuaciones 4.7 y 4.8, obtenidas para el caso de corriente límite en el anillo.

Nuestro objetivo es emplear el electrodo disco-anillo en modo amperométrico, en condiciones de corriente en el anillo no nula pero alejado del límite difusional, para monitorear la generación o consumo de protones en el disco a través de la medición corriente en el anillo. Además, se pretende que estas medidas puedan realizarse en medio fuertemente ácido –de otro modo, no podría aplicarse a electrodos recubiertos por películas de poli(arilaminas), que requieren de pH bajo para comportarse como conductores.

Este nuevo método de medición requiere ajustar el potencial del anillo convenientemente, de modo de que circule un cierto valor de corriente en el anillo i_{R^0} . Para un proceso que libera protones, una perturbación de potencial en el disco provoca un aumento del flujo de protones en el anillo. Por lo tanto, la corriente en el anillo se incrementará en valor absoluto durante el barrido de potencial en el disco en una cantidad $\Delta i_R = i_R - i_{R^0}$. De este modo, el anillo puede ser empleado para seguir la entrada y salida de protones en el disco.

4.4.2 Implementación experimental

Desde el punto de vista experimental, puede emplearse un circuito electrónico de manera de medir directamente la cantidad $\Delta i_R = i_R - i_{R^0}$ relacionada con los cambios de flujo de iones hidrógeno.

En las medidas que se presentan en este trabajo, el potencial del anillo fue ajustado a un valor conveniente de modo de obtener una corriente i_{R^0} de aproximadamente 10 μA , a menos que se indique explícitamente otro valor. Mediante un circuito de *offset* acoplado a la corriente de salida del anillo (Figura 4.7), pudieron medirse los cambios en la corriente del anillo Δi_R con límite de detección de 0.1 μA . Dado que las corrientes catódicas son consideradas aquí negativas, el cambio de corriente en el anillo es negativo para un proceso que libera protones en el disco.

4.4.3 Curvas de calibración

Si pretendemos emplear el método de seguimiento de flujos de iones hidrógeno a sistemas complicados, tales como conmutación redox de películas de poli(arilaminas), primero debe validarse la técnica y confirmar la confiabilidad de las medidas realizadas.

La reacción de desprendimiento de gas hidrógeno en el disco puede usarse para generar variaciones controladas del flujo de ión hidrógeno hacia el anillo. Por lo tanto, se realizaron experiencias donde la reacción de desprendimiento de hidrógeno se usó para producir un consumo controlado de protones en el disco, caracterizado por un valor de corriente en el disco i_D , y se midió la variación de corriente en el anillo $\Delta i_R = i_R - i_{R^0}$, donde i_{R^0} es la corriente inicial en el anillo cuando la corriente en el disco es nula. En estas medidas tanto i_D como i_R son corrientes catódicas, por convención negativas. Sin embargo, valor de Δi_R puede ser negativo o positivo: $\Delta i_R < 0$ indica un mayor flujo de protones hacia el anillo y está asociado con una liberación de protones en el disco, en tanto que $\Delta i_R > 0$ indica menor flujo de protones hacia el anillo y consumo de protones en el disco.

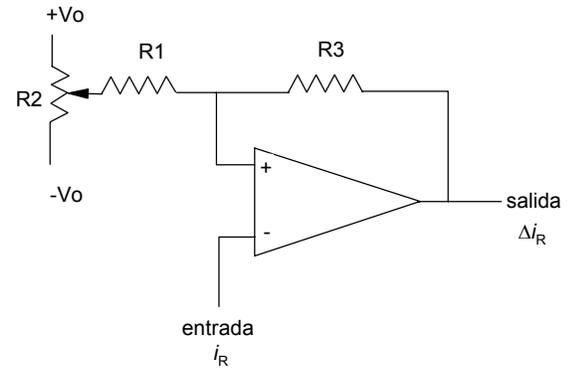


Figura 4.7: Circuito seguidor de voltaje con ajuste de offset usado para convertir electrónicamente la señal de entrada i_R en la señal de salida Δi_R . El amplificador operacional usado fue un National Semiconductor TL071. $R1 = 10\text{ K}$, $R2 = 100\text{ K}$, $R3 = 1\text{ K}$, $V_0 = 18\text{ V}$.

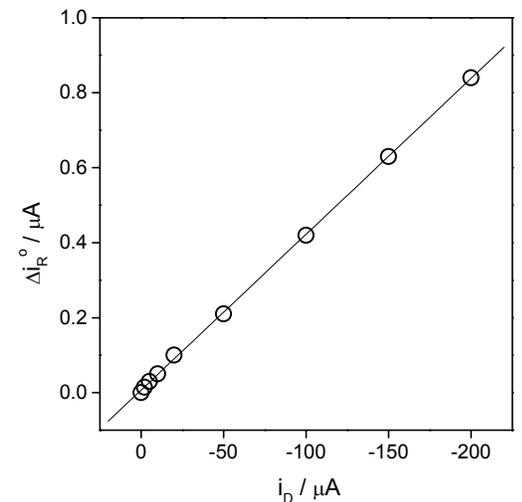


Figura 4.8: Curva de calibración i_D vs. i_{R^0} en HClO_4 0.1 M. $\tilde{N} = 0.0042$.

Las curvas Δi_R vs. i_D fueron determinadas en forma galvanostática (variando la corriente en el disco por saltos y luego midiendo el valor de Δi_R alcanzado) y en forma galvanodinámica (usando una rampa lineal de corriente para variar i_D , y registrando i_D y Δi_R simultáneamente). Los resultados obtenidos mediante ambas técnicas son equivalentes, aunque el modo galvanodinámico permite observar algunos fenómenos transitorios. Como puede observarse en la Figura 4.8, la respuesta Δi_R vs. i_D es lineal con ordenada al origen cero en el rango de corrientes empleado. Esto indica que existe una proporcionalidad directa entre el consumo de protones en el disco y la variación de corriente en el anillo.

Al encontrarse empíricamente a partir del gráfico Δi_R vs. i_D de la Figura 4.8 una relación lineal entre las variables representadas, podemos escribir:

$$\Delta i_R = -\tilde{N}i_D \quad (4.9)$$

donde \tilde{N} es una constante de proporcionalidad que llamaremos *factor de detección*. La ecuación 4.9 puede reordenarse de la siguiente forma:

$$i_R = i_R^o - \tilde{N}i_D \quad (4.10)$$

Nótese la similitud formal entre las ecuaciones 4.8 y 4.10. No obstante, como se mencionó antes, la eficiencia de colección N_0 y el factor de detección \tilde{N} se aplican a condiciones de trabajo diferentes. Como se verá con más detalle, el factor de detección \tilde{N} depende, entre otras variables, de la frecuencia de rotación y la concentración de ácido, mientras que la eficiencia de colección N_0 depende sólo de los valores de los radios de los electrodos.

4.4.4 Factores que influyen en la eficiencia de detección

Se estudió la dependencia del factor de detección \tilde{N} con la frecuencia de rotación del electrodo Ω , el valor de co-

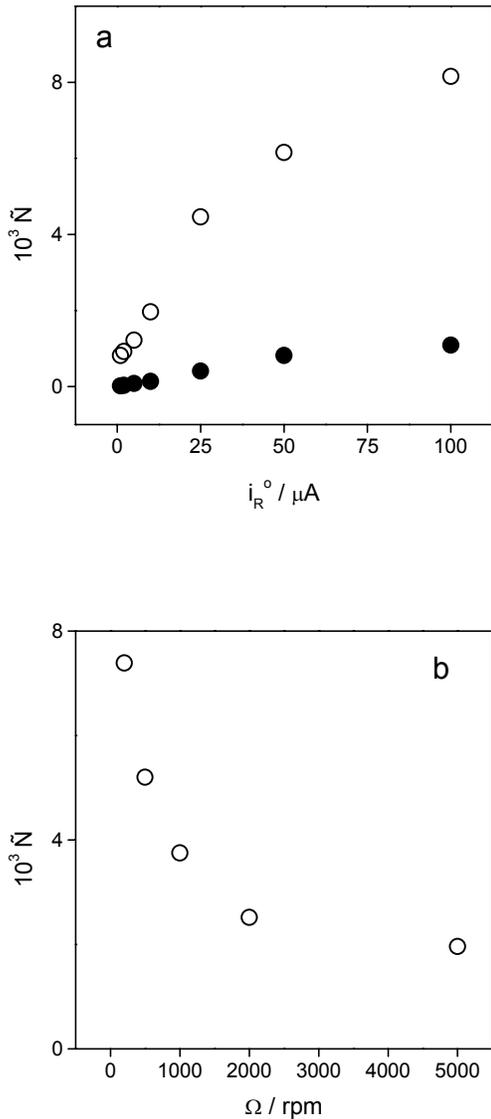


Figura 4.9: Dependencia del factor de detección \tilde{N} con: (a) la corriente inicial en el anillo a 5000 rpm en $HClO_4$ 0.1 M (\circ) y 1.0 M (\bullet); (b) la frecuencia de rotación ($i_R^o = 10 \mu A$, en $HClO_4$ 0.1 M).

corriente inicial i_{R^0} y la concentración de ácido en el seno de la solución C_b .

Respecto de la influencia del valor de corriente inicial del anillo i_{R^0} , se observa que a valores bajos de corriente hay una dependencia aproximadamente lineal entre el factor de detección e i_{R^0} , en tanto que para valores más altos de i_{R^0} , el factor de detección crece con i_{R^0} aunque con una pendiente menor (Figura 4.9a). Por otro lado al aumentar la frecuencia de rotación, el factor de detección disminuye de la forma que se muestra en la Figura 4.9b, para valores de i_{R^0} relativamente pequeños (1-10 μ A).

Respecto de la concentración del ácido, medidas realizadas en ácido sulfúrico y ácido perclórico de concentración entre 0.1, 1.0 y 3.7 M indican que el factor de detección aumenta si la concentración del ácido disminuye, con resultados similares si se usa ácido perclórico (Tabla 4.I).

$[H_2SO_4] / M$	$10^3 \tilde{N}$	$[HClO_4] / M$	$10^3 \tilde{N}$
3.7	0.130	3.7	0.112
1	0.198	1	0.184
0.1	1.56	0.1	1.98

Tabla 4.I: Dependencia del factor de detección con la concentración del ácido en $HClO_4$ y H_2SO_4 a una frecuencia de rotación de 5000 rpm y una corriente inicial en anillo de 10 μ A.

4.4.5 Modelos desarrollados para casos límites

No existe en la literatura un tratamiento matemático adecuado para el sistema disco-anillo en las condiciones de trabajo empleadas. No obstante, se han resuelto las ecuaciones de flujo para las condiciones de corriente en el anillo nula y para el límite difusional. Estos modelos permiten interpretar la dependencia encontrada del coeficiente \tilde{N} con la frecuencia de rotación del electrodo, el valor de corriente inicial en el anillo y la concentración del ácido en el seno de la solución.

El cálculo en condiciones de corriente límite difusional ($i_{R^0} \rightarrow i_{R,lim}$) fue tratado por Alberly y Hitchman¹¹ para la detección en el anillo de intermediarios producidos en el disco cuando la concentración del intermediario en la solución no es nula. En ese caso, se cumple la ecuación:

$$i_{R,lim} = i_{R,lim}^0 - N_0 i_D \quad (4.11)$$

donde N_0 es el factor de colección, dependiente sólo de la geometría y por lo tanto, en estas condiciones la eficiencia de colección N_0 es igual al coeficiente de detección \tilde{N} .

Para el caso en que la corriente inicial en el anillo muy pequeña ($i_{R^0} \rightarrow 0$), se puede aplicar el tratamiento de Alberly y Calvo, que lleva a la siguiente expresión para el factor de colección:

$$\tilde{N} = 1.61 \frac{v^{1/6} N_D i_{R^0}}{n F A_D D^{2/3} C_b \Omega^{1/2}} \quad (4.12)$$

N_D es una constante que depende de las dimensiones del disco-anillo, C_b es la concentración de protones en el seno de la solución, A_D el área del disco, D es el coeficiente de difusión de los protones en la solución, n es el número de electrones intercambiados (2 en este caso) y F la constante de Faraday.

Cuanto menor sea el valor de la corriente en el anillo, más apropiadas serán las ecuaciones desarrolladas por Alberly y Calvo para el caso de corriente nula en el anillo. Éstas indican una dependencia lineal con i_{R^0} , C_b^{-1} y $\Omega^{-1/2}$ según la ecuación 4.12. Por otro lado, al aumentar la corriente en anillo nos aproximamos a las condiciones que conducen a la ecuación 4.7 y \tilde{N} tiende al valor determinado por las dimensiones del disco-anillo.

Esto está de acuerdo, al menos en forma cualitativa, con lo observado experimentalmente. En efecto, empleando los mismos resultados de la Figura 4.9, se presentan en la Figura 4.10 los gráficos experimentales que muestran la variación del factor de detección con la corriente en el anillo y la inversa de la raíz cuadrada de la frecuencia de rotación, que muestran un aceptable grado de linealidad entre las variables involucradas.

4.4.6 Limitaciones de la técnica

Durante las experiencias realizadas, se han encontrado dos limitaciones que dificultan el empleo de esta técnica.

En primer lugar debe considerarse que, si bien la reacción de reducción de protón a hidrógeno es la base de la técnica desarrollada, ésta no es la única reacción posible, ya que en la solución pueden haber varias especies capaces de reducirse en las condiciones de trabajo, tales como

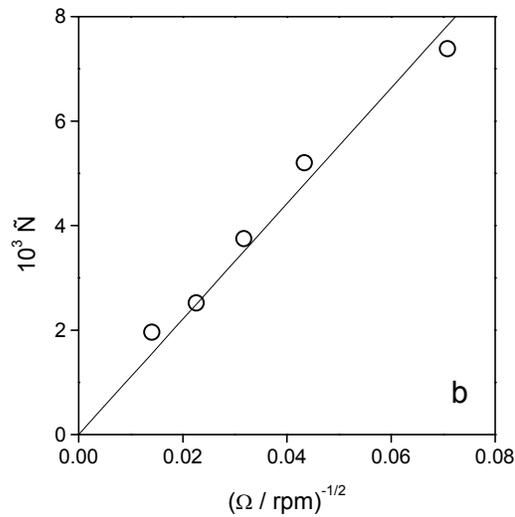
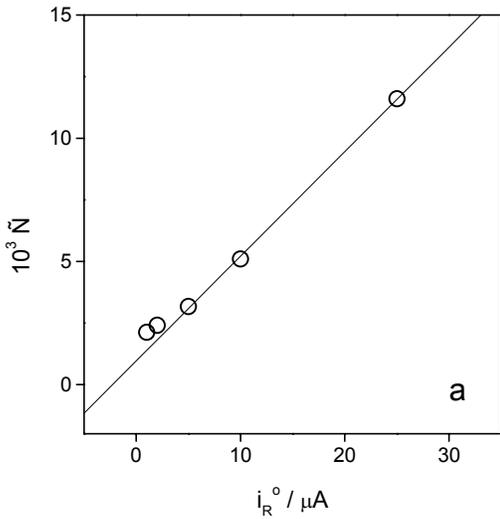
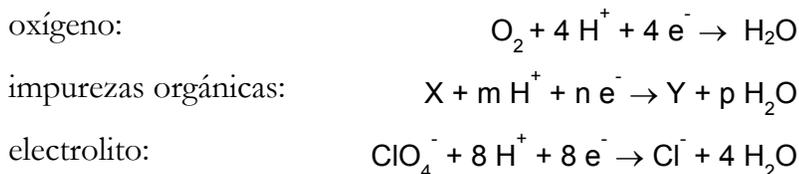


Figura 4.10: (a) \tilde{N} vs. i_{R^0} en $HClO_4$ 0.1 M. (b) Dependencia del factor de detección con $\Omega^{-1/2}$ en $HClO_4$ 0.1 M con $i_{R^0} = 10 \mu A$.



Por otro lado, si el electrodo se somete a potenciales dentro de la zona de adsorción de hidrógeno (no tan negativos como para provocar el desprendimiento de hidrógeno molecular), un cambio en el pH modifica el grado de cubrimiento y esto genera una corriente debida al proceso de adsorción: $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ads}}$. Por lo tanto, deben elegirse condiciones de trabajo tales que la única reacción que determine la corriente en el disco sea la de reducción de protones.

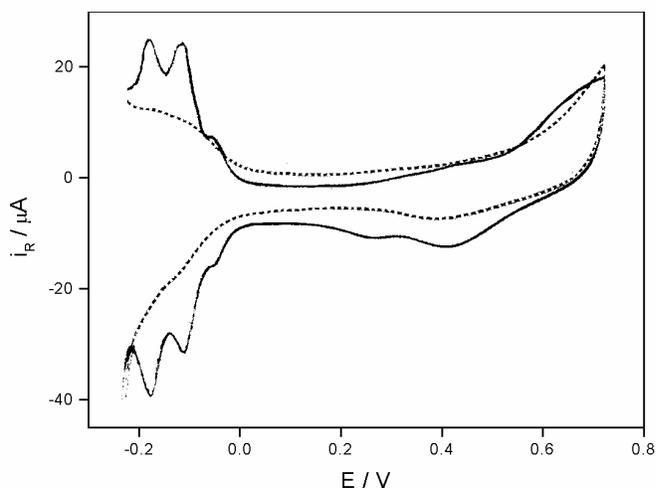


Figura 4.11: Voltagramas cíclicos antes de hacer las medidas (línea llena) y luego de 2 horas de funcionamiento (línea punteada).

La segunda dificultad encontrada es la contaminación de la superficie del anillo. La presencia de impurezas afecta a los procesos electroquímicos que ocurren sobre la superficie del platino.¹² Este metal es particularmente sensible a la contaminación superficial, debido a que tiene una gran tendencia a adsorber compuestos orgánicos. Concentraciones del orden de 10^{-6} M producen efectos detectables

sobre el Pt.

Una superficie de Pt limpia muestra un voltagrama muy característico, donde la presencia de picos bien definidos de adsorción de hidrógeno, así como de un *plateau* sin picos en la zona de óxido de platino, pueden usarse como criterio del grado de limpieza del electrodo. Al hacer un tratamiento de preparación del electrodo anillo, se obtuvieron los voltagramas esperados de una superficie limpia de Pt (Figura 4.11, línea llena). Sin embargo, al repetir varias determinaciones del factor de detección, se encontró que el valor obtenido disminuye con el tiempo. Nuevos voltagramas del anillo mostraron una pérdida de definición en los picos del hidrógeno (Figura 4.11, línea punteada), lo cual puede atribuirse a contaminación del electrodo. Dado que el tiempo requerido para observar variaciones significativas en el factor de detección es relativamente grande (mucho mayor que el tiempo requerido para completar una voltametría cíclica a 50 mV s^{-1}), igualmente pueden realizarse mediciones cualitativas confiables. Sin embargo, las mediciones cuantitativas se vuelven inciertas si el coeficiente de detección varía. Es posible que puedan hacerse mejoras importantes en este aspecto mediante una programación adecuada de pulsos de potencial en el anillo, tal como se emplea en la detección amperométrica pulsada.¹³

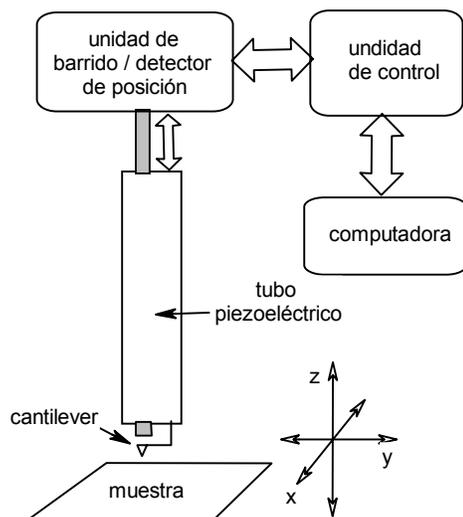


Figura 4.12: Esquema del sistema de medida de AFM. La base sobre la que se asienta la muestra está controlada por un motor a pasos.

4.5 Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM) se basa en un principio relativamente simple si se lo compara con otras técnicas de microscopía. Una punta muy afilada ubicada en el extremo de una viga voladiza flexible o cantilever es llevada a una distancia muy próxima de la superficie de la muestra a investigar. La punta se mueve a través de la superficie en múltiples barridos lineales. Las características topográficas de la superficie provocan un movimiento de la punta y del cantilever hacia arriba y abajo que puede ser medido con gran precisión y emplearse para generar una imagen tridimensional de la superficie.

En la Figura 4.12 se muestra un esquema del equipo de AFM empleado. Consiste de cinco componentes principales: una computadora para controlar el proceso de medición y la adquisición de datos, un instrumento electrónico

para el control de la posición de la punta, una unidad de barrido para posicionar la punta con precisión nanométrica, un detector de posición de la punta (interferómetro de un láser conducido por fibra de vidrio) y un microscopio óptico con un motor a pasos para la aproximación gruesa de la punta montado sobre un sistema antivibratorio.

El tipo de interacciones asociadas son principalmente fuerzas de van der Waals. Los regímenes de colección de imágenes más empleados son el modo contacto y modo no-contacto (“tapping”). En el modo de contacto, el cantilever se mantiene a unos pocos ångstroms de la superficie de la muestra y por lo tanto prevalecen las fuerzas repulsivas. Esta fuerza de contacto provoca deflexiones del cantilever para acomodarse a los cambios topográficos encontrados en el barrido. Una vez detectada la deflexión del cantilever, un circuito de retroalimentación mueve al unidad de barrido hacia arriba o abajo para mantener la deflexión constante y este movimiento es utilizado para generar la imagen.

En el modo no-contacto, el cantilever se ubica a decenas o cientos de ångstroms de la superficie de la muestra, por lo que prevalecen las fuerzas atractivas inferiores al nN. El escaso contacto minimiza la contaminación de la punta y permite estudiar muestras blandas o elásticas. Para la medición de fuerzas tan pequeñas se usa un sistema de detección oscilante. Se provoca la vibración del cantilever a la frecuencia natural de resonancia y luego se detectan los cambios en la frecuencia de resonancia debidos a la cercanía de la superficie de la muestra. Como la frecuencia de resonancia está relacionada con la constante de fuerza del cantilever y ésta varía con el gradiente de fuerzas que experimenta –la pendiente de la curva energía potencial *vs.* distancia en la Figura 4.13–, los cambios en la frecuencia de resonancia pueden ser usados como medida de la separación entre la punta y la muestra.

Se empleó un microscopio de fuerza atómica Surface Imaging System GmbH. La unidad de barrido está incluida en un microscopio óptico Olympus BX60M, lo cual permite observar por AFM una misma zona de la muestra aun cuando sea quitada de la plataforma de observación. Centrando el objetivo óptico con respecto al tubo piezoeléctrico del objetivo AFM con una grilla de calibración NanoProbes, el microscopio óptico puede usarse para

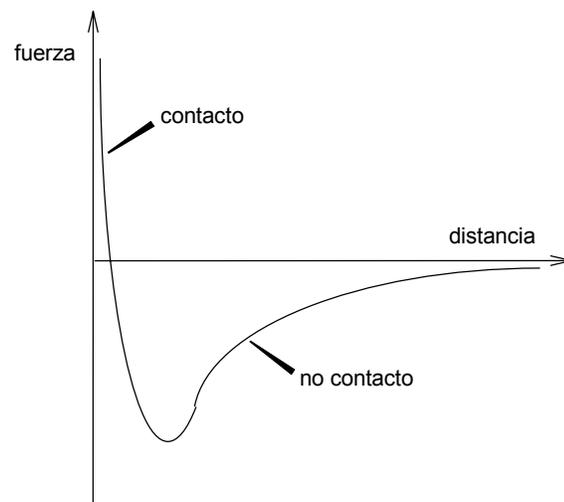


Figura 4.13: Variación de la fuerza interatómica con la distancia punta-muestra. En el modo de contacto la punta está lo suficientemente cerca de la muestra como para que prevalezcan las fuerzas repulsivas (positivas), en tanto que en el modo de no contacto prevalecen fuerzas atractivas (negativas).

Probes, el microscopio óptico puede usarse para ubicar una misma área de la muestra con una precisión del orden del nanómetro. Se usaron puntas Nanosensors de Si con una constante de fuerza de 48 N m^{-1} (NanoProbes GmbH) y radio de curvatura de 10-15 nm. Las películas fueron observadas por AFM en modo no-contacto luego de ser depositadas sobre Si monocristalino (Virginia Semiconductors).

El procedimiento seguido para la medición de espesores que se presenta en el Capítulo 7 consistió en remover mecánicamente parte de las películas con una aguda punta de acero. El Si, al ser más duro que la punta metálica, no resulta dañado, y se obtienen así una películas discontinuas donde queda expuesto parte del sustrato de Si. Las películas fueron sumergidas en la solución durante 10 minutos, luego se extrajo el exceso de solución con un filtro de papel absorbente e inmediatamente fueron transferidas a la plataforma de observación de AFM en condiciones de temperatura y humedad ambiente (23°C , 55% H.R.). Debido al centrado entre los objetivos óptico y piezoeléctrico, puede enfocarse y analizarse la zona discontinua, es decir el escalón formado entre la película y el sustrato, cuya altura corresponde al espesor de la película. A diferencia de las mediciones perfilométricas tradicionales, en modo no-contacto la punta interactúa suavemente con la muestra sin modificarla apreciablemente, como pudo verificarse por la reproducibilidad de las imágenes obtenidas en barridos efectuados en una misma región. Esta reproducibilidad de las imágenes también indica que los recubrimientos no cambian significativamente sus características morfológicas por evaporación del solvente durante el tiempo requerido para la adquisición (unos 8 minutos a la velocidad de barrido empleada, 0.5 línea por segundo).

4.6 Sistema de captura y procesamiento de imágenes de microscopía óptica

Como electrodos recubiertos se emplearon cilindros de grafito de 0.5 mm de diámetro recubiertos con un depósito de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$ obtenido por inmersión en solución metanólica del polímero y evaporación del solvente. Luego fueron lavados con agua de alta pureza y transferidos a una celda adecuada para observaciones microscópicas.

cas. En esta celda, el electrodo de trabajo está dispuesto de modo de poder observar su perfil cilíndrico. Los cambios de volumen observados durante la transición rédox del polímero fueron medidos *in situ* con un microscopio óptico con captura de imagen.¹⁴ Las medidas electroquímicas se realizaron con un potenciostato PAR 273 incrementando el potencial por saltos de 0.1 V, partiendo de -0.1 V *vs.* SCE. Las imágenes fueron capturadas después de esperar durante 10 minutos a cada potencial. Como electrodo de referencia se usó un electrodo de hidrógeno. La parte superior de la celda tenía una ventana de vidrio enfrentando al objetivo del microscopio bajo incidencia perpendicular de luz. El electrodo de referencia y el contraelectrodo fueron ubicados a los costados de la celda. Se empleó un microscopio óptico Leika DM-RX con una cámara de escala de grises conectada a una computadora Pentium a través de una placa Data Translation para el registro digital de las imágenes microscópicas. Las imágenes fueron procesadas con el programa ScionImage de Scion Corporation. Empleando técnicas usuales de filtrado pudieron determinarse las variaciones de área ocupada por el polímero, la cual es en realidad una proyección del volumen del electrodo.

4.7 Referencias

1. W.J. Albery, M.L. Hitchman, *Ring-Disc Electrodes*, Clarendon Press, Oxford, 1971.
2. E. M. Kober, J. V. Caspar, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 4587.
3. (a) H. Larsson, M. Sharp, *J. Electroanal. Chem.* **381** (1995) 133; (b) H. Larsson, *J. Electroanal. Chem.* **365** (1994) 229.
4. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2001.
5. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2001.
6. S.W. Feldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4671.
7. A.N. Frumkin, L.I. Nekrasov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **126** (1959) 115.

8. (a) Y.B. Ivanov, V.G. Levich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **126** (1959) 1029; (b) W.J. Albery, S. Bruckenstein, *Trans. Faraday Soc.* **64** (1968) 1920.
9. Yu. V. Pleskov, V. Yu. Filinovskii, *The Rotating Disc Electrode*, Consultants Bureau, New York, 1976.
10. W.J. Albery, E.J. Calvo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **79** (1983) 2583.
11. W.J. Albery, M.L. Hitchman, *Ring-Disc Electrodes*, Clarendon Press, Oxford, 1971, pag. 22-24.
12. (a) F. Molina, *Tesis*, Universidad Nacional de La Plata; (b) D. T. Sawyer, J. L. Roberts, Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, John Wiley & Sons, 1974; (c) S. Gilman, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 2098; (f) J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Electroquímica moderna*, Ed. Reverté (1978).
13. R.D. Rocklin, A.P. Clarke, M. Weitzhandler, *Anal. Chem.* **70** (1998) 1496.
14. (a) E.M Andrade, F.V. Molina, M.I. Florit, D. Posadas, *Electrochem. Solid State Lett.* **3** (2000) 504; (b) L. Lizarraga, E.M. Andrade, F.V. Molina, *J. Electroanal. Chem.* **561** (2004) 127.

Electrodos recubiertos con películas de poli(anilina): Intercambio de protones durante la conmutación rédox y mediación de la transferencia de carga

En este capítulo estudiaremos el intercambio iónico con el medio electrolítico circundante durante la conmutación rédox en electrodos recubiertos con poli(anilina). Los resultados obtenidos serán analizados e interpretados en vista de los modelos propuestos en la literatura. En la última parte del capítulo se presentan e interpretan los resultados de la mediación de transferencia de carga para la óxido-reducción de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ y el ión férrico.

5.1 Intercambio de protones durante la conmutación rédox en electrodos recubiertos con películas de poli(anilina)

5.1.1 Introducción

Durante la conmutación rédox en electrodos recubiertos con poli(anilina) y otras poli(arilaminas), ocurre un intercambio iónico con el medio electrolítico circundante. El intercambio aniónico se ha medido mediante varias técnicas tales como radiotrazadores,¹ microbalanza electroquímica de cuarzo,² espectroscopía infrarroja *ex situ*,³ microscopía de tuneleo electroquímico,⁴ y deflectometría (PBD).⁵ Estas experiencias muestran que durante el hem ciclo positivo de una voltametría cíclica ocurre una inserción de aniones en el film, siendo este proceso más lento que la corriente electroquímica, ya que ocurre después de que el polímero ha comenzado a oxidarse. Las medidas de PBD muestran que antes de la inserción de aniones, los protones comienzan a ser expulsados de la película. Sin embargo, esta técnica no puede separar ambas contribuciones.

Se han hecho dos intentos de medir indirectamente el movimiento de protones durante la conmutación redox de la PANi.⁶ Estas medidas se basaron en la medición de cambios en la absorbancia de indicadores ácido/base en solución en una celda de capa delgada. Estos experimentos mostraron que existe expulsión de protones durante el hemicycle positivo. A partir de medidas hechas con la microbalanza electroquímica de cuarzo también se encontró evidencia de la expulsión de protones.²

Albery y Calvo⁷ propusieron un método basado en el electrodo de disco-anillo rotatorio (RRDE) para medir potenciométricamente la cantidad de protones liberados en el curso de una experiencia electroquímica, posteriormente aplicados a la determinación de flujos de protones⁸ y contracciones⁸ en electrodos recubiertos con tionina. Esta técnica puede ser modificada para medir amperométricamente los cambios de pH producidos en el disco de la forma que se explica en el Capítulo 4. Aquí se empleó el electrodo de disco-anillo rotatorio para determinar cualitativamente el intercambio de protones entre películas de poli(amilaminas) y el medio externo durante los ciclos de oxidación y reducción.

5.1.2 Resultados y discusión

5.1.2.1 La conmutación leucoesmeraldina/esmeraldina: primer ciclo

En la Figura 5.1a se muestra la respuesta voltamétrica, i_D vs. E_D , de una película de PANi relajada en el electrodo disco y, en la Figura 5.1b, el registro simultáneo de los cambios de corriente en el electrodo anillo, Δi_R vs. E_D , para el primer ciclo en ácido perclórico de concentración 1 M. En el voltagrama cíclico se observa un par de picos correspondientes a la conmutación de leucoesmeraldina a esmeraldina y viceversa. En el extremo anódico (potenciales positivos) se aprecia una corriente atribuida a un efectos capacitivos (véase 4.3.3.2).

La respuesta de corriente en el anillo muestra las siguientes características:

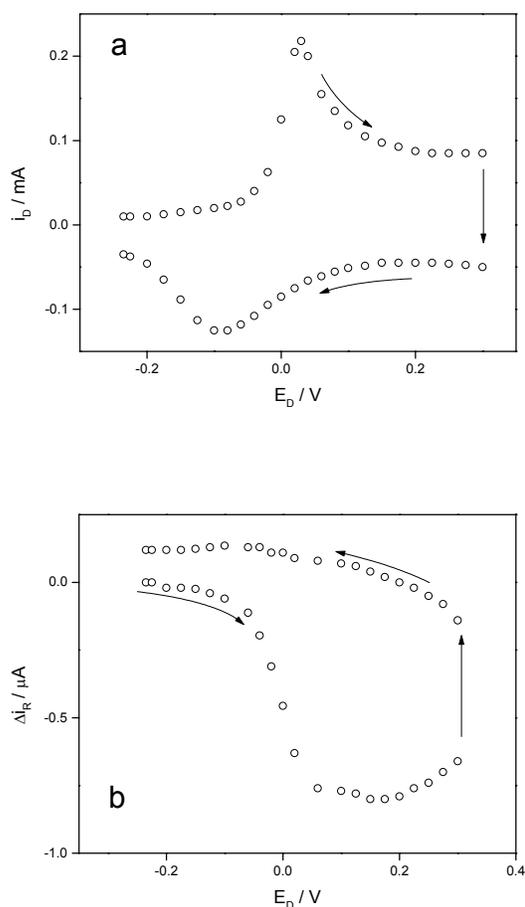


Figura 5.1: (a) Respuesta voltamétrica i_D vs. E_D , de una película de PANi HClO₄ 1 M en el electrodo disco, $\Omega = 523.6 \text{ rad s}^{-1}$, $v = 0.050 \text{ V s}^{-1}$. (b) Registro simultáneo de los cambios de corriente en el electrodo anillo, Δi_R vs. E_D . El potencial en el anillo fue fijado a alrededor de -300 mV vs. NCE. Las flechas indican la dirección de barrido. La carga bajo el perfil voltamétrico es de 11.47 mC cm^{-2} .

- Al iniciar el barrido anódico no se observa corriente en el electrodo disco; también la variación de corriente en el anillo Δi_R es prácticamente nula.
- Alrededor de -0.1 V, la corriente en el electrodo disco comienza a crecer y también lo hace, en valor absoluto, en el electrodo anillo, demostrando que la oxidación del polímero está acompañada de expulsión de protones.
- Al potencial del electrodo disco correspondiente a aproximadamente la mitad del valor de la corriente de pico, la corriente del anillo alcanza un máximo. Luego, al progresar el barrido, Δi_R sufre pequeñas variaciones y posteriormente decrece, indicando que continúa la expulsión de protones en el disco.
- Al invertir la dirección del barrido, la corriente en el anillo decae rápidamente. Luego, Δi_R cambia de signo (indicando que se invierte el sentido del flujo de protones) y muestra un leve pico a aproximadamente el mismo potencial del pico voltamétrico de reducción. Finalmente, la corriente en el anillo presenta un valor constante y positivo hasta llegar al potencial final de la voltametría cíclica.

Los gráficos mostrados pueden resultar útiles para determinar el mecanismo de oxido-reducción de la PANi. Tomando como base los mecanismos propuestos por diversos autores,⁹ en la Figura 5.2 se presenta un esquema para la conmutación leucoesmeraldina a esmeraldina en el

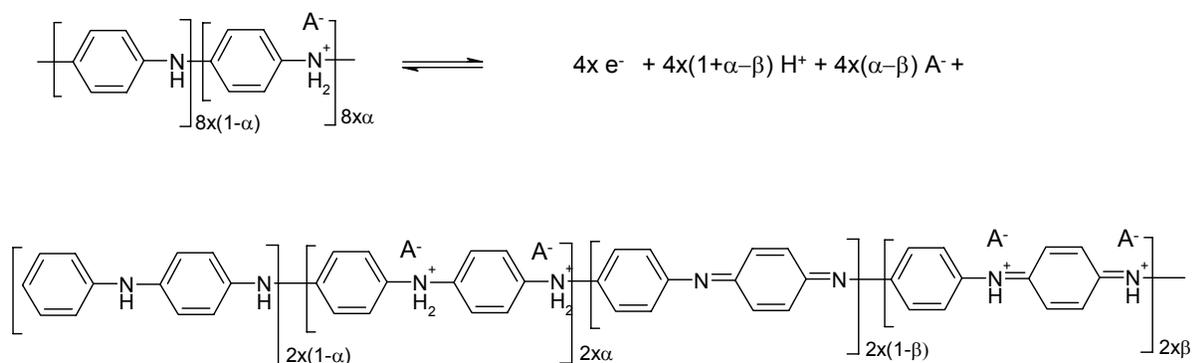


Figura 5.2: Conmutación rédox de leucoesmeraldina a esmeraldina.

que se consideran las especies bencénicas (reducidas) y quinónicas (oxidadas) con diferente grado de protonación: α para las especies bencénica y β para las quinónicas. Dado que los grupos amino e imino tienen diferente basicidad, estos se encuentran protonados en diferente grado.

La forma propuesta para tratar la reacción tiene la ventaja de considerar tanto el diferente grado de protonación como el intercambio aniónico requerido para conservar la electroneutralidad dentro de la película, además de la estequiometría de octámero, considerada, desde los primeros estudios,¹⁰ la unidad estructural básica de la poli(anilina).

Podría pensarse que los grados de protonación α y β dependen solamente del pH y de sendas constantes de acidez K_1 y K_2 , tal como se observaría para bases débiles en soluciones diluidas:

$$\alpha = \frac{a_{\text{H}^+}}{K_1 + a_{\text{H}^+}} \quad \text{y} \quad \beta = \frac{a_{\text{H}^+}}{K_2 + a_{\text{H}^+}} \quad (5.1)$$

donde a_{H^+} es la actividad de los protones. Es razonable considerar que la presencia de grupos vecinos protonados modifican la basicidad de un grupo amino o imino particular, por lo que una descripción más ajustada a la realidad debería considerar una distribución de constantes de acidez para los grupos amino e imino. Más aún, las experiencias de titulación ácido-base¹¹ indican que nunca puede alcanzarse la protonación completa de los átomos de nitrógeno básicos, sino que los máximos valores posibles de protonación son de 25 % para los grupos amino y 66 % para los imino. De acuerdo con estos valores, en el proceso global de la conmutación de leucoesmeraldina a esmeraldina en condiciones de equilibrio ácido-base, esperamos que se eliminen protones ($1 + \alpha - \beta > 0$) e ingresen aniones ($\alpha - \beta < 0$).¹²

Durante el barrido en dirección positiva, las medidas de corriente en el anillo indican que inicialmente se produce un egreso de protones que alcanza un máximo a potenciales cercanos al pico voltamétrico. Posteriormente, la corriente en el anillo vuelve a indicar un egreso de protones desde la película que continúa aun luego de invertirse el

sentido del barrido de potencial. Esto sugiere que la esmeraldina formada no está en equilibrio ácido-base con el medio, pues continúan expulsándose protones de la película aun cuando ya se completó la oxidación. Esta observación está en acuerdo con los resultados de Florit y col.¹³ que han explicado la dependencia de la respuesta voltamétrica con la temperatura en base a que el proceso de oxidación está controlado por el movimiento iónico en la película. Estos autores propusieron un mecanismo que considera que la transferencia de carga es significativamente más rápida que el transporte iónico, con presencia de especies iónicas que no están en equilibrio con el medio.

Durante el barrido en dirección negativa se observa que a alrededor de +0.15 V se produce ingreso de protones en la película. La cantidad de protones que se incorporan durante la reducción es menor que los que fueron expulsados durante la oxidación. Este hecho está posiblemente conectado con el llamado efecto de relajación o efecto de primer ciclo,¹⁴ caracterizado por diferencias en el comportamiento voltamétrico de la PANi entre el primer ciclo y los subsiguientes, que discutiremos a continuación.

5.1.2.2 La conmutación leucoesmeraldina/esmeraldina: efecto de relajación

En la Figura 5.3a se muestra la respuesta voltamétrica para el primer y segundo ciclo de un electrodo recubierto con PANi en solución de HClO₄ 1 M. Las diferencias entre el primer y el segundo ciclo son que el pico anódico en el primer ciclo de barrido de potencial es más alto y aparece a potenciales más positivos que en el segundo, debido al efecto de relajación, caracterizado por dichos cambios en los perfiles voltamétricos y cuya magnitud depende del tiempo durante el cual el electrodo fue mantenido a potenciales que favorecen la reducción completa de la PANi. Sin embargo, debe notarse que los fenómenos de reducción y relajación son diferentes; la reducción completa se produce a tiempos mucho menores que los necesarios para la relajación completa, como lo demuestran las mediciones coulombimétricas.¹⁵ Si el electrodo recubierto con el polímero es mantenido en el límite negativo de potencial suficiente tiempo, el pico anódico y su ancho a media altura alcanzan los valores correspondientes a la película completamente

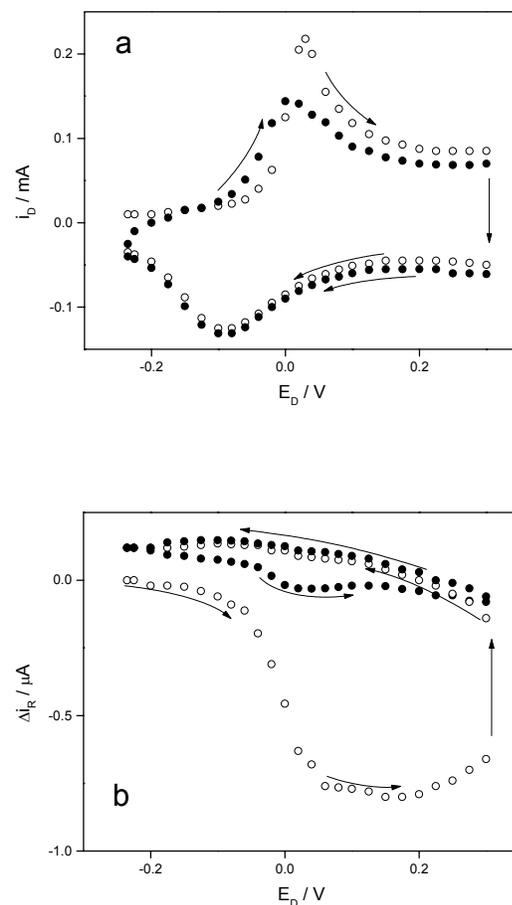


Figura 5.3: (a) Respuesta voltamétrica i_d vs. E_D , de una película de PANi HClO₄ 1 M en el electrodo disco, $\Omega = 523.6 \text{ rad s}^{-1}$, $v = 0.050 \text{ V s}^{-1}$. (b) Registro simultáneo de los cambios de corriente en el electrodo anillo, Δi_R vs. E_D . El potencial en el anillo fue fijado a alrededor de -300 mV vs. NCE. Las flechas indican la dirección de barrido. La carga bajo el perfil voltamétrico es de 11.47 mC cm^{-2} . (○) Primer barrido. (●) Segundo barrido.

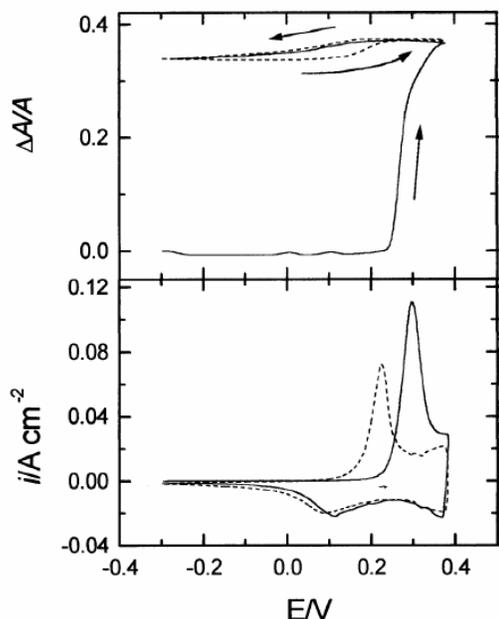


Figura 5.4: Voltametría cíclica (abajo) y cambios relativos de área proyectada $\Delta A/A$, en función del potencial, para un electrodo recubierto para una película de poli(2-metilánilina) de 350 mC cm^{-2} en HClO_4 1 M (arriba). $\Delta A/A$ está relacionado directamente con las variaciones de volumen de la película. El línea llena se muestra el primer ciclo después de la reducción y relajación completa y en el línea punteada los voltagramas en estado estacionario. $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$. Tomado de la Ref. 18.

relajada. El origen del efecto de relajación parece encontrarse en una transición conformacional de las cadenas del polímero de una forma lineal a una enrollada.¹⁶ En este sentido, es importante notar que los polímeros con estructuras rígidas tipo escalera, tales como el poli(*o*-aminofenol), no presentan este efecto.

La Figura 5.3b muestra la respuesta obtenida simultáneamente para las variaciones de corriente en el electrodo anillo, Δi_R vs. E_D . El primer ciclo muestra las características comentadas en la sección anterior. Las variaciones de corriente en el anillo en el ciclo siguiente son de mucha menor magnitud, indicando una significativa disminución de la cantidad de protones intercambiados con la solución. Esto sugiere que las propiedades ácido-base de la PANi relajada son diferentes de la no relajada, teniendo la primera un mayor carácter básico.

En este contexto, resulta interesante citar los resultados informados por Molina y col.¹⁷ de las medidas de *swelling* de películas de poli(2-metilánilina), un polímero con un comportamiento muy similar a la poli(anilina). Estas medidas realizadas por microscopía óptica con captura de imagen indican que el cambio de volumen observado en el primer ciclo voltamétrico es mucho mayor que en los siguientes (Figura 5.4). La similitud entre la medición de intercambio de protones con el medio y los cambios de volumen sugieren una conexión entre ambos fenómenos.

5.1.2.2 Las conmutaciones leucoesmeraldina / esmeraldina / pernigranilina¹⁸

En la Figura 5.5a se muestra un típico voltagrama del disco, junto con la respuesta del anillo, como función del potencial del disco, para la oxido-reducción de un electrodo cubierto con PANi en 1 M HClO_4 . La respuesta en corriente para el primer y el segundo ciclo muestra las características conocidas de la PANi.¹⁹ El primer pico voltamétrico, A_1 , corresponde a la oxidación de la forma polimérica leucoesmeraldina (aislante) a la forma esmeraldina (conductora). El segundo, B_1 , corresponde a la oxidación de esmeraldina a la forma completamente oxidada pernigranilina (no conductora). Durante el barrido inverso de poten-

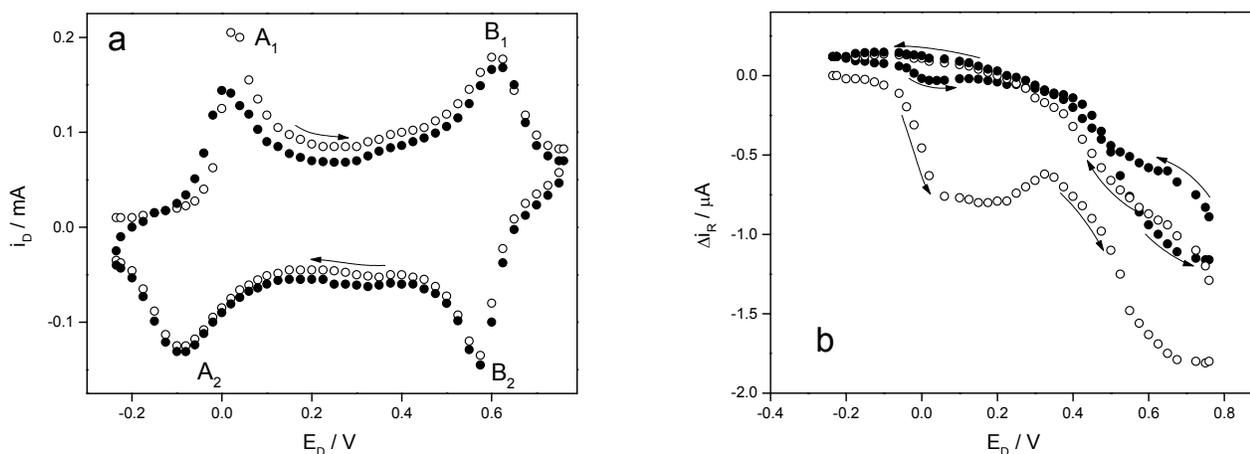


Figura 5.5: (a) Respuesta voltamétrica i_d vs. E_D , de una película de PANi HClO₄ 1 M en el electrodo disco, $\Omega = 523.6 \text{ rad s}^{-1}$, $v = 0.050 \text{ V s}^{-1}$. (b) Registro simultáneo de los cambios de corriente en el electrodo anillo, Δi_R vs. E_D . El potencial en el anillo fue fijado a alrededor de -300 mV vs. NCE . Las flechas indican la dirección de barrido. La carga bajo el perfil voltamétrico es de 11.47 mC cm^{-2} . (○) Primer barrido. (●) Segundo barrido.

cial se pueden observar los correspondientes picos catódicos, B₂ y A₂.

A medida que el barrido de potencial progresa en la dirección positiva, la corriente en el anillo muestra las siguientes características (Figura 5.5b):

- La región correspondiente al primer pico anódico A₁ presenta las características observadas y analizadas en la sección anterior.
- Cerca del comienzo del segundo pico voltamétrico, B₁, la corriente en el anillo se incrementa nuevamente. Esto muestra que hay más expulsión de protones durante la oxidación de la esmeraldina. El gran incremento en la corriente del anillo en esta región de potencial se debe a la contribución a la corriente del disco debido a compuestos quinónicas formadas en el disco como consecuencia de la degradación del polímero.²⁰

En HClO₄ 1 M, la leucoesmeraldina debería considerarse parcialmente protonada. Por lo tanto, la conversión de esmeraldina en pernigranilina se representa en la Figura 5.6, donde A⁻ representa a los aniones perclorato.

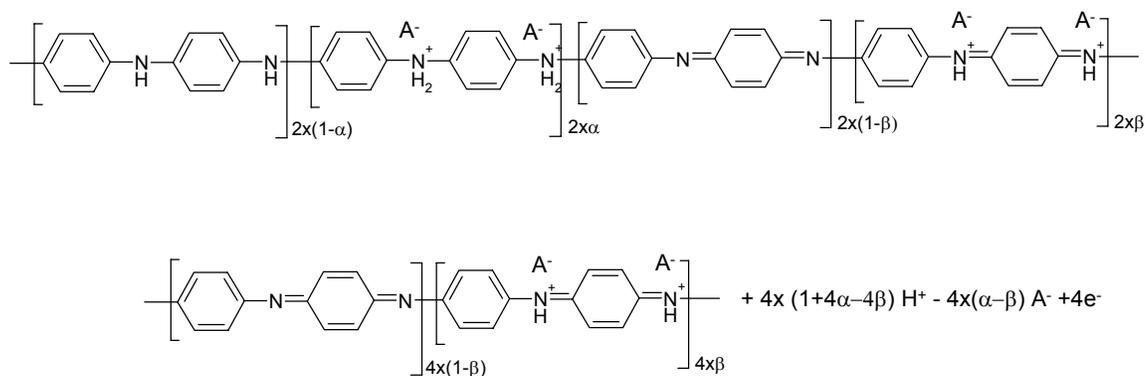


Figura 5.6: Reacción rédox de la conmutación de esmeraldina a pernigranilina.

En la reacción de la Figura 5.6, x es el número de unidades octaméricas en la unidad polimérica y α y β son las fracciones de grupos amino e imino protonados respectivamente. Dado que la esmeraldina está parcialmente protonada, el proceso de oxidación está acompañado por la expulsión de protones de la película y por el ingreso de aniones.

- Con la inversión de la dirección de barrido en el límite de potencial positivo, ocurre la reducción de la pernigranilina en el disco (pico B₂). Este proceso está acompañado por una disminución de la corriente del anillo. Este hecho indica que durante este proceso hay menos expulsión de protones desde la película. En este rango de potencial hay también contribución a la corriente del anillo debido a la degradación del polímero.
- Tan pronto como termina la reducción de la pernigranilina, la corriente en el anillo decrece nuevamente indicando que la expulsión de protones lentamente decrece hasta cero justo antes de la reducción a la forma leucoesmeraldina se inicia (pico A₂).
- Hay un máximo ancho en la corriente en el anillo en la región de potencial correspondiente al pico de reducción de la esmeraldina (pico A₂). Luego la corriente en el anillo permanece positiva, mostrando que una inyección de protones muy ligera ocurre aun antes de la reducción del polímero.

- Con la inversión de la dirección de barrido al límite de potencial negativo para iniciar el segundo barrido voltamétrico, la corriente en el disco permanece positivo pero es todavía muy pequeña. Esto muestra que, bajo estas condiciones, existe una lenta inyección de protones dentro de la película.
- Durante el segundo hemicycle positivo de barrido de potencial, la corriente en el anillo aumenta nuevamente en la región de la oxidación del polímero a esmeraldina. No obstante, la corriente en el anillo es cerca de cuatro a cinco veces menor que en el primer ciclo. Esto indica que la cantidad de protones expulsada es menor que en el primer ciclo, por lo que el polímero no alcanza el equilibrio ácido/base durante el corto período de tiempo pasado en la región de potencial correspondiente a la reducción del polímero.
- Durante la oxidación de esmeraldina a pernigranilina, el cambio en la corriente del anillo es similar a la observada en el primer ciclo. Esto pudo comprobarse al observar que existe un *plateau* de corriente al mantener el potencial del electrodo disco constante: la expulsión de protones cae a cero en tanto continúa la degradación del polímero, cuyos productos son reducidos en el electrodo disco dando origen al mencionado *plateau*.

5.1.3 Conclusiones

La entrada y salida de protones durante la conmutación redox de poli(arilaminas) se determinó cualitativamente empleando el electrodo de disco anillo rotatorio en modo amperométrico en el anillo. Los resultados encontrados en general están de acuerdo con mecanismos previamente propuestos para explicar el comportamiento redox de estos polímeros.

La respuesta en el anillo muestra que hay expulsión de protones durante la oxidación del polímero completamente relajado tanto de leucoesmeraldina a esmeraldina como de ésta a pernigranilina. Durante la reducción del polímero hay inclusión de protones en la película. No obstante, este proceso es incompleto para la conmutación esmeraldina/leucoesmeraldina, indicando que el proceso hacia el

equilibrio ácido/base es lento. La respuesta en el anillo durante el segundo hem ciclo positivo, con el polímero no relajado, muestra que la corriente es mucho menor, indicando que el polímero no está en equilibrio ácido/base con la fase electrolítica externa.

En suma, se ha encontrado que para los polímeros del tipo de la poli(anilina) existe desprotonación de la película durante la oxidación e ingreso de protones en la película durante la reducción. Como fuera postulado previamente, el intercambio de protones entre la película y el medio durante las transiciones redox es el resultado tanto de reacciones electroquímicas como de los procesos de carga necesarios para mantener la electroneutralidad en la película.

5.2 Respuesta de los electrodos recubiertos con PANi frente a especies redox en solución

Las películas de polímeros electroactivos al recubrir el electrodo le confieren propiedades electroquímicas particulares. Para estudiar su respuesta frente a especies redox en solución, se realizaron medidas con $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ y $\text{Fe}(\text{III})$ en H_2SO_4 0.1 M empleando el electrodo de disco.

Existen antecedentes de estudios de sistemas similares en la literatura,²¹ especialmente mediante el empleo de voltametría cíclica. Las principales conclusiones de dichos trabajos es la mayor reversibilidad (efecto electrocatalítico) observada en los electrodos recubiertos con PANi respecto de los electrodos metálicos (Pt, Au), lo cual queda evidenciado por una disminución de la separación entre los picos anódico y catódico. Los mismos estudios indican que la transferencia electrónica se efectúa en una zona cercana a la interfaz polímero-solución. Pese a que son pocas las novedades que pueden esperarse para la mediación de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ con PANi, existen algunos puntos que resultan interesantes de analizar en el contexto más amplio de este trabajo.

5.2.1 Óxido-reducción de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$

Las curvas corriente *vs.* potencial para la óxido-reducción de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ en electrodos recubiertos con PANi obtenidas a diferentes frecuencias de rotación se

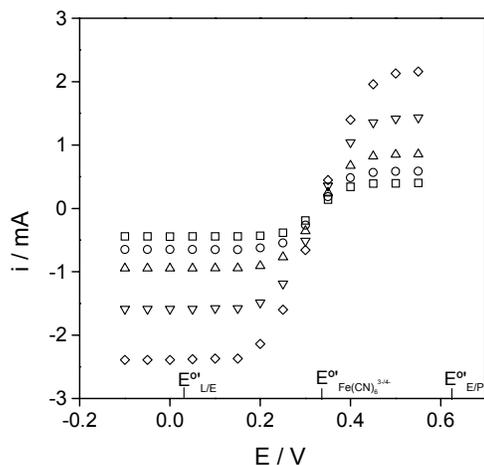


Figura 5.7: Curvas corriente *vs.* potencial de un electrodo de Au recubierto con una película de PANi en una solución de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 10 mM + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 10 mM + H_2SO_4 0.1 M, a diferentes frecuencias de rotación (rpm): 150 (□), 300 (○), 600 (△), 1500 (▽), 3000 (◇).

muestran en la Figura 5.7. Se observan tanto la onda anódica como la catódica, y resultan ser idénticas a las obtenidas para la óxido-reducción del ión $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ sobre el electrodo desnudo. Además, el espesor de la película parece ser irrelevante para el rango empleado, entre 2.5 y 150 mC cm^{-2} .

Los potenciales formales (estimado como el promedio de los potenciales de pico catódico y anódico) para las conmutaciones leucoesmeraldina/esmeraldina y esmeraldina/fernigranilina son +0.05 V y +0.65 V respectivamente, en tanto que el del par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ se encuentra en 0.33 V.

5.2.2 Reducción de Fe(III)

Las curvas corriente *vs.* potencial obtenidas para la reducción de Fe^{3+} en electrodos recubiertos con PANi a diferentes frecuencias de rotación se muestran en la Figura 5.8. Se observa la onda catódica, muy semejante a la obtenida con el electrodo desnudo. El potencial formal del par $\text{Fe}^{3+/2+}$ se encuentra en 0.46 V.

Emplearemos las gráficas de $i_{\text{lim,cat}}^{-1}$ *vs.* $\Omega^{-0.5}$ para evaluar este sistema, siguiendo el esquema de la Figura 2.15. Las gráficas de $i_{\text{lim,cat}}^{-1}$ *vs.* $\Omega^{-0.5}$ para películas poliméricas de diferente espesor (Figura 5.9) muestran rectas. Este hecho indica que la cinética de la transferencia electrónica entre el Fe(III) y el polímero determinan al valor de la corriente a través de la ecuación de Koutecky-Levich:

$$\frac{1}{i_{\text{lim,cat}}} = \frac{1}{i_d} + \frac{1}{i_{\text{kc}}} \quad (5.2)$$

La inversa de la ordenada al origen i_{kc} de las gráficas de $i_{\text{lim,cat}}^{-1}$ *vs.* $\Omega^{-0.5}$ está relacionado con la constante de velocidad del proceso:

$$i_{\text{kc}} = nFAk_c C_T C_O^S \quad (5.3)$$

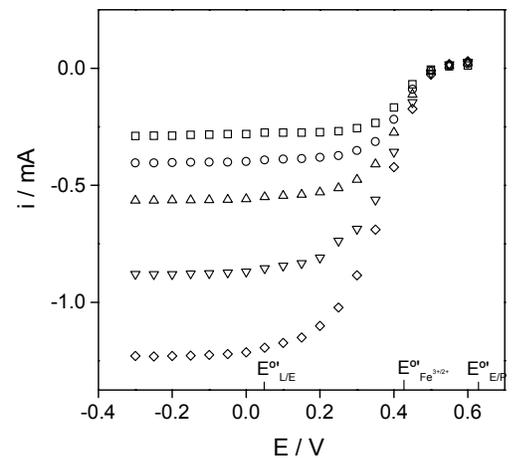


Figura 5.8: Curvas corriente *vs.* potencial de un electrodo de Au recubierto con una película de PANi en una solución de $\text{Fe}(\text{III})$ 10 mM en H_2SO_4 0.1 M, a diferentes frecuencias de rotación (rpm): 150 (\square), 300 (\circ), 600 (\triangle), 1500 (∇), 3000 (\diamond).

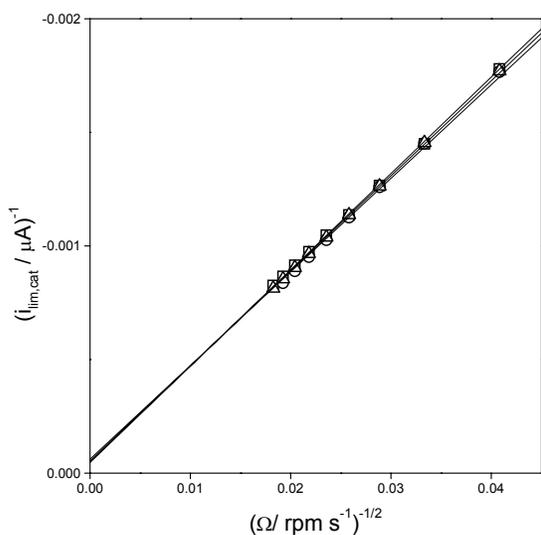


Figura 5.9: Gráfica de Koutecky-Levich de electrodos recubiertos con películas de PANi de diferentes espesores [13.6 (□), 18.1 (∇), 27.8 (Δ) mC cm⁻²] en una solución H₂SO₄ 0.1 M y de Fe(III) 10 mM. Potencial de electrodo -0.2 V.

q / mC cm ⁻²	k _c / 10 ⁻³ M ⁻¹ cm s ⁻¹
2.5	1.13
27.5	0.98
40	0.88
154	0.85

Tabla 5.1: Valores de la constante de velocidad obtenidas a partir de la ecuación de Koutecky-Levich para la reducción Fe (III) en H₂SO₄ 0.1 M para electrodos recubiertos con películas de PANi de diferentes espesores.

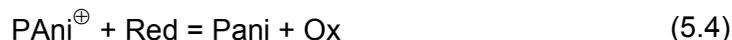
donde k_c es la constante de transferencia electrónica bimolecular, C_O^S la concentración de Fe³⁺ en el seno de la solución y C_T la concentración de sitios rédox en la película.

El valor de k_c es independiente del espesor (Tabla 5.I), confirmando que la reacción ocurre en la interfaz polímero-solución o en una región cercana a ella.

5.2.3 Discusión

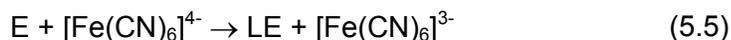
Las curvas corriente-potencial obtenidas con electrodos recubiertos con PANi muestran características similares a las obtenidas en electrodos de platino. En el caso de la óxido-reducción de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} las curvas son idénticas, y para la reducción de Fe³⁺ son muy similares. En ambos casos, la independencia con el espesor de la película es indicativa de que la reacción de mediación ocurre en la interfaz polímero-solución, o una región muy cercana a ella. La película de PANi parece no aportar especificidad ni selectividad sobre las reacciones rédox y, en este sentido, podría decirse que la PANi presenta un comportamiento tipo “metálico”.

Mandić y Duić²² ha indicado que la óxido-reducción de especies rédox en solución sobre electrodos recubiertos con PANi, en el rango de potenciales donde predomina la esmeraldina, probablemente ocurra por la creación o destrucción de los portadores de carga deslocalizados en la cadena (polarones, bipolarones: PANi[⊕]), con un comportamiento análogo al de un electrodo metálico:



De este modo, la mediación tanto de la reducción de [Fe(CN)₆]³⁻ como de la oxidación de [Fe(CN)₆]⁴⁻ resultan posibles.

En cambio, si se piensa a la PANi como un polímero rédox, el proceso de mediación depende de los potenciales formales de las especies involucradas. Consideremos la oxidación de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en la interfaz polímero-solución, que involucra la reducción de la poli(anilina) desde la forma esmeraldina E a leucoesmeraldina LE:



El ΔE° de esta reacción es aprox. -0.25 V. Si recurrimos a las simulaciones del Capítulo 2 para interpretar los resultados experimentales, especialmente la Figura 2.7a, notamos que el esquema propuesto resulta satisfactorio si los procesos de transporte de carga dentro de la película y la cinética de la mediación son muy rápidos.

Por otro lado, para el caso de la mediación de la reducción de Fe^{3+} nos encontramos con que ésta puede ocurrir mediante dos procesos, a través del par leucoesmeraldina/esmeraldina:



o bien a través del par esmeraldina/fernigranilina:



Es interesante notar que, teniendo el valor de i_{kc} , resulta posible simular las curvas corriente-potencial, tal como se muestra en la Figura 5.10, en línea punteada para el proceso de mediación a través del par leucoesmeraldina/esmeraldina y en línea llena para el par esmeraldina/fernigranilina. En esta Figura se puede observar las curvas experimentales pueden interpretarse considerando la poli(anilina) como un polímero rédox, donde el para esmeraldina/fernigranilina actúa en la mediación de la reducción de Fe^{3+} .

En otras palabras, el comportamiento “tipo metálico”, no selectivo, de los electrodos de PANi no es incompatible

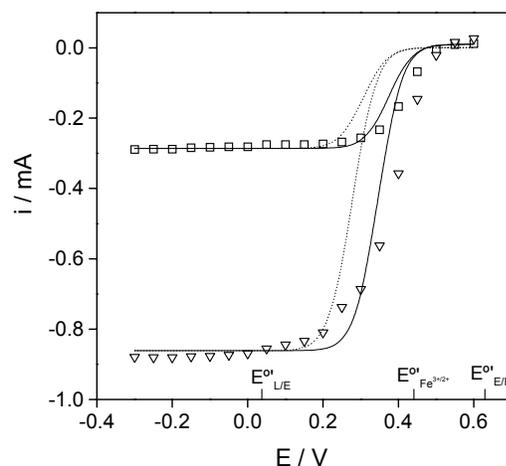


Figura 5.10: Curvas corriente vs. potencial de un electrodo de Au recubierto con una película de PANi en una solución de $\text{Fe}(\text{III})$ 10 mM en H_2SO_4 0.1 M: valores experimentales a 150 rpm (\square) y 1500 rpm (∇), y curvas simuladas suponiendo mediación a través del par LE/E (línea punteada) y E/P (línea llena).

con el mecanismo de mediación rédox introducido en el Capítulo 2.

5.2.4 Conclusiones

Las curvas corriente-potencial para la oxido-reducción de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ y Fe^{3+} obtenidas con electrodos recubiertos con PANi muestran un características similares a las obtenidas sobre electrodos metálicos. Los resultados sugieren que la transferencia electrónica es rápida y en la interfaz polímero-solución (o región cercana a ella).

5.3 Referencias

1. (a) G. Horanyi, G. Inzelt, *Electrochim. Acta* **33** (1998) 947; (b) V.E. Kazarinov, V.N. Andreev, M.A. Spysin, A.V. Shlepakov, *Electrochim. Acta* **35** (1990) 899.
2. (a) D. Orata, D.A. Buttry, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3574; (b) H. Daifuku, T. Kawagoe, N. Yamamoto, T. Oshaka, N. Oyama, *J. Electroanal. Chem.* **274** (1989) 313; (c) S.I. Cordoba de Torresi, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, R.M. Torresi, *J. Electroanal. Chem.* **290** (1990) 269; (d) J. Bácskai, V. Kertész, G. Inzelt, *Electrochim. Acta* **38** (1993) 393; (e) A.R. Hillman, S. Ramirez, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 2640.
3. E.M. Andrade, F.V. Molina, M.I. Florit, D. Posadas, *J. Electroanal. Chem.* **419** (1996) 15.
4. M.H. Troise Frank, G. Denuault, *J. Electroanal. Chem.* **379** (1994) 399.
5. (a) C. Barbero, M.C. Miras, O. Haas, R. Kotz, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 669; (b) M. Henderson, A. R. Hillman, E. Vieil, *J. Electroanal. Chem.* **454** (1998) 1.
6. (a) K. Shimazu, K. Murakoshi, H. Kita, *J. Electroanal. Chem.* **277** (1990) 347; (b) M. Lapkowski, E.M. Genies, *J. Electroanal. Chem.* **284** (1990) 127.
7. W.J. Albery, E.J. Calvo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **79** (1983) 2583.
8. W. J. Albery and A. R. Mount, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **85** (1989) 1189.
9. W.S. Huang, B.D. Humphrey, A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **82** (1986) 2385.

10. (a) A.G. Green, A. Woodhead, *J. Chem. Soc.* **97** (1910) 2388.
11. C. Menardo, F. Genoud, M. Nechtschein, J.P. Travers, P. Hani en *Electronic Properties of Conjugated Polymers*, ed. H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth., Springer-Verlag: Berlin, 1987, pags. 244-248.
12. D. Posadas, M.H. Fonticelli, M.J. Rodriguez Presa, M.I. Florit, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 2291.
13. M.I. Florit, D. Posadas, F.V. Molina, *J. Electroanal. Chem.*, enviado.
14. M. Kalaji, L. Nyholm, L.M. Peter. *J. Electroanal. Chem.* **313** (1991) 271.
15. M.J. Rodriguez Presa, M.I. Florit, D. Posadas, enviado.
16. M.J. Rodriguez Presa, D. Posadas, M.I. Florit, *J. Electroanal. Chem.* **482** (2000) 117.
17. E.M Andrade, F.V. Molina, M.I. Florit, D. Posadas, *Electrochem. Solid State Lett.* **3** (2000) 504.
18. G. Ybarra, C. Moina, M.I. Florit, D. Posadas, *Electrochem. Solid-State Letters* **3** (2000) 330.
19. (a) M. Kalaji, L. Nyholm, L.M. Peter, *J. Electroanal. Chem.* **313** (1991) 271; (b) E.M. Genies, C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.* **195** (1985) 109; (c) W.S. Huang, B.D. Humphrey, A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **82** (1986) 2385; (d) G. Inzelt, G. Horanyi, *Electrochim. Acta* **35** (1990) 27.
20. D.E. Stilwell, S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.* **135** (1998) 2497.
21. (a) Z. Mandić, L. Duić, *J. Electroanal. Chem.* **403** (1996) 133; (b) A. Malinauskas, E. Holze, *Electrochim. Acta* **43** (1998) 2563; (c) A. Malinauskas, *Synth. Met.* **107** (1999) 75.

Electrodos recubiertos con películas de poli(*o*-aminofenol): Intercambio de protones durante la conmutación rédox y mediación de la transferencia de carga

En la primera parte de este capítulo se presentan y discuten los resultados de la medición del intercambio de protones con el medio electrolítico circundante durante la conmutación rédox en electrodos recubiertos con poli(*o*-aminofenol) o PAP. En la última parte del capítulo se hace lo propio con los resultados de la mediación de transferencia de carga para la reducción de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ y el ión férrico.

6.1 Características voltamétricas de los electrodos recubiertos con películas de PAP

El estudio voltamétrico detallado de este sistema fue realizado por Barbero y col.¹ por lo que sólo mencionaremos sus características más salientes. Un voltagrama cíclico de un electrodo de Au recubierto con una película de PAP se muestra en la Figura 6.1. En contraste con polímeros derivados de otras arilaminas, tales como poli(anilina) y poli(*o*-toluidina), que exhiben dos cuplas rédox, la respuesta electroquímica del PAP sólo muestra un par rédox alrededor de +0.1 V (solo un pico anódico acompañado del correspondiente pico catódico). La conmutación rédox del PAP ha sido interpretada en términos de la oxidación de grupos amino a imino² (Figura 6.2). Aunque la reacción rédox se escribió en términos de las especies no protonadas, no está aún claro cuales son las formas que participan en la reacción de transferencia de carga. Por otro lado, el PAP no presenta el efecto de relajación observado en otras poli(arilaminas) y exhibe una conductividad relativamente baja ($\sim 1 \mu\text{S cm}^{-1}$).¹

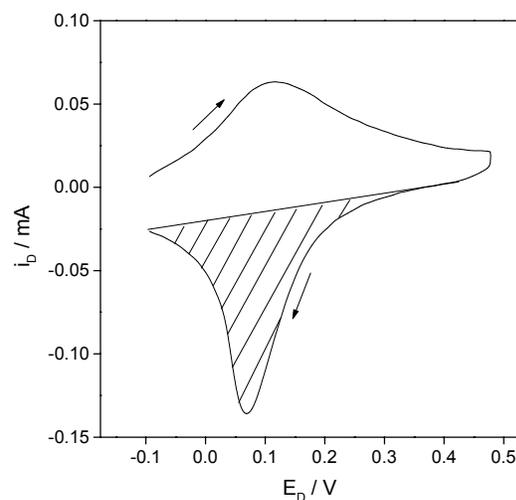


Figura 6.1: Voltagrama cíclico de un electrodo recubierto con una película de PAP en HClO_4 0.1 M , $v = 0.050 \text{ V s}^{-1}$. La zona sombreada indica el área empleada para el cálculo del contenido total de sitios rédox (2.1 mC cm^{-2}).

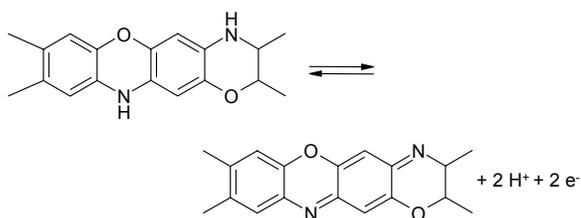


Figura 6.2: Esquema propuesto para las estructuras de la óxido-reducción del PAP.

El pico anódico es mucho más ancho que el de reducción; esta asimetría fue explicada por efectos de interacción entre sitios rédox.¹ Por otro lado, se encontró que el potencial del pico catódico depende del pH, pero no así el potencial del pico anódico. Ambos hechos sugieren que la oxidación y la reducción ocurren por caminos que no son equivalentes, donde la participación de reacciones ácido/base y el intercambio protónico con el medio podría ser relevante.

Para los espesores de películas que habitualmente se emplean con el PAP, del orden de las decenas de nm, el comportamiento voltamétrico de la película polimérica puede asimilarse a un par rédox confinado en una celda delgada y, por lo tanto, la carga calculada como el área del pico catódico es proporcional al contenido de sitios rédox activos. Para películas muy delgadas, se encontró que la carga así calculada es directamente proporcional al espesor determinado por elipsometría ($1 \text{ mC cm}^{-2} \approx 22.4 \text{ nm}$, lo cual implica una concentración de sitios de aproximadamente 5 M).³

6.2 Intercambio de protones durante la conmutación rédox en electrodos recubiertos con películas de poli(*o*-aminofenol)

6.2.1 Resultados

El intercambio de protones de una película de PAP depositada sobre un electrodo disco puede ser estudiado mediante el seguimiento de la corriente de reducción de protones en un electrodo anillo mediante la técnica de electrodo disco-anillo descrita en el capítulo 4.

La respuesta voltamétrica del disco y la correspondiente corriente medida en el anillo se muestran en la Figura 6.3. La corriente del anillo indica que existe expulsión de protones durante todo el barrido hacia potenciales positivos. De modo similar al observado en la respuesta voltamétrica en el disco de PAP, la corriente del anillo presenta un pico ancho con un máximo, aunque desplazado a potenciales más negativos respecto del pico voltamétrico. A potenciales mayores de $+0.15 \text{ V}$, se alcanza un valor de corriente aproximadamente constante.

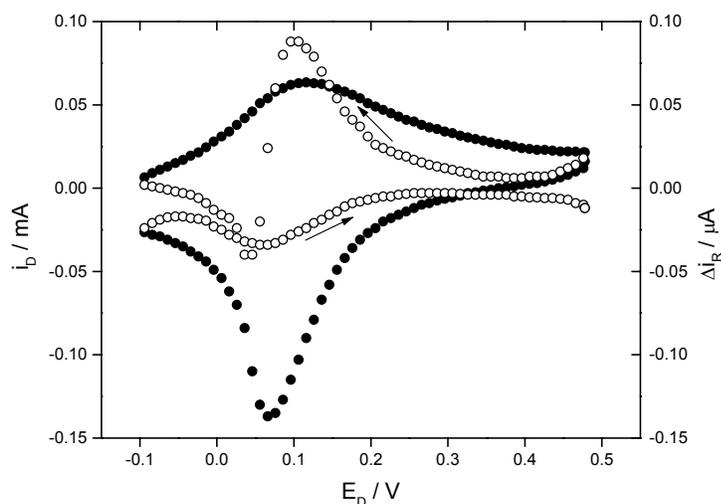


Figura 6.3: Respuesta voltamétrica i_D vs. E_D , de una película de PAP de 2.1 mC cm^{-2} en HClO_4 0.1 M en el electrodo disco (●) y registro simultáneo de los cambios de corriente en el electrodo anillo, Δi_R vs. E_D (○). El potencial en el anillo fue fijado a alrededor de -300 mV vs. NCE, $\Omega = 523.6 \text{ rad s}^{-1}$, $\nu = 0.050 \text{ V s}^{-1}$.

En el barrido en dirección a potenciales negativos, el pico voltamétrico de reducción es más agudo y simétrico. La respuesta de la corriente en el anillo muestra un comportamiento completamente distinto: crece hasta alcanzar un valor máximo a un potencial ligeramente mayor que el correspondiente al máximo de corriente catódica en el voltograma del disco. Pasado este máximo, la corriente en el anillo decrece abruptamente, invirtiéndose el sentido de la corriente. Esto indica que durante la reducción se produce inicialmente ingreso y luego expulsión de protones.

6.2.2 Discusión

Los resultados obtenidos con la técnica de disco-anillo podrían hacer un aporte a la comprensión de la conmutación rédox del PAP. Ésta ya ha sido previamente estudiada por voltametría cíclica,¹ deflexión de haz de prueba,⁴ espectroscopia UV-visible,⁵ impedancia electroquímica⁶ y EPR.⁷ Estos estudios indican que la conmutación rédox es un proceso de dos electrones en la cual posiblemente participe una especie de espín desapareado. Por las medidas de voltametría cíclica, se sabe que el potencial del proceso

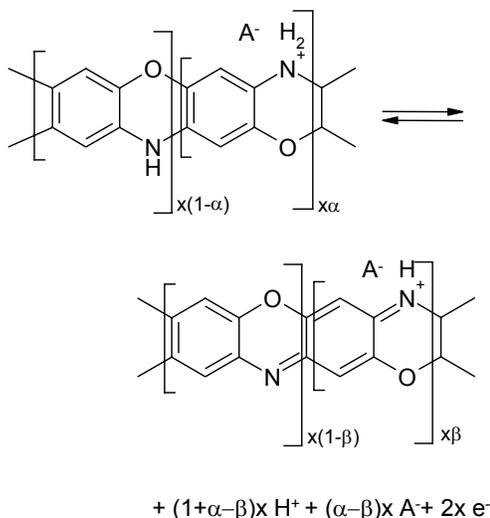


Figura 6.4: Esquema propuesto para las estructuras de la óxido-reducción del PAP considerando las propiedades ácido-base de los grupos amino e imino.

catódico es muy dependiente del pH en tanto que el anódico es prácticamente independiente del pH.

Al observar el gráfico de la corriente del anillo en la Figura 6.3 resulta evidente que el proceso anódico y el catódico son distintos. Durante todo el barrido en dirección positiva se verifica expulsión de protones y se alcanza un máximo a potenciales cercanos al del pico voltamétrico. El proceso global de oxidación puede representarse mediante las estructuras que se muestran en la Figura 6.4 en donde se considera el diferente grado de protonación de los grupos amino (α) e imino (β).

En primer lugar, el proceso de oxidación considerado requiere la eliminación de protones (porque la estequiometría de la reacción indica que se expelen una cantidad de protones proporcional a $1+\alpha-\beta$, valor que necesariamente es positivo), lo cual se verifica experimentalmente en las curvas de corriente del anillo. El ingreso o expulsión de aniones no ha sido determinado experimentalmente, pero debido a la condición de electroneutralidad dentro de la película, depende de los grados de protonación de los grupos amino e imino: si $\alpha > \beta$ entonces se expulsan aniones al medio; si $\alpha < \beta$, ingresan aniones en la película. Para la PANi en medio ácido, se encontró⁸ que los máximos valores de α y β son 0.25 y 0.66 respectivamente, lo que indican una mayor capacidad para enlazar protones de la forma oxidada respecto de la reducida. Si esta tendencia se mantiene también en el PAP, durante la oxidación del PAP deberían ingresar aniones en la película.

El proceso de reducción es más complejo, pues si bien inicialmente se produce un ingreso de protones en la película necesario para la formación de grupos amino a partir de los imino, el intercambio protónico se invierte a potenciales cercanos al del pico voltamétrico del disco. Esta expulsión de protones indica que en la primera etapa de la reducción ingresaron más protones que los requeridos por el PAP totalmente reducida. Un posible argumento para explicar este extraño comportamiento es que para la reducción del PAP se requiera la previa protonación mayoritaria de los grupos iminos, y luego de ser reducidos a amino, su menor capacidad para enlazar protones provoque la eliminación del exceso. En este sentido, debe notarse que en previos estudios voltamétricos⁹, de impedancia electro-

química¹⁰ y electroquímica⁵ se ha explicado la dependencia con el pH del proceso de oxidación mediante la presencia de una reacción química de protonación previa y acoplada a la transferencia de carga. Es decir, la reducción de un grupo imino aparentemente requiere que éste se encuentre protonado, hecho que también sugieren los potenciales moderados a los que se observa la reducción del PAP comparado con los potenciales muy negativos necesarios para reducir los grupos imino.¹¹

Existen fuertes indicios de que la oxido-reducción de PAP involucra especies intermediarias. Así lo sugieren estudios de espectroscopía uv-visible⁵ (durante la conmutación redox se observó una banda de absorción que se atribuyó a un intermediario) y medidas de EPR (en las que se observó un cambio notable en mediciones de espín, atribuido a la formación de una especie intermediaria de espín desapareado, a potenciales cercanos a los que corresponden al inicio de la expulsión de protones). Dado que las propiedades ácido-base de este intermediario son desconocidas, su participación en el equilibrio protónico con el medio externo podría explicar la inesperada expulsión de protones.

Basado sobre criterios de estabilización por resonancia, es posible introducir un diagrama más completo (Figura 6.5) que considera las especies reducidas y oxidadas, con distintos grados de protonación. En las condiciones de trabajo puede esperarse que las estructuras favorecidas sean una combinación de *C* y *D* en el estado reducido y una combinación de *H* e *I* en el estado oxidado; por supuesto, las proporciones de las especies *C/D* y *H/I* está dado por los grados de protonación α y β presentados en la Figura 6.4. En este contexto, los resultados experimentales de las mediciones con electrodo disco-anillo parecen sugerir que durante el barrido anódico se sigue una trayectoria por las estructuras de la Figura 6.5 tal que sólo se produce la expulsión de protones, en tanto que durante el barrido catódico debería seguirse una trayectoria diferente que involucraría en una primer etapa la incorporación y luego la expulsión de protones. En la Figura 6.5 se indica una posible trayectoria que explica cualitativamente los resultados encontrados.

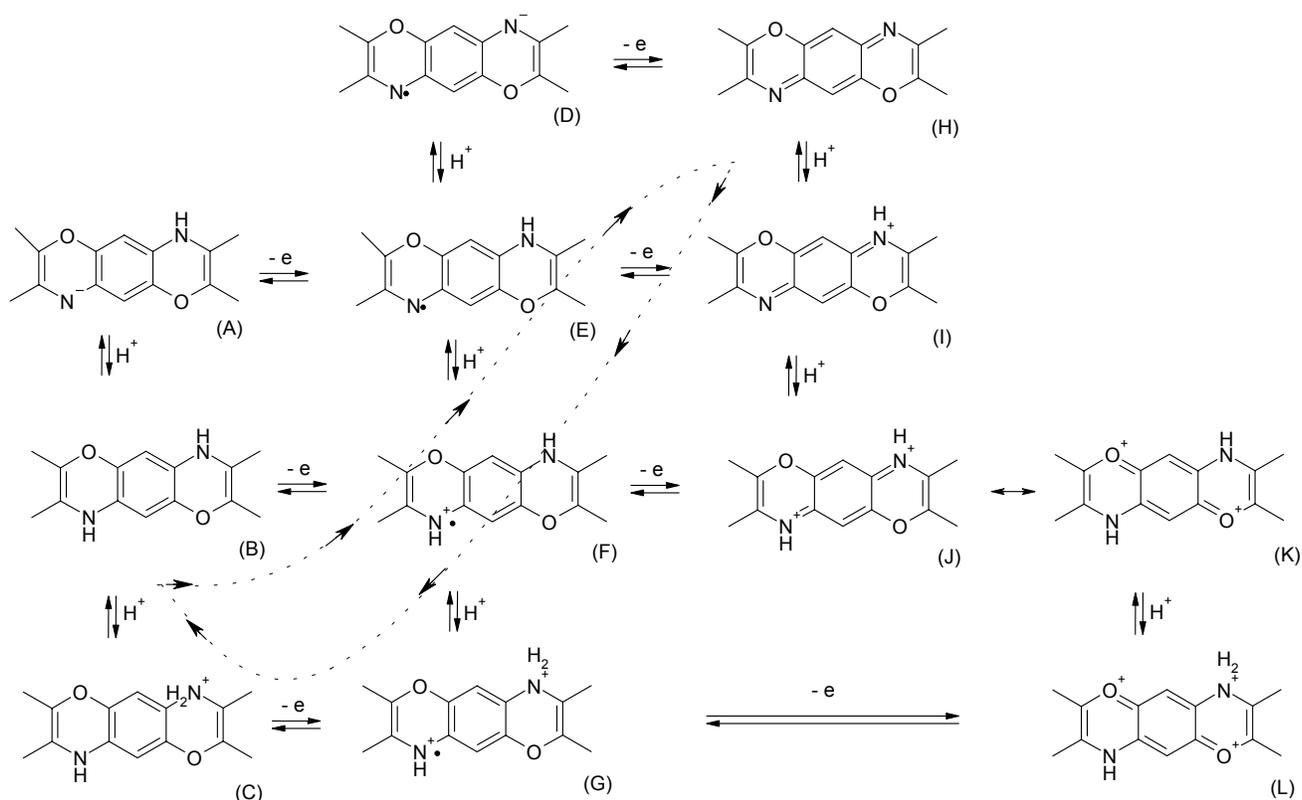


Figura 6.5: Esquema de las estructuras del PAP. En líneas punteadas se presentan dos de las posibles trayectorias para la oxidación y reducción del PAP que explican cualitativamente los resultados encontrados.

En el Apéndice B se presenta una simulación matemática basada en el esquema de la Figura 6.5 donde las curvas simuladas presentan las mismas características que las experimentales.

6.3 Respuesta de los electrodos recubiertos con PAP frente a especies rédox en solución

La respuesta de los electrodos recubiertos con películas de poli(*o*-aminofenol) frente a especies rédox en solución se estudió con $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ en $HClO_4$ 0.1 M y Fe(III) en $HClO_4$ 0.1 M y H_2SO_4 0.1 M empleando el electrodo de disco. Los resultados obtenidos fueron analizados en base al tratamiento presentado en el Capítulo 2.

6.3.1 Óxido-reducción de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$

6.3.1.1 Resultados

En la Figura 6.6 se muestran las curvas corriente-potencial en estado estacionario para la oxido-reducción del par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ en HClO_4 0.1 M en electrodos de oro desnudo y recubiertos con películas de PAP de diferente espesor a una frecuencia de rotación de electrodo constante. Para el electrodo de oro desnudo se observa tanto la reducción ($i < 0$) como la oxidación ($i > 0$) y la corriente alcanza el valor límite de difusión del reactivo desde la solución hasta la superficie del electrodo. En cambio, al emplear electrodos recubiertos con PAP, sólo la onda de reducción del ión $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ puede apreciarse claramente y aparece desplazada a potenciales más negativos respecto del electrodo desnudo.

El hecho de que la corriente del *plateau* de reducción sea menor que la corriente límite difusional indica que el paso controlador del proceso de transferencia de carga ha dejado de ser el transporte de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ en solución; además, se observa que el valor de corriente del *plateau* disminuye al aumentar el espesor de la película. Estas observaciones, junto con la desaparición casi completa de la onda anódica y el corrimiento de la catódica, indican que la película de PAP participa activamente de la oxido-reducción de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ e intentaremos determinar de qué forma variando sistemáticamente el espesor de las películas, la frecuencia de rotación del electrodo y la concentración del par redox.

La Figura 6.7 muestra las curvas corriente-potencial obtenidas en un electrodo recubierto con PAP en contacto con una solución de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ en HClO_4 0.1 M, a diferentes frecuencias de rotación. Allí se observa que la corriente límite catódica aumenta con la frecuencia de rotación. Además, se observa a velocidades más bajas un *plateau* mejor definido, de mayor amplitud: mientras que a 150 rpm la corriente límite parece alcanzarse alrededor de -0.1 V, a 2400 rpm no se alcanzó siquiera a los -0.35 V, que fue el límite catódico de esta experiencia.

Por otro lado, la concentración del par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ no modifica cualitativamente la forma de las curvas corriente-potencial, aunque aumenta el valor de corriente límite (Fi-

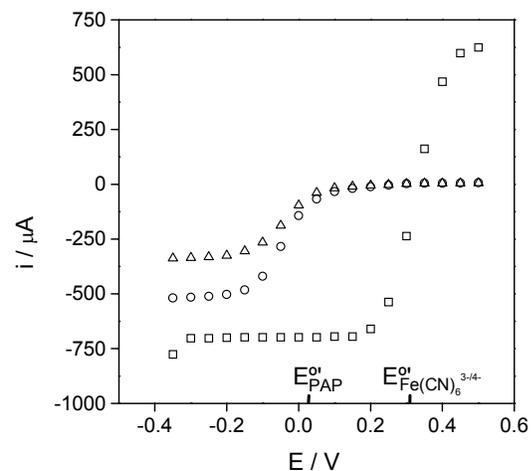


Figura 6.6: Curva potenciostática corriente vs. potencial en una solución de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 5 mM + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 5 mM + HClO_4 0.1 M de un electrodo de Au desnudo (\square), recubierto con PAP de 88 nm (\circ) y 125 nm (\triangle) de espesor. El electrodo se mantuvo rotando a 1200 rpm.

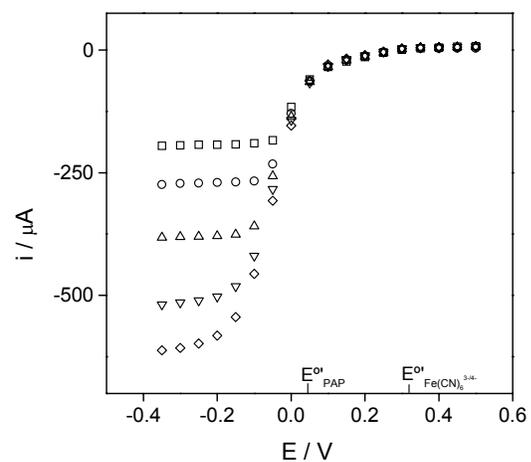


Figura 6.7: Curvas corriente vs. potencial de un electrodo de Au recubierto con una película de PAP de 88 nm de espesor en una solución de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 5 mM + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 5 mM + HClO_4 0.1 M, a diferentes frecuencias de rotación (rpm): 150 (\square), 300 (\circ), 600 (\triangle), 1200 (∇), 2400 (\diamond).

gura 6.8).

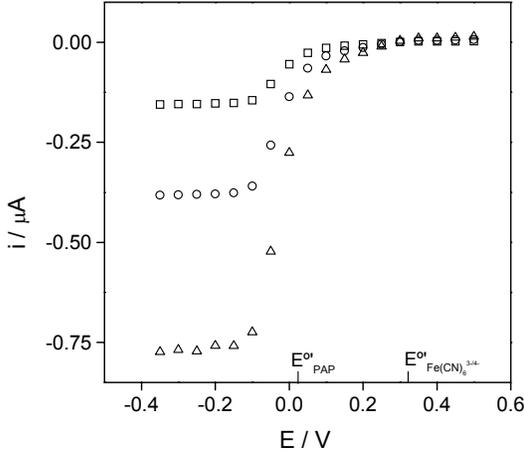


Figura 6.8: Curvas corriente vs. potencial de un electrodo de Au recubierto con una película de PAP de 88 nm de espesor en una solución de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4}$ equimolar + HClO_4 0.1 M, a diferentes concentraciones de par rédox (600 rpm): 2 (□), 5 (○), 10 mM (△).

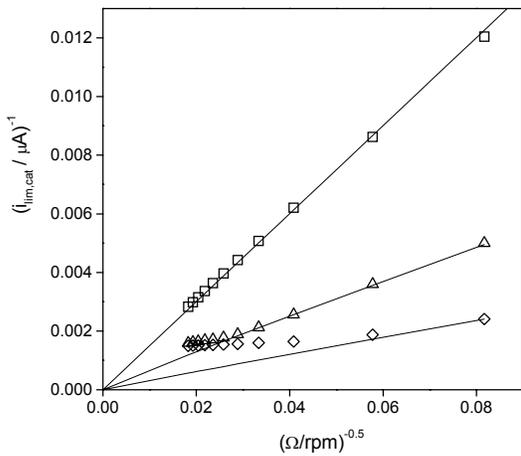


Figura 6.9: Gráficas de Levich de un electrodo recubierto con una película PAP de 81 nm de espesor en una solución de HClO_4 0.1 M y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ equimolar de concentración 2 mM (□), 5 mM (△), 10 mM (◇).

6.3.1.2 Discusión

Intentaremos emplear los conceptos desarrollados en el Capítulo 2 para explicar el comportamiento de electrodos recubiertos con películas de PAP frente a la oxidoreducción de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4}$. Los criterios de diagnósticos basados en el potencial de media onda, como se verá, resultarán muy útiles para la evaluación de este sistema. Nos basaremos en el diagrama de diagnóstico presentado en el esquema de la Figura 2.16 aplicándolo a este sistema. La Figura 6.6 resulta clave en este caso, allí vemos que sobre el electrodo recubierto con PAP sólo se presenta la onda de reducción y que además el potencial de media onda está desplazado hacia valores negativos respecto de la curva obtenida sobre oro desnudo. De hecho, el potencial de media onda presenta el mismo valor que el del mediador PAP. Por otro lado, observamos que la corriente límite depende del espesor. Basándonos sobre estas características de la curva corriente-potencial y siguiendo el esquema de la Figura 2.16 llegamos a la conclusión de que el transporte de carga lento dentro de la película (caso **E**) es el proceso responsable de la forma de la curva i - E .

También podríamos emplear el esquema de la Figura 2.15 que toma en consideración sólo las corrientes límites en gráficos de Levich $i_{\text{lim,cath}} \text{ vs. } \Omega^{1/2}$ y de Koutecky-Levich $i_{\text{lim,cath}}^{-1} \text{ vs. } \Omega^{-1/2}$ como el que se muestra en la Figura 6.9 empleando los valores de corriente límite catódica para el electrodo recubierto con PAP, junto con los valores de corriente límite catódica obtenidas con el electrodo de oro desnudo, obtenido empleando concentraciones de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4}$ entre 2 y 10 mM. Aquí notamos que se observan en ciertas condiciones dos zonas lineales, una de ellas paralela al eje de las ordenadas. Esto nuevamente es indicativo de que el transporte de carga es lento (caso **E**).

Sin embargo, la conclusión de que el sistema puede encuadrarse en el caso **E** no es demasiado evidente el gráfico de Koutecky-Levich. En este sentido, es más claro un gráfico de Levich $i_{\text{lim,cath}} \text{ vs. } \Omega^{1/2}$ para películas de diferente espesor. Nuevamente se graficó con fines comparativos los valores de corriente límite catódica obtenidas con el

electrodo de oro desnudo. Aquí sí es evidente que existen dos regímenes diferentes: cuando se emplean electrodos recubiertos con películas muy delgadas, las curvas correspondientes al electrodo desnudo y al recubierto coinciden totalmente; en cambio, para películas de mayor espesor existe una zona donde se observa la misma superposición y otra donde la corriente límite para el electrodo recubierto tiende a un valor constante. De hecho, este gráfico se corresponde perfectamente con el obtenido bajo estas condiciones en forma teórica en el Capítulo 2 (Figura 2.11a).

Las zonas donde coinciden los valores de corriente entre ambos electrodos, con y sin película, la corriente está limitada por la difusión del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ en la solución. La expresión de la corriente límite está dada entonces por la ecuación de Levich. Al aumentar la concentración del par redox se alcanzan valores de corriente límite catódica que son independientes de la frecuencia de rotación del electrodo. Esto sólo puede ser interpretado de una forma: el $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ es reducido en la interfaz polímero-solución, pero el proceso no está limitado por el transporte de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ en la solución sino por el transporte electrónico dentro de la película.* En estas condiciones, la expresión de la corriente límite está dada entonces por la ecuación 6.1:

$$i_e = nFAC_T D_e / L \quad (6.1)$$

donde C_T es la concentración total de sitios redox en el polímero, D_e el coeficiente de difusión electrónica y L el espesor de la película.

En la ecuación 6.1, la corriente límite depende en forma inversamente proporcional con el espesor de la película. Considerando válida la relación encontrada mediante medidas elipsométricas,³ el espesor L de las películas puede estimarse a partir de la carga voltamétrica q del pico de reducción ($dL/dq = 0.0224 \text{ nm } \mu\text{C}^{-1} \text{ cm}^2$).

En el gráfico de Levich para tres películas con espesores diferentes de la Figura 6.10, al aumentar el espesor de la

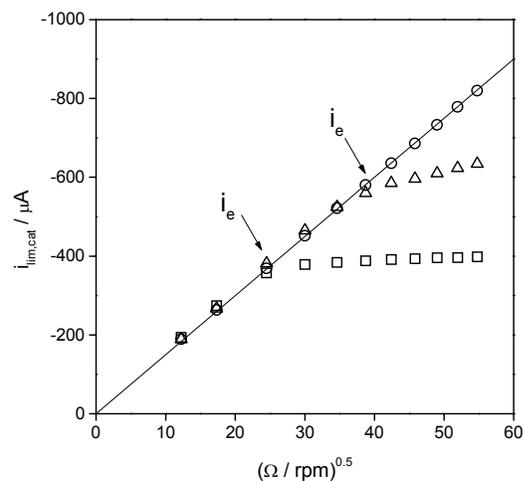


Figura 6.10: Gráfica de Levich para un electrodo de Au recubierto con PAP de distintos espesores: 163 nm (□), 88 nm (▽), 51 nm (○), 0 (—). Obtenidas en solución de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 5 mM + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 5 mM + HClO_4 0.1 M.

* Esto corresponde al mecanismo $S t_c$ o $LS t_c$ en el formalismo de Albery-Hillman, o régimen E según Savéant.

película disminuye el valor de la corriente límite del *plateau*. El paso de régimen controlado por difusión de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ en la solución al controlado por transporte electrónico en la película se produce a menores frecuencias de rotación, como se indica en la Figura con flechas.

De acuerdo con la ecuación 6.1, se espera una relación lineal entre la inversa del espesor y la corriente límite i_e . Al graficar i_e versus L^{-1} (Figura 6.11) vemos que los puntos experimentales se alinean en un recta, de cuya pendiente puede estimarse un valor del coeficiente de difusión electrónico D_e . Mediante voltametría cíclica^{9,12} e impedancia electroquímica¹³ se ha determinado que la concentración C_T de sitios rédox en el PAP es aproximadamente de 4.7 mol dm^{-3} . Una cuestión no resuelta al realizar este cálculo es cuál es el verdadero número n de electrones intercambiados por sitio rédox. Si se considera que todos los sitios del PAP pueden reducirse u oxidarse, entonces n toma un valor de 2, y se obtiene un valor de $2.2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para el coeficiente de difusión electrónico, relativamente próximo al de $1.3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ obtenido por impedancia electroquímica.¹⁵ Sin embargo, un estudio espectroelectroquímico sugiere que sólo una de cada cuatro o cinco unidades monoméricas sufre oxidación, con lo que n adopta un valor de 0.44 y el valor del coeficiente de difusión electrónico resultante sería de aproximadamente $1.0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Vemos entonces que el PAP está efectivamente mediando la transferencia electrónica. El $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ es reducido en la interfaz polímero-solución con relativa rapidez – la suficiente para no ser un paso limitante– a lo que le sigue el transporte electrónico dentro de la película de PAP, desde la interfaz polímero-solución hasta la superficie del oro.

Por lo tanto, cuando el flujo de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ no supera a la capacidad de transporte electrónico, la corriente límite observada es idéntica a la obtenida sobre el electrodo desnudo, mientras que al superarlo, la corriente medida está dada por i_e .

Se pueden comparar aquí las curvas corriente-potencial obtenidas experimentalmente con las que pueden ser obtenidas teóricamente empleando los conceptos desarrollados en el Capítulo 2. Si suponemos que la cinética de la mediación es rápida ($k_k \gg i_e$, $k_k \gg i_d$) tanto para el proceso

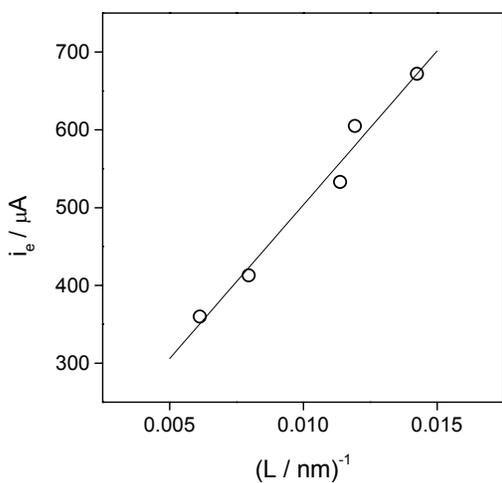


Figura 6.11: Corriente límite de transporte electrónico vs. la inversa del espesor.

anódico como para el catódico), podemos obtener a partir de los *plateaux* de la Figura 6.6 los valores de corriente característica de transporte de carga para los electrodos cubiertos con las dos películas de diferente espesor $i_e = 0.341$ mA y $i_e = 0.524$ mA y de los valores de corriente límite difusional obtenida sobre el electrodo desnudo de $i_{d,O} = 0.698$ mA y $i_{d,R} = 0.625$ mA. Estos parámetros, junto con los potenciales formales del PAP y del par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ resultan suficientes para simular la curva i - E . El resultado obtenido se muestra en la Figura 6.12. La correspondencia entre los valores experimentales y los obtenidos con el modelo es muy buena.

El modelo empleado reproduce las características de la curva i - E con bastante precisión, y es particularmente interesante que la curva simulada reproduzca el efecto de “rectificación” para la oxidación de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. ¿Cuál es el origen de esta rectificación? Como se discutió en el Capítulo 2, la oxidación de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ es espontánea a potenciales suficientemente positivos, por lo cual descartamos un origen puramente termodinámico. Por otro lado, las simulaciones muestran que la curva i - E es independiente del valor de i_{ka} (siempre que se cumpla la condición $i_{ka} \gg i_e$, $i_{ka} \gg i_d$). De hecho, aun empleando un valor de i_{ka} de 10^{100} A, la corriente anódica es prácticamente inexistente. Esto indica claramente que la cinética de la reacción tampoco es el factor que conduce a la rectificación. Como fuera discutido en el Capítulo 2, el origen de la rectificación se encuentra en la combinación dos factores: el transporte de carga lento ($D_e < 10^{-10}$ cm² s⁻¹) con una constante de equilibrio baja para la mediación de la oxidación (la constante de equilibrio para la mediación de la reducción K es del orden de 10^6). En estas condiciones puede arribarse a la siguiente expresión (correspondiente a la ecuación 2.69):

$$i_{\text{lim,an}} = \frac{i_e}{K} \quad (6.2)$$

Por lo tanto, el valor de corriente límite debido a la mediación predicho por esta ecuación es inferior a 1 nA. Sin embargo, debe notarse que, experimentalmente, la corriente anódica, si bien tiene un valor muy bajo, es del orden del

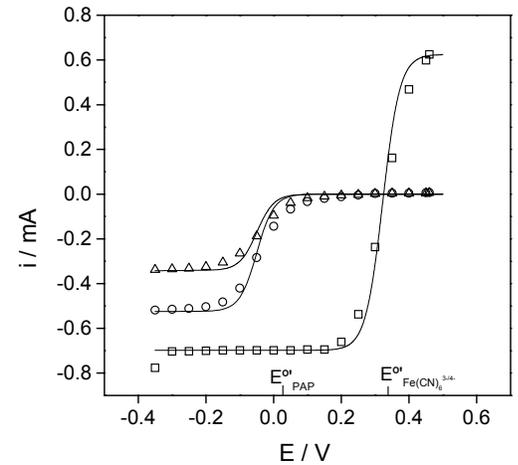


Figura 6.12: Curvas corriente-potencial simuladas (en línea completa) y valores experimentales en una solución de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 5 mM + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 5 mM + HClO_4 0.1 M para un electrodo de Au desnudo (\square) y recubierto con PAP de 88 nm (\circ) y 125 nm (\triangle) de espesor. El electrodo se mantuvo rotando a 1200 rpm.

microamperio. Observando cuidadosamente la onda de oxidación, puede notarse que aparece a los mismos potenciales que sobre el electrodo de oro desnudo (reproducen su forma en mucha menor magnitud). Esto puede ser interpretados como el resultado de la permeación del ión $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en la película (que, descartada la posibilidad de mediación, actúa como una película inerte) y posterior oxidación directa sobre el electrodo metálico. La corriente límite en ese caso adopta la forma de una ecuación tipo Koutecky-Levich, donde la inversa de la ordenada al origen corresponde a la corriente característica de permeación (Capítulo 2, Ecuación 2.74):

$$i_{p,R} = nFAD_{R,f}\kappa C_R^S / L \quad (6.3)$$

donde $D_{R/f}$ es el coeficiente de difusión del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en la película, C_R^S la concentración de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en el seno de la solución y κ la constante de partición del ión entre la solución y la película. El producto $\kappa D_{R/f}$ estimado a partir de los valores de corriente es aproximadamente de $1.0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ el ión $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Estos resultados siguen la tendencia de los obtenidos por Tucceri y col.,¹⁴ quienes estudiaron la mediación del PAP en películas más delgadas.

Una cuestión no carente de importancia en este contexto es la permeación del ión $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ en las películas de PAP, a potenciales donde el PAP participa activamente en la mediación de la reducción ($E < +0.1 \text{ V}$). La longitud de permeación puede estimarse a partir de la ecuación:

$$X_L = \sqrt{\frac{D_{O/f}}{kC_T}} \quad (6.4)$$

Sin embargo, la reducción del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ sobre películas de PAP es demasiado rápida frente a los otros procesos como para que k pueda ser determinada con las técnicas empleadas aquí. Podemos hacer una estimación¹⁵ de $k \cong 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ y de $\kappa D_{O/f}$ para el ión $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, el valor obtenido de la longitud de permeación es del orden de

10^{-9} cm (0.01 nm). Esta longitud es tan pequeña que confirma que la reacción de mediación ocurre efectivamente en la interfaz polímero-solución.

6.3.2 Reducción de Fe(III)

6.3.2.1 Resultados

En la Figura 6.13 se muestran las curvas corriente-potencial en estado estacionario para la reducción del Fe(III) en HClO_4 0.1 M y H_2SO_4 0.1 M, en electrodos de oro desnudo y recubierto con una película de PAP a la misma frecuencia de rotación de electrodo. Si bien la corriente límite en medio perclórico es notablemente más baja que en medio sulfúrico, en ambos medios se observan las mismas características cualitativas, similares a las encontradas en la reducción de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$: un corrimiento de la onda catódica a potenciales más negativos. El hecho de que tanto iones positivos como negativos puedan ser reducidos por el PAP es indicativo de que no existe un impedimento electrostático entre los sitios redox del polímero y el reactivo para que se produzca la transferencia electrónica.

Existen, no obstante, algunas diferencias de importancia. En especial, el espesor de las películas no parece tener un efecto significativo sobre los valores de corriente límite observados. Esto puede observarse en la Figura 6.14, donde el espesor de la película se duplica sin notarse cambios en el valor de la corriente límite.

6.3.2.2 Discusión

a) Mediación

Nuevamente recurriremos a los conceptos desarrollados en el Capítulo 2 para interpretar el comportamiento de electrodos recubiertos con películas de PAP frente a la oxidación-reducción de Fe^{3+} , empleando los criterios diagnósticos basados en el potencial de media onda (Figura 2.16). En la Figura 6.14 vemos que, para el electrodo recubierto con PAP, el potencial de media onda está desplazado hacia valores negativos respecto de la curva obtenida sobre oro desnudo. De nuevo, el potencial de media onda

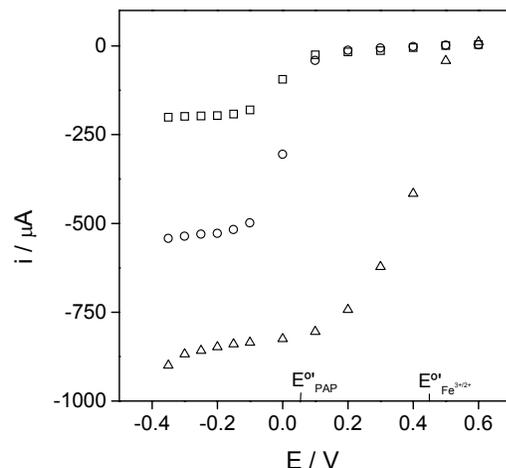


Figura 6.13: Curva potenciostática corriente vs. potencial en una solución de Fe(III) 10 mM de un electrodo de Au desnudo (Δ), recubierto con una película de PAP de 116 nm de espesor en medio H_2SO_4 0.1 M (\circ) y HClO_4 0.1 M (\square). El electrodo se mantuvo rotando a 1200 rpm.

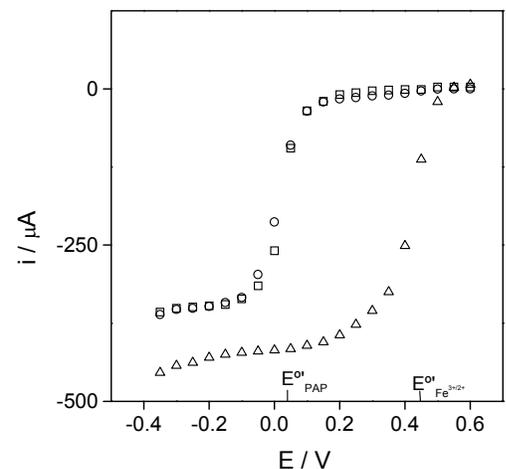


Figura 6.14: Curva potenciostática corriente vs. potencial en una solución de Fe(III) 10 mM de un electrodo de Au desnudo (Δ), recubierto con películas de PAP con espesores de 116 nm (\circ) y 250 nm (\square) en medio H_2SO_4 0.1 M. El electrodo se mantuvo rotando a 300 rpm.

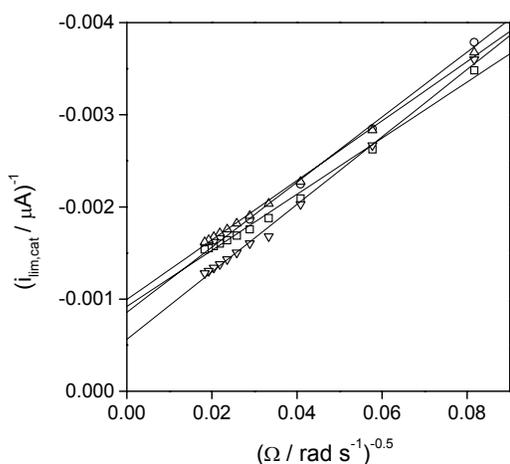


Figura 6.15: Gráfica de Koutecky-Levich de un electrodo recubierto con películas de PAP de 43 nm (□), 116 nm (Δ), 249 nm (∇) y 117 nm (○) de espesor en una solución de Fe(III) 10 mM en HClO₄ 0.1 M..

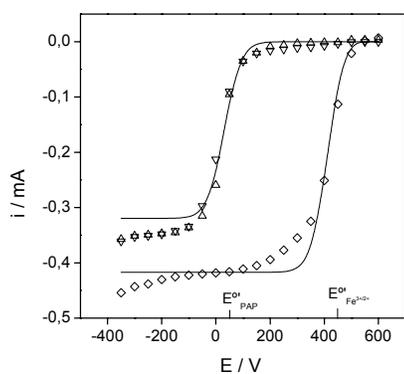


Figura 6.17: Curvas corriente-potencial simuladas (línea completa) y valores experimentales en una solución de Fe(III) 10 mM para un electrodo de Au desnudo (Δ) y recubierto con películas de PAP con espesores de 116 nm (○) y 250 nm (□) en medio H₂SO₄ 0.1 M. El electrodo se mantuvo rotando a 300 rpm.

presenta el mismo valor que el del mediador PAP. Por otro lado, observamos que la corriente límite es independiente del espesor. Siguiendo el esquema de la Figura 2.16, estas características de la curva corriente-potencial nos conducen a la conclusión de que la corriente límite y la forma de la curva i - E están determinadas por la cinética de la reacción de mediación y el transporte de reactivo en solución (caso **R**).

Analizaremos ahora los gráficos de Koutecky-Levich $i_{lim,cat}^{-1}$ vs. $\Omega^{-1/2}$ (Figura 6.15). En estas curvas, obtenidas para electrodos recubiertos con películas poliméricas de diferente espesor, se observa una buena correlación lineal. Según el esquema de la Figura 2.15, la independencia del valor de la ordenada al origen (i_{kc}^{-1}) con el espesor de la película indica que el sistema puede encuadrarse en el caso **R**.

En estas condiciones, de la ordenada al origen de los gráficos de Koutecky-Levich podemos obtener i_{kc}^{-1} , que está relacionada con la constante de velocidad de la reacción de mediación según:

$$i_{kc} = nFAk_c C_O^S C_T \quad (6.5)$$

donde k_c es la constante de transferencia electrónica bimolecular, C_O^S la concentración de Fe³⁺ en el seno de la solución y C_T la concentración de sitios rédox en la película.

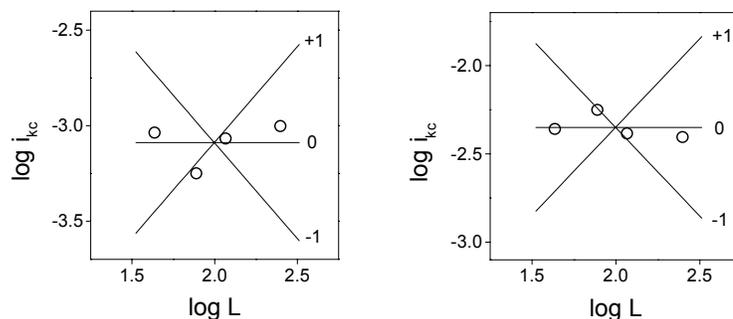


Figura 6.16: Determinación del orden de reacción en el espesor. Se muestran las regresiones lineales para los valores de pendiente +1, 0 y -1.

Para examinar con mayor detalle la influencia del espesor, en la Figura 6.16 se presenta un gráfico log-log entre la i_{kc} y el espesor. Se obtienen rectas de pendiente casi nula, confirmando que el mecanismo es insensible al espesor de la película en el rango empleado. Esto limita los mecanismos posible a aquellos que ocurren en la interfaz polímero-solución o una región muy cercana a ella.

Compararemos ahora las curvas corriente-potencial obtenidas experimentalmente con las simulaciones del mode-

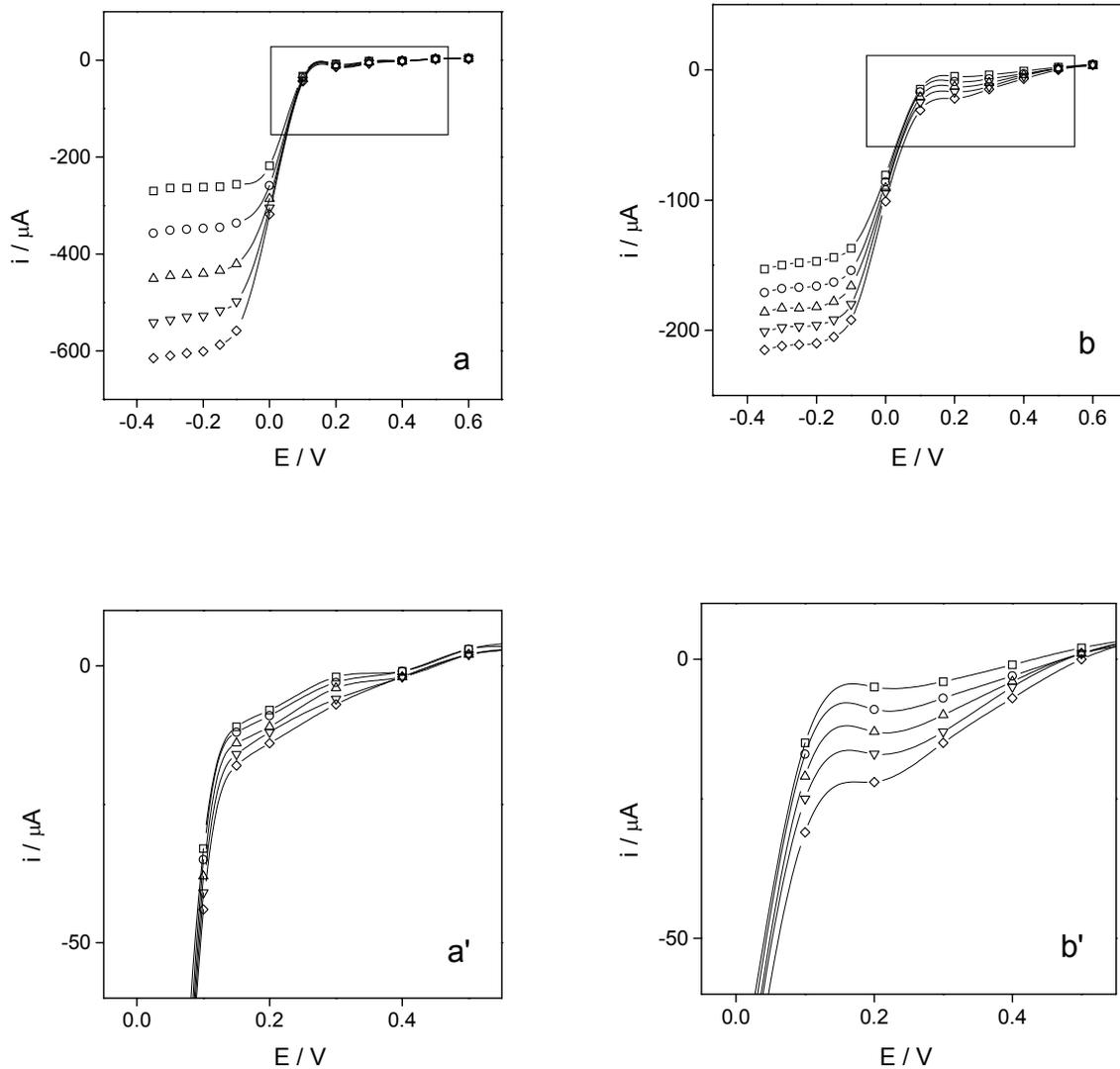


Figura 6.18: Curva potencioestática corriente vs. potencial de un electrodo de Au recubierto con una película de PAP de 116 nm de espesor en una solución de Fe(III) 10 mM, a diferentes frecuencias de rotación (rpm): 150 (\square), 300 (\circ), 600 (\triangle), 1200 (∇), 2400 (\diamond). En H_2SO_4 0.1 M (a) y $HClO_4$ 0.1 M (b).

lo del Capítulo 2, empleando como parámetros de entrada los valores experimentales de i_{kc} , i_e e i_d , y los potenciales formales del PAP y del par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. El resultado obtenido se muestra en la Figura 6.17, notando una aceptable correspondencia entre la curva teórica y la experimental.

b) Pre-onda

En las curvas corriente-potencial de la Figura 6.18 obtenidas en un electrodo recubierto con PAP en contacto con una solución de Fe(III) en HClO_4 0.1 M, a diferentes frecuencias de rotación, puede observarse que existe una pre-onda de reducción aprox. entre +0.1 y +0.3 V. Esto corresponde a la ventana de potenciales donde la reducción de $[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}$ es termodinámicamente posible y el PAP se encuentra en estado oxidado, de modo que no puede participar activamente en la mediación de la reducción de Fe(III) .

La pre-onda de reducción previa al *plateau* alcanza su valor máximo a alrededor de +0.2 V. Esto sólo puede ser asignado a la reducción directa del Fe(III) sobre el electrodo de Au, atravesando la película de PAP.

Una gráfica de Koutecky-Levich (Figura 6.19) muestra que existe una relación lineal entre la inversa de la corriente máxima de la pre-onda (tomada a +0.2 V) y $\Omega^{-1/2}$, con pendientes aproximadamente iguales a la obtenida sobre un electrodo de Au desnudo. De acuerdo con el tratamiento para la permeación presentado en la sección 2.7, la ordenada al origen corresponde a la corriente característica de permeación:

$$i_s = nFAD_{O/F}\kappa C_O^S / L \quad (6.6)$$

Podemos calcular entonces el valor para el producto $\kappa D_{O/F}$ de $1.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, aunque no es posible con los datos disponibles obtener el valor de κ y $D_{O/F}$ por separado. Si de todos modos empleamos un valor de $1.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para el coeficiente de difusión del ión Fe(III) dentro de la película de PAP y $k \cong 30 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ para la constante de velocidad para reacción de Fe(III) , resulta que la longitud

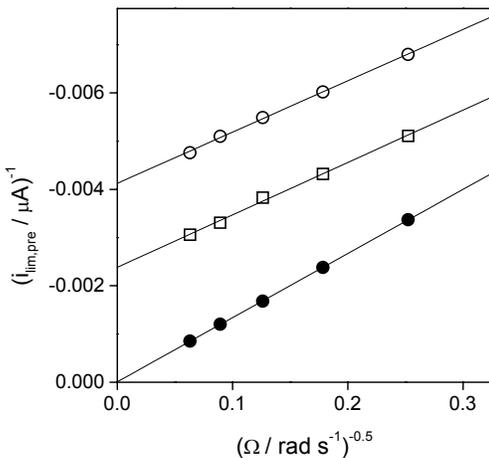


Figura 6.19: Gráfica de Koutecky-Levich de un electrodo recubierto con películas de PAP de 43 nm (□) y 117 nm (○) de espesor en una solución de Fe(III) 10 mM en H_2SO_4 0.1 M. $E = +0.2$ V. Electrodo desnudo (●).

característica de permeación X_L tiene un valor estimado del orden de 1 nm. Esto indica que el Fe(III) podría penetrar en la película una pequeña distancia antes de ser reducido. No obstante, frente a los espesores aquí empleados, del orden de los 100 nm, la aproximación de que la reacción de mediación ocurre en la interfaz polímero-solución no resulta mala.

6.4 Conclusiones

La entrada y salida de protones durante la conmutación redox de poli(*o*-aminofenol) se determinó cualitativamente empleando el electrodo de disco anillo rotatorio en modo amperométrico en el anillo. Durante la conmutación redox del PAP se produce expulsión de protones durante la oxidación e ingreso durante una primera etapa de la reducción. Sin embargo, el proceso de ingreso de protones parece invertirse en los estadios finales de la reducción. El intercambio de protones entre la película y el medio durante las conmutaciones redox es el resultado tanto de reacciones electroquímicas como de los procesos de carga necesarios para mantener la electroneutralidad en la película.

Con el $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ la cinética es tan rápida que la corriente está limitada por difusión del reactivo en solución o por el transporte de cargas en polímero, dependiendo de cuan grande sea el flujo de reactivo. Estos resultados obtenidos pueden ser racionalizados usando el modelo presentado en el Capítulo 2. En cambio, para la reducción del Fe(III) la corriente está limitada cinéticamente. Los resultados indican que la reacción ocurre en la interfaz polímero-solución o en una región cercana a ésta y también pueden ser interpretados en base a los conceptos del Capítulo 2.

6.5 Referencias

1. C. Barbero, *Tesis*, Universidad Nacional de Río Cuarto, 1988.
2. S. Kunitamura, T. Ohsaka, N. Oyama, *Macromolecules* **21** (1988) 894.

3. C. Barbero, J. Zerbino, L. Sereno, D. Posadas, *Electrochim. Acta* **32** (1987) 693.
4. H. Salavagione, *Tesis*, Universidad Nacional de Río Cuarto, 2003.
5. R.I. Tucceri, C. Barbero, J.J. Silber, L. Sereno, D. Posadas, *Electrochim. Acta* **45** (1997) 919.
6. T. Kamura, Y. Ito, T. Yamaguti, K. Takahasi, *Electrochim. Acta* **43** (1998) 723.
7. M. Ortega, *Thin Solid Films* **371** (2000) 2835.
8. C. Menardo, F. Genoud, M. Nechtschein, J.P. Travers, P. Hani en *Electronic Properties of Conjugated Polymers*, ed. H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth., Springer-Verlag: Berlin, 1987, pags. 244-248.
9. C. Barbero, J.J. Silber, L. Sereno, *J. Electroanal. Chem.* **291** (1990) 81.
10. J.F. Rodríguez Nieto, R.I. Tucceri, *J. Electroanal. Chem.* **416** (1996) 1.
11. R.C. Reed, R.M. Wightman, *Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements*, Ed. A.J. Bard, vol. XV, pag. 54, Marcel Dekker, Nueva York, 1984.
12. C. Barbero, J.J. Silber, L. Sereno, *J. Electroanal. Chem.* **263** (1989) 333.
13. C. Barbero, R.I. Tucceri, D. Posadas, J.J. Silber, L. Sereno, *Electrochim. Acta* **40** (1995) 1037.
14. (a) A. Bonfranceschini, A. Pérez Córdoba, S. Keunckarian, S. Zapata, R. Tucceri, *J. Electroanal. Chem.* **477** (1999) 1; (b) R.I. Tucceri, *J. Electroanal. Chem.* **505** (2001) 72.
15. W.J. Albery, M.G. Boutelle, *J. Electroanal. Chem.* **182** (1985) 99.

Electrodos recubiertos con películas de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$:

Efecto del pH y el estado de oxidación sobre el volumen de las películas

En este capítulo estudiaremos la respuesta electroquímica de los recubrimientos delgados del metalopolímero $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$. Analizaremos las diferentes morfologías y los cambios de volumen que ocurren en las películas por efecto del pH y de la oxidación.

7.1 Características voltamétricas de los electrodos recubiertos con películas de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$

7.1.1 Voltametrías cíclicas en condiciones de difusión acotada y difusión semiinfinita

El comportamiento voltamétrico de una película de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$ depositada por *spin coating* sobre carbono vítreo fue estudiado variando las velocidades de barrido ν entre 1 a 250 mV s^{-1} , en soluciones de $\text{KCl} + \text{HCl}$ de diferente pH y fuerza iónica 1 M.

Los voltagramas cíclicos obtenidos muestran diferentes características según la velocidad de barrido empleada. A bajas velocidades de barrido (Figura 7.1a), tanto el potencial como la corriente del pico resultan independientes del pH de la solución, los picos anódicos y catódicos son simétricos, la corriente de pico es directamente proporcional a ν y el ancho de pico medio $\Delta E_{1/2}$ es cercano a 91 mV. Estas características voltamétricas son las que se esperan para un par redox reversible confinado en una celda delgada (difusión acotada). En estas condiciones, los sitios redox son completamente reducidos y oxidados en cada ciclo, y el área bajo la curva i - E puede ser asociado al contenido de sitios electroactivos. Experimentalmente se encontró que esas características voltamétricas se cumplen

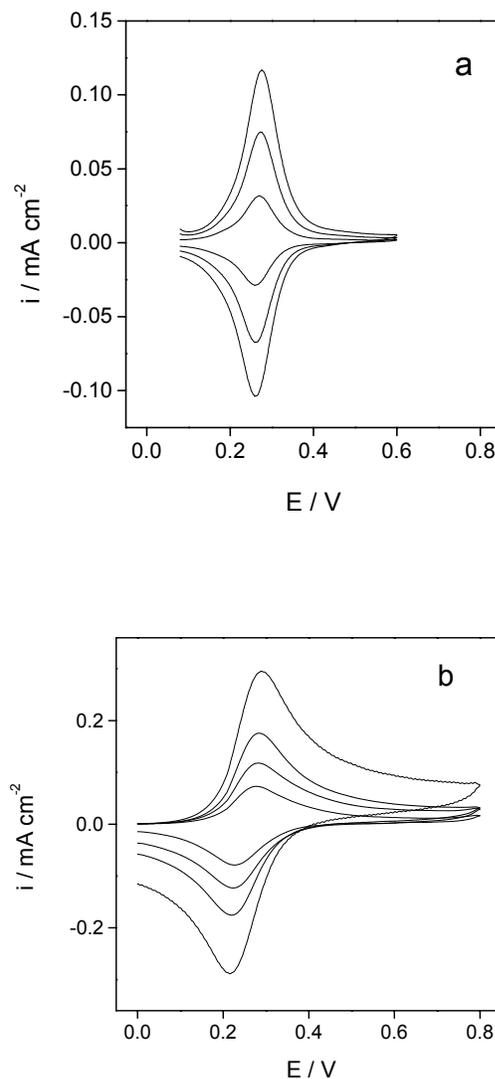


Figura 7.1: Voltagramas cíclicos de una película de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$: (a) a baja velocidad de barrido: $\nu = 2, 4$ y 6 mV s^{-1} ; (b) a altas velocidades de barrido: $\nu = 50, 100, 200$ y 500 mV s^{-1} .

aproximadamente si $\nu \leq 10\text{-}50$ mV/s, dependiendo del espesor.

A velocidades de barrido altas ($\nu > 50$ mV/s), en cambio, los voltogramas cíclicos muestran las características esperadas para un par redox reversible en condiciones de difusión semiinfinita (Figura 7.1b): la corriente de pico es directamente proporcional a $\nu^{1/2}$ y los potenciales de pico anódico y catódico son aproximadamente independientes de la velocidad de barrido, con una diferencia entre picos ΔE_p cercana a 59 mV, el valor esperado para un par redox reversible.¹

7.1.2 Evaluación del transporte de carga

En las condiciones presentadas en la Figura 7.1b, la corriente de pico es directamente proporcional a $\nu^{1/2}$, respondiendo a la ecuación de Randles-Sevcik:

$$i_p = 0.4463 \cdot nF \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} AD_{ap}^{1/2} C_T \nu^{1/2} \quad (7.1)$$

Por lo tanto, el producto $D_{ap}^{1/2} C_T$ puede evaluarse a partir de un gráfico de corriente de pico versus $\nu^{1/2}$ obtenidos a partir de una serie de voltogramas cíclicos a diferente velocidad barrido, tal como se muestra en el gráfico de la Figura 7.2a para soluciones de diferente pH. Los valores obtenidos para el producto $D_{ap}^{1/2} C_T$ mediante la ecuación de Randles-Sevcik coinciden dentro del error experimental con los obtenidos por las técnicas de salto potenciostático y por impedancia electroquímica.² Vale recordar que la conducción en los polímeros redox ocurre por saltos electrónicos entre grupos redox adyacentes, donde el transporte electrónico está gobernado por los gradientes de concentración de las especies oxidadas y reducidas ocasionados por el ajuste del potencial de electrodo.

El producto $D_{ap}^{1/2} C_T$ decrece con el pH de la forma que se muestra en la Figura 7.2b. A medida que el pH de la solución disminuye, deben aumentar D_{ap} o C_T , o ambos.

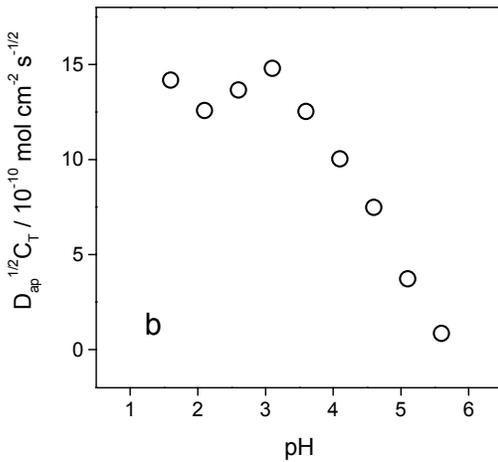
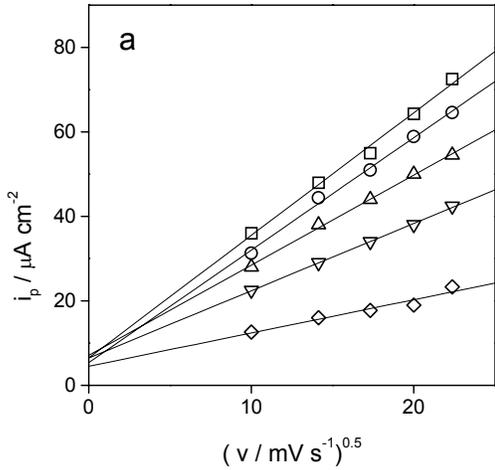


Figura 7.2: (a) corriente de pico catódico vs. $\nu^{1/2}$; (b) variación con el pH del producto $D_{ap}^{1/2} C_T$, obtenido a partir de la pendiente del gráfico anterior.

7.1.3 Evaluación del potencial Donnan

El potencial de Donnan, $\Delta\phi_D$, puede ser evaluado a partir de voltametrías cíclicas.³ Para el $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$, la reducción de Os(III) involucra el ingreso de cationes o la expulsión de aniones para mantener la electroneutralidad. En ambos casos, existe un trabajo eléctrico W asociado a ese movimiento iónico desde o hacia una estructura con el potencial generado por las cargas fijas en la estructura cargas:

$$W = nF\Delta\phi_D \quad (7.2)$$

Como consecuencia, el potencial formal aparente $E^{\circ\prime}_{\text{ap}}$ de un par rédox contenido en una película puede considerarse como el potencial formal $E^{\circ\prime}$ del par en solución más el potencial de Donnan generado por las cargas fijas en la estructura:

$$E^{\circ\prime}_{\text{ap}} = E^{\circ\prime} + \Delta\phi_D \quad (7.3)$$

En la Figura 7.3 se muestra la variación de $E^{\circ\prime}_{\text{ap}}$ en función del logaritmo de la concentración de electrolito para electrodos recubiertos con una película de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$. Aun en condiciones de alta fuerza iónica $E^{\circ\prime}_{\text{ap}}$ no alcanza un valor constante que se correspondería con $\Delta\phi_D = 0$, de modo que la película sigue siendo permselectiva. Esto podría deberse a la diferencia entre la energía de hidratación de los iones en la película y en la solución.

El proceso de conmutación rédox evidenciado en las voltametrías cíclicas afecta además las propiedades mecánicas de las películas, lo cual se manifiesta, por ejemplo, en el cambio de volumen de las películas. La estructura superficial y el espesor de las películas poliméricas determinan en parte el comportamiento cinético de los electrodos recubiertos con ellas y es una parte importante de su caracterización. En las próximas secciones intentaremos analizar la conexión entre estos fenómenos.

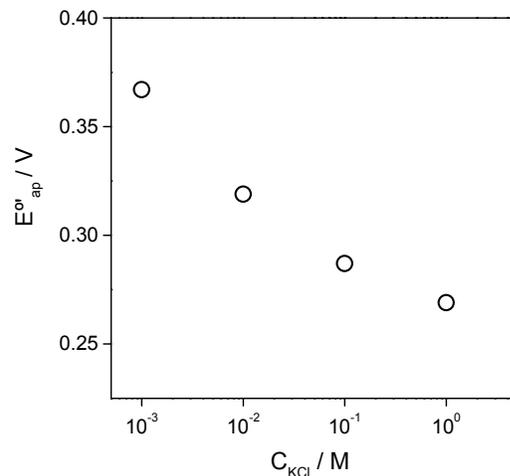


Figura 7.3: Variación del potencial formal aparente con la fuerza iónica de la solución a pH 7.

7.2 Efecto del pH y del estado de oxidación sobre el volumen de películas de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$

Los polímeros electroactivos tales como el $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$ son polielectrolitos⁴ y como tales pueden experimentar cambios de volumen en respuesta a perturbaciones en las condiciones tales como la temperatura, el solvente, el campo eléctrico y el pH, así como la concentración y tipo de electrolito de la solución externa, además del estado de oxidación del polímero. El volumen de equilibrio del polímero queda determinado principalmente por el balance entre la presión osmótica y la fuerza elástica retráctil de la red polimérica.

El cambio de volumen de los polímeros electroactivos es importante no sólo por el interés intrínseco del comportamiento del polímero como polielectrolito sino también porque afecta el transporte de carga.⁵ En el aspecto tecnológico, sus potenciales aplicaciones en actuadores mecánicos despiertan gran interés.

Los cambios de volumen del polímero ocurridos al ponerlo en contacto con diferentes electrolitos o durante su conmutación redox han sido investigados por diferentes métodos. Brown y col.⁶ investigaron la morfología de películas de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$ por microscopía de efecto túnel. También estudiaron sus cambios cuando se pone en contacto con una solución de H_2SO_4 0.2 M y luego de ciclado electroquímico. Larsson⁷ estudió, empleando elipsometría, los cambios de espesor de películas del polímero cuando es puesto en contacto con una solución de electrolito a pH neutro, encontrando que la magnitud del *swelling* depende del espesor de la película. Los cambios de masa del polímero reducido en contacto con ácido perclórico y *p*-toluensulfónico de diferente concentración fueron estudiados empleando la microbalanza de cristal de cuarzo.⁸ En el caso de las soluciones de ácido perclórico los autores concluyeron que los cambios de masa pueden ser relacionados con el pH de la solución y pudieron encontrar el valor de *pK* del polímero en las diferentes soluciones. Los valores de *pK* encontrados están muy cerca de los que corresponden a la poli(4-vinilpiridina).

Diferentes estructuras de $\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}^{1+/2+}$, asociadas con distinto contenido de solvente y características

de transporte de carga, en ácido perclórico y *p*-toluenesulfónico han sido propuestas para explicar los lentos cambios estructurales que tienen lugar cuando se transfieren películas de una solución a otra.⁹ Estos hechos sugieren cambios en el volumen de las películas cuando se cambia la naturaleza del medio externo. Más aun, estudios de reflexión de neutrones,¹⁰ indican que el volumen de las películas formadas con este polímero depende del pH externo, la naturaleza del contraión y el estado de oxidación del polímero.

Molina y col. midieron *in situ* los cambios de volumen de polímeros conductores empleando microscopía óptica con captura y análisis de imagen.¹¹

En este trabajo, estudiaremos los cambios de volumen producidos en recubrimientos de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]^{1+/2+}$ por efecto del pH del medio y del potencial de electrodo, empleando microscopía de fuerza atómica y microscopía óptica.

7.2.1 Morfología de los depósitos poliméricos vista por microscopía de fuerza atómica

Puede verse en la literatura que se ha hecho uso de una variedad de técnicas para determinar espesores, con diferentes grados de precisión y complejidad: estimación a partir de la densidad de polímero seco,¹² perfilometría, elipsometría,¹³ reflexión de neutrones.¹⁰ La utilidad de la microscopía de fuerza atómica (AFM) para estudiar cambios morfológicos de polímeros electroactivos ha sido probada, tanto en mediciones *in situ*¹⁴ como *ex situ*.¹⁵ En este trabajo, empleamos la microscopía de fuerza atómica *ex situ* para estimar los espesores de las películas. En los casos en que resulta posible conseguir un escalón bien definido entre la película y un sustrato liso, pueden hacerse determinaciones precisas de espesores por AFM a través de medición de la altura del escalón.¹⁶ El sustrato elegido fue silicio monocristalino, que aporta una superficie plana a nivel atómico.

Un segundo objetivo que perseguimos es determinar el efecto del pH sobre el volumen de las películas. La poli(4-vinilpiridina), al ser una base débil y protonarse en medio ácido, puede hincharse debido a la incorporación de sol-

vente y la repulsión electrostática entre los sitios cargados. Mediante la técnica de AFM resulta posible la observación de los efectos del pH sobre la morfología del polímero.

7.2.2 Drop coating vs. spin coating

En la Figura 7.4 se muestran las imágenes AFM de dos películas de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$ depositadas por *drop coating* (Figura 7.4a) y *spin coating* (Figura 7.4b) sobre Si monocristalino. Parte de la película fue removida mecánicamente y puede verse el sustrato de Si en la región derecha

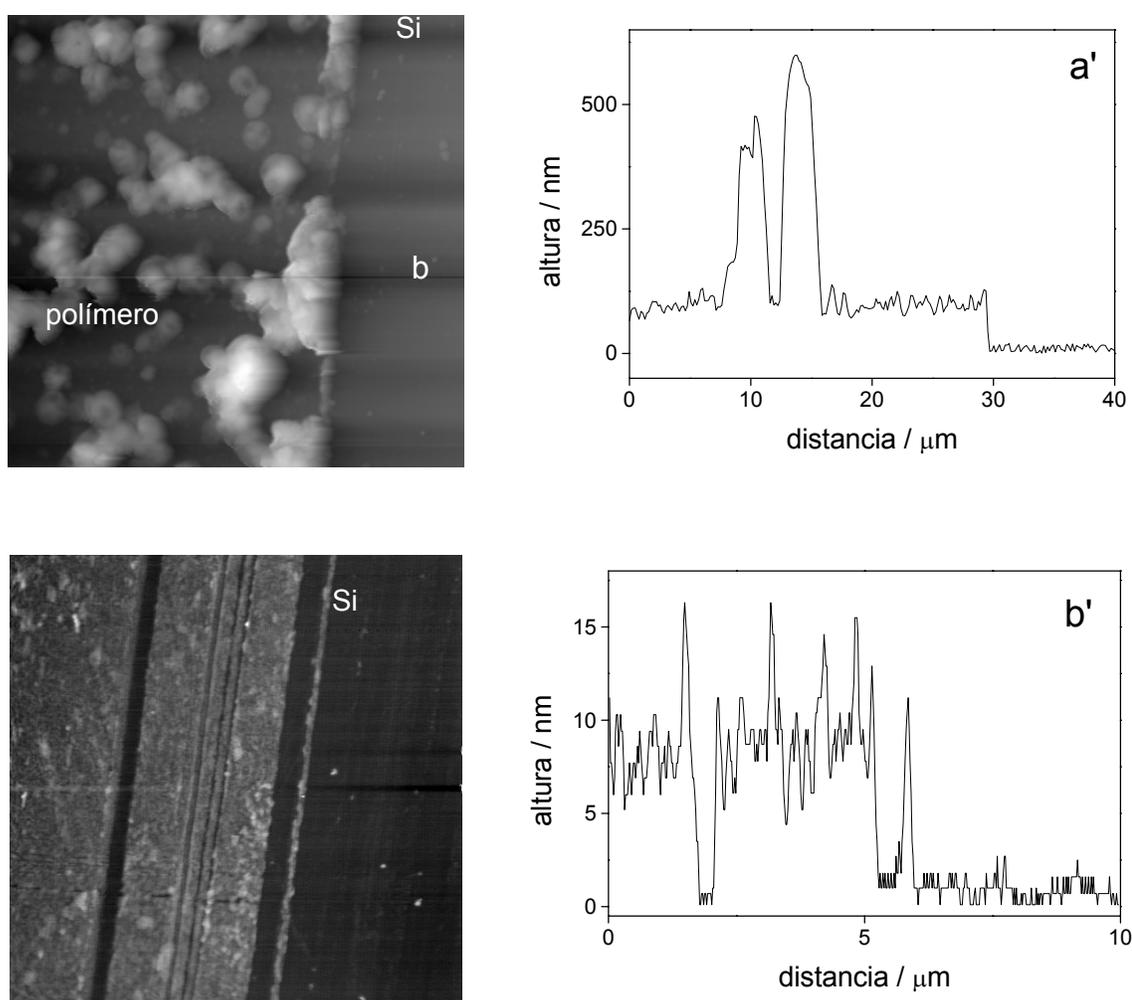


Figura 7.4: Imágenes AFM, junto con el perfil de una línea de barrido, de depósitos de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$ sobre Si monocristalino: (a) por *drop coating* ($40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$, $\Delta z = 1750\ \text{nm}$); (b) por *spin coating* ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, $\Delta z = 42\ \text{nm}$). Parte de la película fue removida mecánicamente dejando expuesto al Si base que se observa en la zona derecha de las imágenes.

de la imagen.

Según pudo comprobarse al observar diferentes recubrimientos obtenidos por *drop coating*, éstos presentan características poco uniformes y reproducibles. Al hacer el depósito de una gota sobre un sustrato plano, el depósito que resulta de la evaporación del solvente puede presentar diferentes morfologías: zonas con depósitos globulares y otras con un aspecto de película más homogénea aunque con un espesor muy variable. Estas características distintas pueden ser observadas aún dentro de una película procedente de la evaporación de una misma gota.

El depósito *drop coating* que se muestra en la Figura 7.4a presenta una estructura bastante compleja, con agregados de tamaño variable, con una dimensión lateral de 1-15 μm y hasta 1 μm en altura, dispuestos desordenadamente sobre una película más delgada y homogénea de unos 100 nm, evidenciado en el perfil de una línea de barrido mostrado en la Figura 7.4a'.

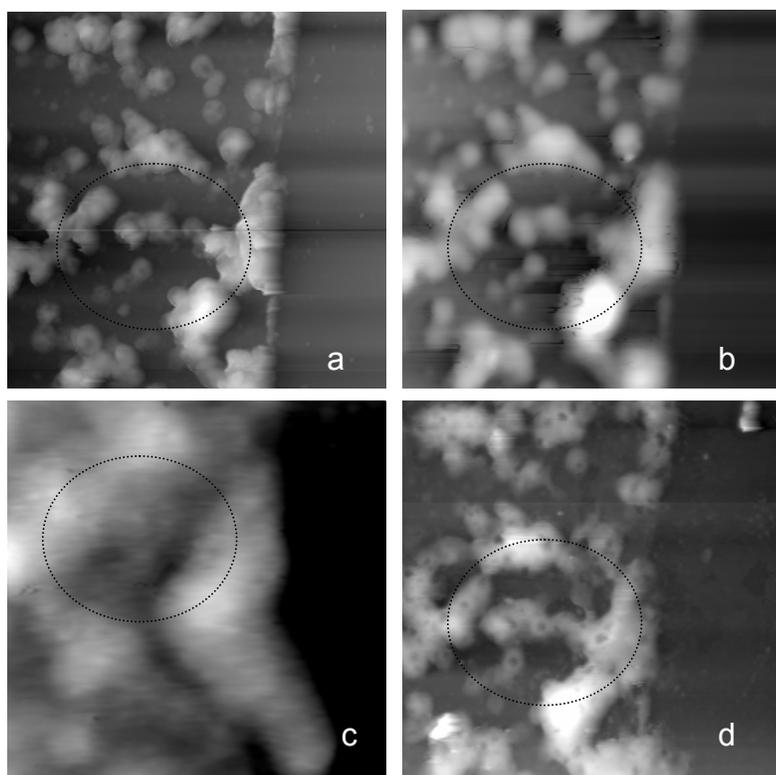


Figura 7.5: Imágenes AFM ($40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$, $\Delta z = 1-2 \mu\text{m}$) de una película de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$ sobre Si monocristalino en diferentes condiciones: (a) seca; (b) luego de sumergida en solución de pH 4 y (c) pH 0; (d) luego de secado en estufa (5 minutos a 90°C).

En contraste, los recubrimientos formados por *spin coating* sobre Si monocristalino, tales como el que se muestra en la Figura 7.4b, son más delgados y homogéneos que los obtenidos por *drop coating*. En las películas formadas por *spin coating*, el electrodo es sometido a una fuerte rotación, la fuerza centrífuga provoca la eliminación de la mayor parte de la solución. De este modo pueden obtenerse películas más reproducibles y homogéneas en espesor, el cual puede ser variado controlando la concentración de la solución polimérica de partida y la velocidad de rotación del electrodo, partiendo desde unos pocos nanómetros (como se muestra en la película muy delgada de la Figura 7.4b) hasta varios micrones.

7.2.3 Efecto del pH sobre el volumen de las películas

En la Figura 7.5a se reproduce con fines comparativos la imagen AFM de una película preparada por *drop coating* sobre Si. Luego de sumergir la película durante diez minutos en solución de pH 4, puede verse en la imagen AFM de la Figura 7.5b que algunos detalles topográficos se pierden. El mismo tiempo de inmersión en solución de pH 0 produce una imagen aun más difusa (Figura 7.5c). Al secar la muestra en estufa, la película recupera en líneas generales su estructura original, aunque puede observarse la aparición de defectos, semejantes a pequeños cráteres (Figura 7.5d).

El efecto del pH sobre las películas puede visualizarse mejor en imágenes tridimensionales, tal como se muestra en la Figura 7.6. Las escalas para ambas imágenes son idénticas, por lo que resulta evidente que el recubrimiento ocupa un volumen mayor después de la inmersión en la solución ácida. Esto puede interpretarse como producto de una absorción considerable de electrolito que conduce a la formación de una estructura blanda tipo gel. Sin embargo, la cuantificación del aumento de volumen del polímero resulta complicado en estos recubrimientos tan desparejos.

Un tratamiento más cuantitativo del efecto del pH en el volumen del polímero puede hacerse con películas de espesor homogéneo, tales como la mostrada en la Figura 7.7. Las películas fueron sumergidas en soluciones de KCl de

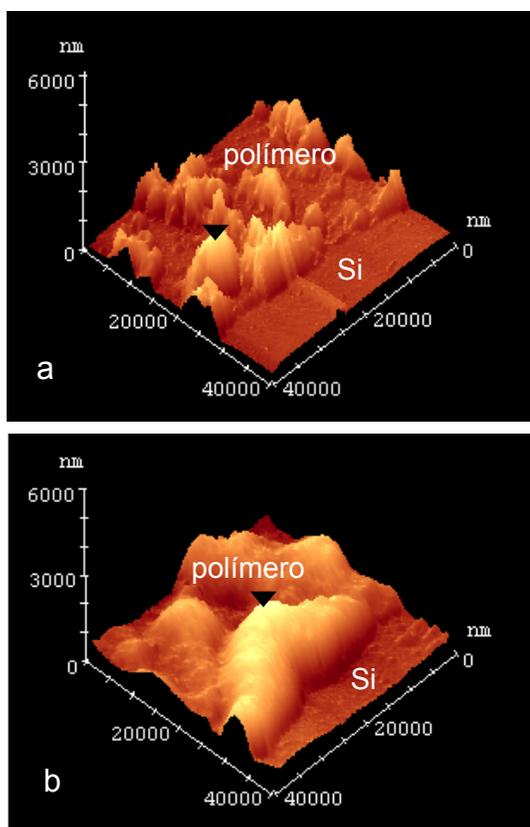


Figura 7.6: Imágenes AFM de películas depositadas sobre Si monocristalino ($20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$, $\Delta z = 4 \mu\text{m}$): (a) pH 7; (b) pH 4. Los triángulos negros son puntos de referencia.

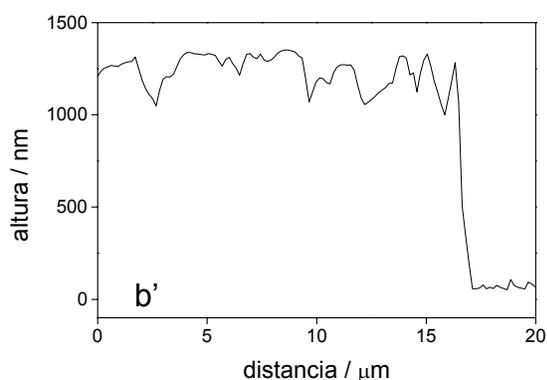
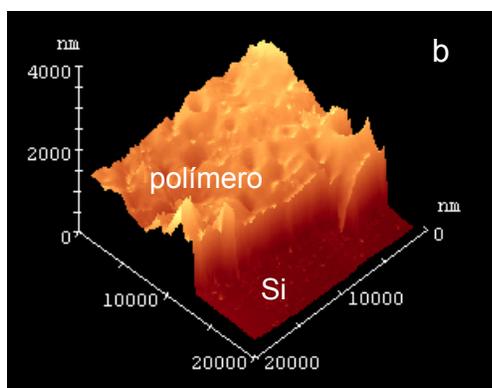
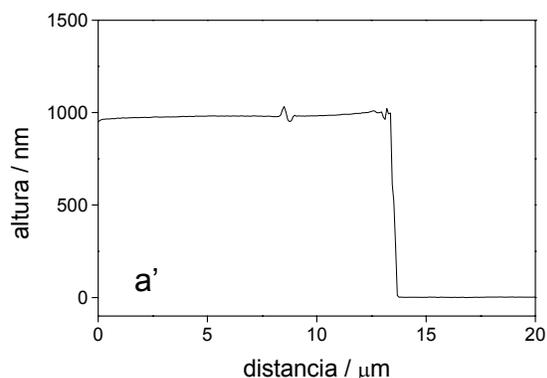
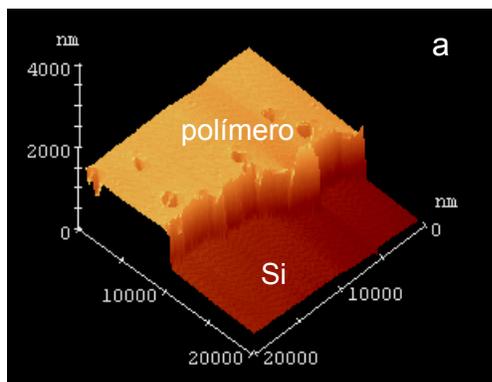


Figura 7.7: Imágenes AFM de películas depositadas sobre Si monocristalino ($20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$, $\Delta z = 4\ \mu\text{m}$): (a) pH 7; (b) pH 4.

fuerza iónica 1 M, ajustando el pH con HCl o KOH. Se determinó el espesor medio como el promedio de 100 líneas de barrido luego de la inmersión de las películas en las diferentes soluciones.

7.2.4 El equilibrio osmótico

Muchas de las propiedades de los polímeros electroactivos pueden ser explicadas mediante los modelos termodinámicos desarrollados para polielectrolitos: la dependencia de la respuesta voltamétrica con el medio externo,¹⁷ la salida de protones¹⁸ y el ingreso de iones¹⁹ durante la oxidación de estos polímeros y los cambios de volumen de las películas.²⁰ Aquí basaremos nuestra discusión en un

modelo²¹ que toma en cuenta todos estos hechos y se fundamenta en el tratamiento de la fisicoquímica de los polielectrolitos.

El cambio de energía libre ocurrido al poner en contacto un polielectrolito con una solución tiene cuatro contribuciones: la mezcla del polímero con el solvente, la deformación elástica del polímero debida al cambio de volumen, la unión específicas de especies químicas al polímero (tal como el ión hidrógeno en el equilibrio ácido/base) y la entrada o salida de iones en el polímero para mantener la electroneutralidad. Es decir:

$$\Delta G = \Delta_{\text{mix}}G + \Delta_{\text{def}}G + \Delta_{\text{ads}}G + \Delta_{\text{ion}}G \quad (7.4)$$

donde $\Delta_{\text{mix}}G$ es la contribución debida al mezclado del polímero y el solvente, $\Delta_{\text{def}}G$ a la deformación de las cadenas a un estado de diferente elongación, $\Delta_{\text{ads}}G$ a la formación de enlaces específicos y $\Delta_{\text{ion}}G$ a la distribución no uniforme de contraiones móviles entre el gel y la solución.

Según la teoría Flory–Huggins,²² $\Delta_{\text{mix}}G$ está dado por:

$$\Delta_{\text{mix}}G = NkT[(1-\phi)\ln(1-\phi) + \phi\ln\phi] + N\chi\phi(1-\phi) \quad (7.5)$$

donde ϕ es la fracción de volumen de polielectrolito considerado como una red de N sitios, cada uno de los cuales puede estar ocupado por un monómero o por una molécula de solvente. El parámetro de interacción χ toma en cuenta la interacción entre las unidades monoméricas en la red y el solvente en ausencia de electrolito en la solución externa. El cálculo de $\Delta_{\text{mix}}G$ es conceptualmente el mismo que para soluciones regulares.²³

La contribución debida a la deformación elástica es de naturaleza puramente entrópica y puede expresarse como:

$$\Delta_{\text{def}}G = -T\Delta_{\text{def}}S = \gamma MkT \left[\ln\phi + 3\left(\phi^{-2/9} - 1\right) \right] \quad (7.6)$$

donde γ es un parámetro de elasticidad y M es el número total de unidades monoméricas.

La contribución por enlace $\Delta_{\text{ads}}G$ puede ser escrita en términos de una isoterma de Langmuir como:

$$\Delta_{\text{ads}}G = kTB \ln(1-x) + kTBf \left[\ln \frac{Kf}{(1-f)} \right] \quad (7.7)$$

donde B es el número total de sitios de enlace, f la fracción de sitios enlazados y K la constante de equilibrio para la reacción de enlace.

La contribución iónica es consecuencia de la diferencia de concentración de contraiones entre el gel y la solución provocada por la condición de electroneutralidad. Esto involucra una cierta cantidad de energía libre, que de acuerdo con Hill puede expresarse como:

$$\Delta_{\text{ion}}G = -\frac{z^2 M \alpha^2 \phi^2}{4V_{\text{sv}} I} \quad (7.8)$$

donde V_{sv} es el volumen molar del solvente, α es la fracción de sitios cargados, z es la carga de los iones ligados al polielectrolito e I la fuerza iónica.

Sustituyendo las expresiones anteriores en la ecuación 7.4 y aplicando la condición de equilibrio osmótico (igualdad de potenciales químicos del solvente en el polímero y en la solución) puede llegarse a:²⁴

$$\ln(1-\phi) + \phi + \chi_{\text{ef}} \phi^2 + \gamma \phi \left(1 - \frac{2}{3} \phi^{-2/9} \right) = 0 \quad (7.9)$$

donde χ_{ef} es el parámetro de interacción efectiva, que incluye el efecto de la fuerza iónica en la interacción entre los sitios:

$$\chi_{\text{ef}} = \chi - \frac{z^2 \alpha^2}{4V_{\text{sv}} I} \quad (7.10)$$

Conocidos los parámetros de interacción χ y de elasticidad γ , la ecuación 7.10 permite calcular los cambios de volumen en las películas de polímeros electroactivos por efecto de cambios internos en el polímero, tales como el estado de oxidación y contenido de cargas, y en la solución externa, como pH y fuerza iónica.

Para el polímero reducido, si bien hay un fondo de cargas positivas provistas por los complejos de Os(II), a medida que el pH de la solución externa decrece, más anillos de piridina se protonan, aumentando la repulsión entre ellos, por lo cual tienden a separarse unos de otros e incrementar el volumen del polímero. La ecuación 7.10 muestra que un aumento de la carga en el polímero hace que el parámetro de interacción efectiva χ_{ef} se vuelva negativo. No obstante, un aumento de la fuerza iónica hace decrecer este efecto. Usualmente, para soluciones de fuerza iónica de alrededor de 1 M, toda la carga del polímero es apantallada efectivamente por los iones del electrolito soporte.

Sin embargo, la ecuación 7.10 no resulta fácil de manejar debido a la complicada relación entre α y ϕ , además de involucrar parámetros no conocidos: γ , χ y la constante de acidez. Dado que este enfoque requiere de demasiados parámetros de ajustes, introduciremos un modelo más simple (que no toma en cuenta explícitamente el efecto de la fuerza iónica en la deformación del polímero) para tratar la dependencia del aumento de volumen inducido por un aumento del contenido de cargas en una película polimérica.²⁵

7.2.5 Un modelo más simple para el tratamiento del *swelling*

Para interpretar los resultados de la variación del volumen de las películas por efecto del pH, supondremos que los volúmenes parciales molares de las diferentes partes que constituyen el polímero son independientes del grado de protonación. Definimos entonces el volumen parcial molar del complejo de Os(II) en el polímero como $V_{\text{Os(II)}}$,

el volumen parcial molar de los grupos piridilo no protonados como V_{Py} y el volumen molar de los grupos piridilo protonados como V_{PyH^+} (cloruro de piridonio). Luego, para cualquier grado de protonación, el volumen total del polímero puede ser escrito como:

$$V = nV_{Os(II)} + n(x-1)(1-\alpha)V_{Py} + n(x-1)\alpha V_{PyH^+} \quad (7.11)$$

donde n es el número de moles de complejos de Os, α el grado de protonación, x la relación de grupos piridilo a complejos de Os, 10 en este caso. Luego, puede llegarse a la siguiente expresión para la relación volumen de la película respecto del volumen de la película de polímero no protonado V/V_0 :

$$\frac{V}{V_0} = 1 + (x-1)\alpha C_{T0} (V_{PyH^+} - V_{Py}) \quad (7.12)$$

donde $C_{T0} = 0.7$ M es la concentración molar de sitios de Os en la película seca.²⁶ Asumiendo que la constante de acidez K es independiente de α , lo que es equivalente a asumir una isoterma de Langmuir para el equilibrio de enlace ácido-base:

$$\alpha = \frac{a_{H^+}}{K + a_{H^+}} \quad (7.13)$$

es posible ajustar los valores experimentales V/V_0 (o, lo que es lo mismo, la relación de espesores L/L_0) como función del pH, obteniendo el valor de la constante aparente²⁷ K y la diferencia $V_{PyH^+} - V_{Py}$ como parámetros de ajuste de la curva sigmoidea (línea llena en la Figura 7.8).

Como parámetros de ajuste resultan los valores del centro de sigmoidea (relacionado con el pK) de 3.36 y $V_{PyH^+} - V_{Py} = 100 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (el volumen molar²⁸ del ion Cl^- es $18.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

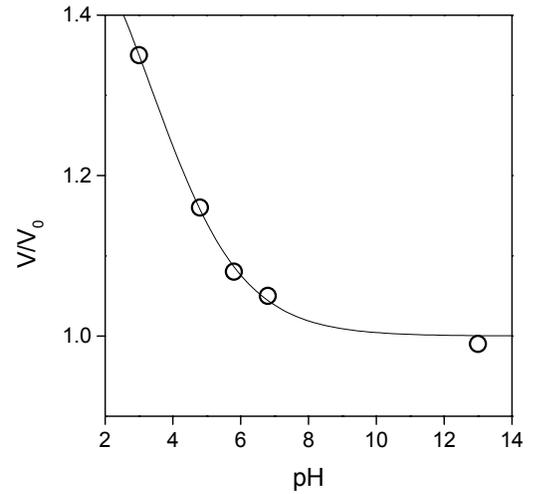


Figura 7.8: Gráfico de la relación volumen de la película seca a volumen de la película sumergida vs. pH. La curva corresponde a un ajuste a una sigmoidea con $pK = 3.36$ y d/d_0 máximo de 1.62.

El valor obtenido de pK cercano a 3.4 es del orden de los que han sido previamente informados para el $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$: 2.5 en ácido perclórico²⁶ y entre 2.84 y 3.02 en ácido *p*-toluensulfónico.²⁶ Estos valores están muy cerca del que corresponde al PVP puro,²⁹ cercano a 3.30 y entre 2.5 y 4.36 para el PVP anclado en una membrana,³⁰ dependiendo de la naturaleza del electrolito y de la fuerza iónica de la solución externa.

Puede resultar interesante notar que resulta posible ahora obtener por iteración de la ecuación 7.10 los valores de χ y γ , utilizando los valores de α obtenido a partir de la ecuación 7.13 con un valor de constante de acidez de $4.0 \cdot 10^{-4}$. El valor obtenido de $\chi = 0.498 \pm 0.013$ resulta similar al informado para otros polímeros.

7.2.6 Efecto del electrolito en el *swelling* de depósitos de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$

Al hacer el depósito de una gota sobre un sustrato plano, el depósito que resulta de la evaporación del solvente puede presentar depósitos globulares. La Figura 7.9 muestra una serie de imágenes AFM tomadas para un mismo glóbulo de polímero aplicado sobre carbono vítreo, el cual tiene un diámetro de unos $20 \mu\text{m}$ y unas décimas de μm de altura. Se analizó la influencia del pH de la solución externa sobre el volumen de este glóbulo de polímero al sumergirlo en soluciones de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ de fuerza iónica 0.1 M y pH variable.

El volumen del depósito fue determinado en forma aproximada considerando que se trata de un casquete esférico, de altura máxima h y el radio aparente a :

$$V = \frac{\pi}{6} h(3a^2 + h^2) \quad (7.14)$$

La Figura 7.10 muestra la dependencia del volumen del glóbulo de polímero con el pH de la solución externa. Estos resultados pueden ser ajustados con la ecuación 7.12, obteniéndose un valor de pK de 1.83 y de $V_{\text{PyH}^+} - V_{\text{Py}}$ de $213 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Este valor de pK es menor que los infor-

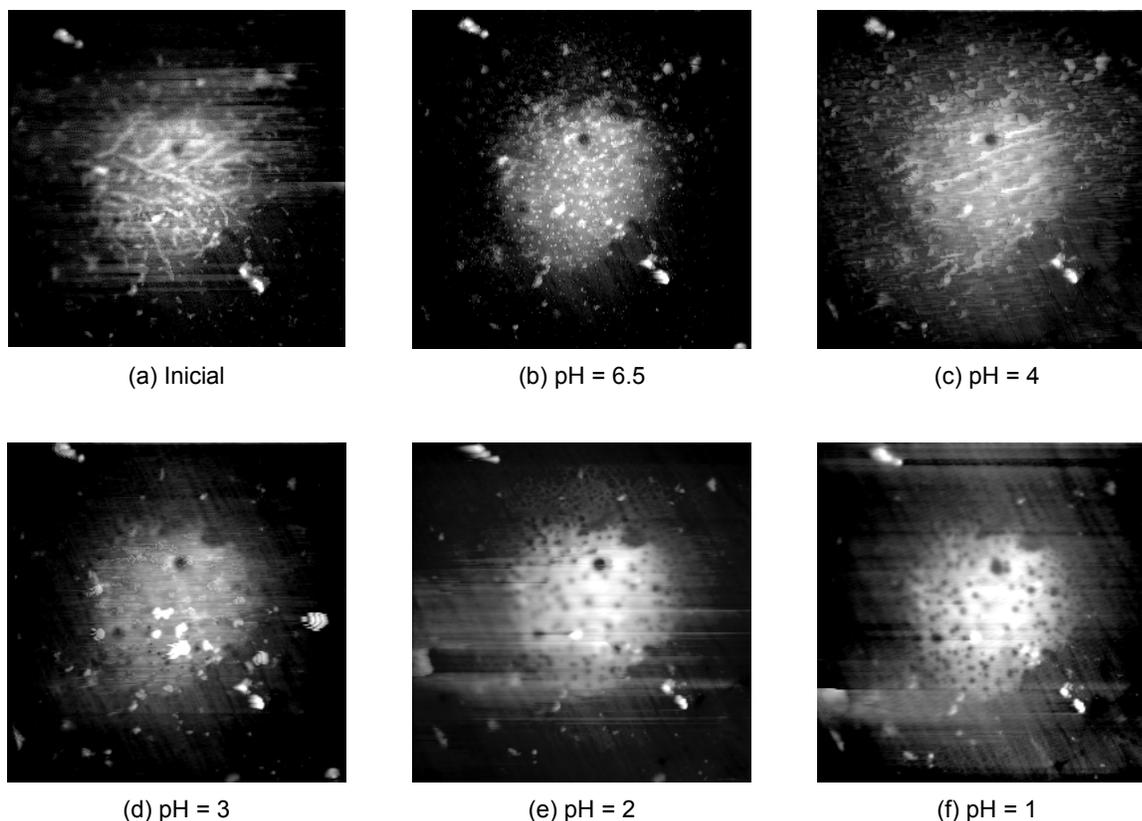


Figura 7.9: Imágenes AFM ($30 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$, $\Delta z \approx 0.5 \mu\text{m}$) de un depósito de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$ después de ser sumergidos en soluciones de diferente pH.

mados previamente para el $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$ (entre 2.5 y 3.0, como se mencionó en la sección anterior).

El aumento de volumen obtenido en las medidas en HCl es mucho mayor que los obtenidos en $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Los mismos efectos fueron observados cuando se titulan membranas de PVP, éstas se hinchan más en soluciones de HCl que en H_2SO_4 . No obstante, las diferencias de volumen molar de los iones no explican el comportamiento encontrado: el volumen molar del ión HSO_4^- ($26.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), especie predominante a los pH más bajos, es mayor que el volumen molar del ión Cl^- ($18.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).³¹ Sin embargo, se reconoce³⁰ que el ión sulfato es más efectivo que el cloruro para apantallar la carga del polielectrolito y ésta puede ser la causa para la diferencia encontrada entre ambos conjuntos de medidas.

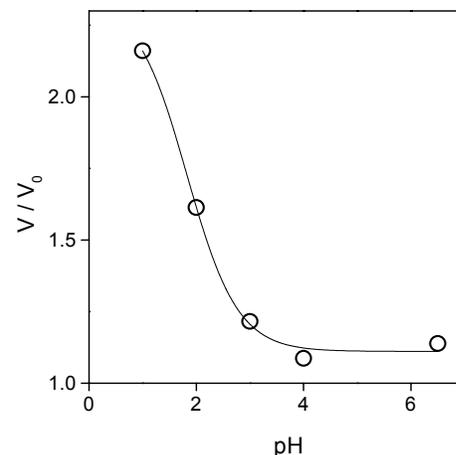


Figura 7.10: Aumento relativo del volumen de un glóbulo de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$ con el pH de la solución externa de $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ fuerza iónica 1 M. (○) Resultados experimentales; (—) ajuste de los resultados según la ecuación 7.12.

7.2.7 Efecto del pH en el transporte de carga

La variación con el pH del producto $D_{ap}^{1/2}C_T$ (Figura 7.2b) puede deberse a que crecen el coeficiente de difusión o la concentración de sitios rédox, o ambos, al disminuir el pH. En primer lugar, al aumentar el espesor de la película debe esperarse que la concentración de sitios rédox disminuya, pues una misma cantidad de sitios rédox queda distribuida en un volumen mayor. El aumento en el producto $D_{ap}^{1/2}C_T$ debe ser atribuido entonces a un crecimiento en el coeficiente de difusión.

De hecho, al conocer el efecto del pH sobre el volumen de las películas a través de la variación de V/V_0 dada por la Ecuación 7.12, podemos calcular el valor de la concentración total de sitios rédox como

$$C_T = C_{T0} \frac{V_0}{V} \quad (7.15)$$

donde C_{T0} es la concentración de sitios rédox en la película seca. Luego, combinando este resultado con el valor de $D_{ap}^{1/2}C_T$ obtenido de las rectas de Randles-Sevčik, es posible graficar la variación del coeficiente de difusión aparente con el pH tal como se muestra en la Figura 7.11.

Según el modelo desarrollado por Mathias y Haas,³² la expresión del coeficiente de difusión aparente D_{ap} para materiales que conducen por salto electrónico con movimiento iónico acoplado toma la forma:

$$D_{ap} = t_e D_i + t_i D_e \quad (7.16)$$

donde D_e y D_i son los coeficientes de difusión de los electrones y los iones, y t_e y t_i los números de transporte electrónico e iónico respectivamente. El aumento de D_{ap} tiene origen en una mayor movilidad electrónica y/o iónica. Medidas realizadas por Ju y col.³³ indican que en estas condiciones el coeficiente de difusión está determinado por el movimiento de los contraiones. En este sentido, las imágenes AFM sugieren la formación de una película me-

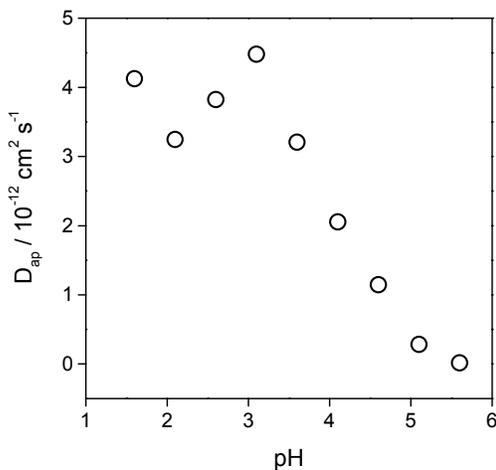


Figura 7.11: Variación del coeficiente de difusión aparente con el pH.

nos compacta, donde los iones y centros rédox pueden moverse con mayor facilidad, a medida que disminuye el pH (Figura 7.7).

7.2.8 Efecto del potencial aplicado sobre el volumen de las películas poliméricas

Para estudiar la dependencia del volumen del polímero con su estado de oxidación, el polímero fue depositado en una barra de grafito tal como se describe en la sección experimental. El potencial fue incrementado por saltos de 0.1 V en el rango de potenciales entre -0.1 V y +0.7 V. Se capturaron las imágenes después de un tiempo de espera de 10 minutos a cada potencial. Se midió el área proyectada por el electrodo recubierto y la variación del área en función del potencial aplicado se muestra en la Figura 7.12.

A partir del área proyectada por el electrodo, es posible conocer el volumen del recubrimiento polimérico, asumiendo que su espesor varía de manera homogénea en todo el electrodo modificado. De este modo, puede obtenerse el gráfico que se muestra en la Figura 7.13, donde se muestra la variación de volumen V , relativa al volumen inicial V_0 , en función del potencial aplicado. Con fines comparativos, integramos el área de la corriente anódica del voltograma cíclico a 1 mV s^{-1} para calcular la fracción de polímero oxidada θ a cada potencial.

A medida que el polímero es progresivamente oxidado se observa un incremento gradual de su volumen. Este hecho puede ser explicado considerando que la carga del Os cambia de +2 a +3, la repulsión entre los centros rédox se vuelve más intensa, conduciendo a una configuración de polímero más expandida.

En los cambios de masa en películas de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$ durante su oxidación en ácido perclórico,²⁶ se han encontrado dos regímenes diferentes de acuerdo con el pH del medio externo. Para concentraciones entre 0.1 y 1 M, el polímero sólo intercambia aniones con el medio. A concentraciones menores de 0.1 M, el polímero se hincha considerablemente. Aquí trabajamos a pH cercano a 7 y también encontramos un *swelling* considerable del polímero.

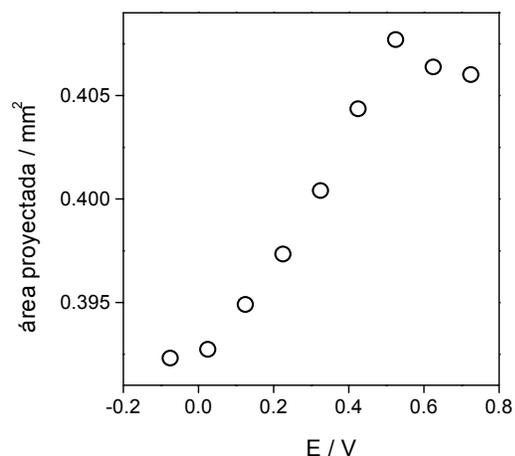


Figura 7.12: Dependencia con el potencial del área proyectada por el electrodo.

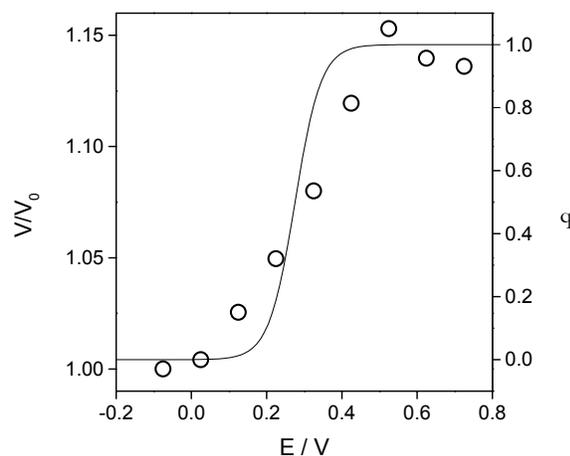


Figura 7.13: Dependencia con el potencial del cambio de volumen relativo V/V_0 (○) y la fracción oxidada de polímero θ (—).

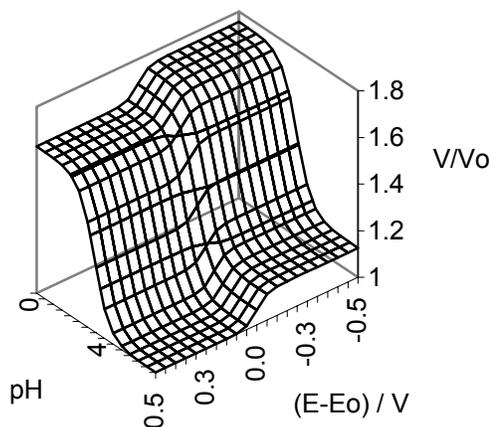


Figura 7.14: Dependencia del volumen de las películas de con $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]^{2+/1-}$ en KCl 1.0 M con el pH y el potencial de electrodo.

Estos resultados pueden ser explicados considerando los mismo razonamientos empleados en la sección 7.3.1. Suponiendo nuevamente que el volumen de la película V puede aproximarse por:

$$V = n(x-1)V_{\text{Py}} + n(1-\theta)V_{\text{Os(II)}} + n\theta V_{\text{Os(III)}} \quad (7.17)$$

donde V_{Py} , $V_{\text{Os(II)}}$ y $V_{\text{Os(III)}}$ corresponden a los volúmenes parciales molares del piridilo, complejo de Os(II) y de Os(III) respectivamente, n el número de moles de sitios de Os, θ la fracción de sitios oxidados, puede llegarse a la siguiente expresión para la relación volumen de la película respecto del volumen de la película inicial V_0 totalmente reducida:

$$\frac{V}{V_0} = 1 + \theta C_T [V_{\text{Os(III)}} - V_{\text{Os(II)}}] \quad (7.18)$$

donde C_T es la concentración molar de sitios de Os en la película seca. Cuando todos los sitios de Os han sido oxidados $\theta = 1$, llegamos a $V_{\text{Os(III)}} - V_{\text{Os(II)}}$ de aprox. $180 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Puede resultar interesante observar al menos de forma aproximada los efectos superpuestos del pH y el potencial de electrodo sobre el volumen de las películas, suponiendo que estos efectos son simplemente aditivos. Al combinar las ecuaciones 7.12 y 7.18 puede obtenerse la representación tridimensional que se muestra en la Figura 7.13. Aunque para la construcción de este gráfico se generalizaron resultados particulares más allá de las condiciones para las que fueron extraídos, es muy probable que las características que presentan sean esencialmente correctas. En este sentido, puede verse que el efecto del pH es mucho mayor sobre el volumen del polímero que el estado de oxidación, como consecuencia de que la cantidad de grupos piridilo libres es diez veces mayor que la de piridilo coordinado a Os.

7.3 Conclusiones

En este capítulo, se estudió la morfología y el *swelling* de recubrimientos delgados de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$ mediante observación directa por microscopía de fuerza atómica y microscopía óptica. Se mostraron las diferentes morfologías de los depósitos obtenidos por *drop coating* y *spin coating*. También se mostró que las películas del polímero aumentan de volumen al ser puestas en contacto con soluciones de pH decreciente y que estos cambios son reversibles. Este fenómeno puede ser atribuido a la protonación de los grupos piridilo de la poli(4-vinilpiridina). Por otro lado, al ser oxidado el polímero también aumenta su volumen, debido al aumento de carga en las cadenas poliméricas.

7.4 Referencias

1. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2001.
2. J. Tričković, C. Moina, G. Ybarra, D. Posadas, resultados no publicados.
3. E.J. Calvo, A. Wolosiuk, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 8490.
4. (a) P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953; (b) T.H. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1960; (c) S.A. Rice; M. Nagasawa, *Polyelectrolyte Solutions*, Academic Press, London, 1961, cap. 7, 9 y 10; (d) F. Oosawa, *Polyelectrolytes*, Marcel Dekker, New York, 1971; (e) C. Tanford, *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley, Nueva York, 1961; (f) A.P. Clarke, J.G. Vos, A.R. Hillman, *J. Electroanal. Chem.* **356** (1993) 287.
5. (a) R.J. Forster, A.J. Kelly, J.G. Vos, M.E.G. Lyons, *J. Electroanal. Chem.*, **270** (1989) 365; (b) R.J. Forster, J.G. Vos, *J. Electroanal. Chem.*, **314** (1991) 135.
6. N.M. Brown, H.X. You, R.J. Forster, J.G. Vos, *J. Material Chem.* **1** (1991) 517.
7. H. Larsson, *J. Electroanal. Chem.* **365** (1994) 229.
8. A.P. Clarke, J.G. Vos, A. Glide and A.R. Hillman, *J. Electroanal. Chem.* **389** (1995) 129.

9. R.J. Forster, A.J. Kelly, J.G. Vos, M.E.G. Lyons, *J. Electroanal. Chem.* **270** (1989) 365.
10. (a) R.W. Wilson, R. Cubbit, A. Glidle, A.R. Hillman, P.M. Saville, J.G. Vos, *Electrochim. Acta* **44** (1999) 3533; (b) R.W. Wilson, R. Cubbit, A. Glidle, A.R. Hillman, P.M. Saville, J.G. Vos, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 1454.
11. (a) E.M. Andrade, F.V. Molina, M.I. Florit, D. Posadas, *Electrochem. Solid State Lett.* **3** (2000) 504; (b) L. Lizarraga, E.M. Andrade, F.V. Molina, *J. Electroanal. Chem.* **561** (2004) 127.
12. A.P. Clarke, J.G. Vos, A.R. Hillman, *J. Electroanal. Chem.* **356** (1993) 287.
13. H. Larsson, *J. Electroanal. Chem.* **365** (1994) 229.
14. (a) M.F. Suárez, R.G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* **462** (1999) 211; (b) M.J. Miles, W.T. Smith, J.S. Shapiro, *Polymer* **41** (2000) 3349.
15. (a) M.J. Giz, S.L. de Albuquerque Maranhão, R.M. Torresi, *Electrochem. Comm.* **2** (2000) 377; (b) E.C. Venancio, C.A. R. Costa, S.A.S. Machado, A.J. Motheo, *Electrochem. Comm.* **3** (2001) 229.
16. D.A. Egidi, C.B. Mendive, P.A. Corengia, M.O. Quintero, G.O. Ybarra, C.A. Moina, Caracterización mediante AFM de películas delgadas depositadas por PVD, Congreso Regional de Ensayos No Destructivos, 10/2000, Mar del Plata, Argentina.
17. M. J. Rodriguez Presa, D. Posadas, M.I. Florit., *J. Electroanal. Chem.* **482** (2000) 117.
18. (a) K. Shimazu, K. Murakoshi, H. Kita, *J. Electroanal. Chem.* **277** (1990) 347; (b) M. Lapkowski, E.M. Genies, *J. Electroanal. Chem.* **284** (1990) 127.
19. (a) D. Orata, D.A. Buttry, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3574; (b) C. Barbero, M.C. Miras, O. Haas, R. Kötz, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 669; (c) E.M. Andrade, F.V. Molina, M.I. Florit, D. Posadas, *J. Electroanal. Chem.* **419** (1996) 15; (d) A.R. Hillman, S. Ramirez, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 2640.
20. (a) E.M. Andrade, F.V. Molina, M.I. Florit, D. Posadas, *Electrochem. Solid State Lett.* **3** (2000) 504; (b) L. Lizarraga, E.M. Andrade, F.V. Molina, *J. Electroanal. Chem.* **561** (2004) 127.

21. D. Posadas, M.H. Fonticelli, M.J. Rodriguez Presa, M.I. Florit, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 2291.
22. (a) P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953; (b) T.H. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1960
23. R. Fernández Prini, E. Marceca, *Materia y Moléculas*, Eudeba, 2001.
24. D. Posadas, M.I. Florit, enviado.
25. G. Ybarra, C. Moina, F.V. Molina, M.I. Florit and D. Posadas, *Electrochim. Acta* **50** (2005) 1505.
26. A.P. Clarke, J.G. Vos, A. Glide, A.R. Hillman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **89** (1993) 1695.
27. C. Tanford, *Physical Chemistry of Macromolecules*, J. Wiley, New York, 1961.
28. E.A. Moelwyn-Hughes, *Physical Chemistry*, 2nd Ed., Pergamon, Oxford, 1961.
29. P. Ferruti, R. Barbucci, *Adv. Polym. Sci.* **58** (1984) 55.
30. A.M. Mika, R.F. Childs, *J. Membr. Sci.* **152** (1999) 129.
31. E.A. Moelwyn-Hughes, *Physical Chemistry*, 2nd ed., Pergamon, Oxford, 1961
32. M.F. Mathias, O. Haas, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 3174.
33. H. Ju, Y. Gong, H. Zhu, *Anal. Sci.* **17** (2001) 59.

Electrodos recubiertos con películas de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_x\text{Cl}]\text{Cl}$: Respuesta frente a la óxido-reducción de especies rédox en solución

En este capítulo se presentan e interpretan los resultados de la mediación de transferencia de carga para la óxido-reducción de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ en electrodos recubiertos con películas de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_x\text{Cl}]\text{Cl}$.

8.1 Introducción

La respuesta electroquímica de los electrodos recubiertos con películas de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$ frente a especies rédox en solución ha sido estudiada en varios casos por Vos y col.¹⁻³ Los resultados encontrados indican, aplicando los criterios desarrollados por Alberly y Hillman, que el metalopolímero efectivamente actúa como mediador rédox. La región donde toma lugar la reacción depende de la competencia de dos procesos –la permeación y la cinética de la reacción– que determinan la distancia que puede penetrar el reactivo dentro de la película antes de ser oxidado o reducido por el mediador, de modo que la mediación puede producirse exclusivamente en la interfaz polímero-solución, o en una región cercana a dicha interfaz, o en toda la película. Recordemos que, como indica la ecuación 3.2, la longitud de permeación de un reactivo dentro de la película queda determinada por la relación entre su coeficiente de difusión en la película y la constante de velocidad de la reacción de mediación. Los sistemas estudiados por Vos indican que a pH neutro –donde las películas son compactas, como se mostró en el Capítulo 7, y por tanto la difusión de iones está relativamente impedida– valores moderados para la constante de velocidad son suficientes para restringir la reacción a una zona muy estrecha, prácticamente a la interfaz polímero-solución, como es el caso de la oxidación de ácido ascórbico a pH 7, con $k \approx 9.1 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.¹ Algo similar se ha observado cuando se

emplea ácido perclórico como electrolito; en este medio, de acuerdo con Vos,² las películas de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$ son muy compactas y prácticamente impermeables a algunos iones, tales como el Fe^{3+} , de modo que la reducción de Fe^{3+} ocurre en la interfaz polímero-solución con $k \approx 2.8 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Distinta es la situación con las películas de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$ en medio ácido sulfúrico, donde el Fe^{3+} puede moverse con facilidad, de modo que la reacción de mediación se extiende considerablemente dentro de la película.² Por último, para reacciones muy lentas, se ha observado que la reacción de mediación toma lugar en toda la película, como pasa con la reducción de nitrito,³ con $k \approx 9.4 \cdot 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

En este capítulo se estudia la respuesta de electrodos recubiertos películas de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$ frente $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ en KCl 1 M empleando el electrodo disco. Este sistema presenta algunas complicaciones particulares respecto de los analizados en los capítulos anteriores y por Vos. El inconveniente radica en que los potenciales formales del par rédox en solución ($E^{\circ} = +0.225 \text{ V}$) y en polímero están muy próximos ($E^{\circ} \approx +0.260 \text{ V}$), de modo que las aproximaciones simplificadoras que pueden hacerse cuando la constante de equilibrio es muy grande o muy pequeña no podrán aplicarse.

La identificación del mecanismo de oxidación de una especie en solución con un electrodo recubierto requiere de un número considerable de mediciones para determinar la dependencia con variables experimentales tales como el espesor de la película y la concentración de sitios rédox en el polímero y en la solución. Los resultados serán analizados con el modelo introducido en el Capítulo 2.

8.2 Resultados

Se estudió la oxido-reducción de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ en una solución de KCl 1 M sobre electrodos recubiertos con $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_x\text{Cl}]\text{Cl}$, variando la frecuencia de rotación del electrodo, el espesor de película y la concentración total de sitios rédox en la película a través de la relación x de Os a piridilo en el metalopolímero ($x = 5, 10$ y 20).

En la Figura 8.1 se muestran las curvas corriente-potencial en estado estacionario para la oxido-reducción

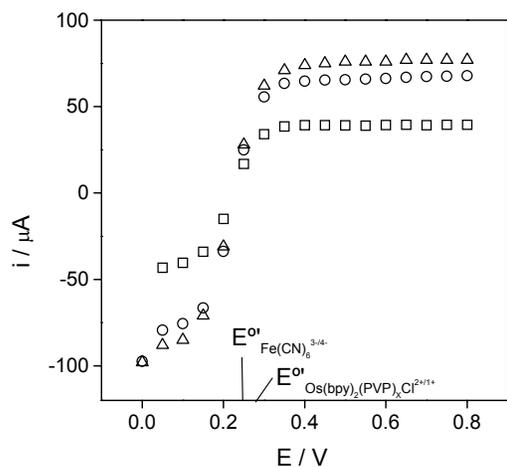


Figura 8.1: Curva corriente vs. potencial en una solución de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 1 mM + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 1 mM + KCl 1 M de un electrodo de Au desnudo (Δ) y recubierto con películas de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_x\text{Cl}]\text{Cl}$ de diferente espesor [286 (\square) y 80 (\circ) mC cm^{-2}]. El electrodo se mantuvo rotando a 1000 rpm.

del par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ en KCl 1 M en electrodos de oro desnudo y recubiertos con películas de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$ de diferente espesor a una misma frecuencia de rotación de electrodo y concentración de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Tanto para el electrodo desnudo como para los recubiertos se observan la reducción y la oxidación. Es importante notar que el potencial de equilibrio coincide en los electrodos con y sin recubrimiento.

La Figura 8.2 muestra las curvas corriente-potencial obtenidas en un electrodo recubierto con $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$ en contacto con una solución de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ en KCl 1 M, a diferentes frecuencias de rotación. Se observa tanto la reducción como la oxidación y que la corriente límite aumenta con la frecuencia de rotación.

En suma, estas figuras muestran que las curvas corriente-potencial obtenidas con los electrodos recubiertos son semejantes a las obtenidas con el electrodo desnudo. Sin embargo, el valor de corriente límite disminuye al aumentar el espesor.

8.3 Discusión

8.3.1 Adecuación del modelo

Como se mencionó antes, en este sistema los potenciales formales del par redox en solución y en polímero están muy cercanos, de modo que las aproximaciones simplificadoras que podrían hacerse cuando la constante de equilibrio es muy grande o muy pequeña no son aplicables. No podrán emplearse aquí los esquemas y criterios de diagnóstico desarrollados en el Capítulo 2. Por ejemplo, el aspecto de “onda completa” que se observa con los electrodos recubiertos con $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_x\text{Cl}]\text{Cl}$, tan similar a la obtenida sobre el electrodo desnudo, podría inducir a pensar que los iones $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ penetran a través de la película y reaccionan directamente sobre el electrodo base. Sin embargo, esto resulta incompatible con el conocimiento previo de que la reacción entre $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_x\text{Cl}]^{1+/2+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+/3-}$ es rápida, de modo que puede predecirse que la longitud de permeación del dentro de la película será mucho menor que el espesor. De hecho, una estimación

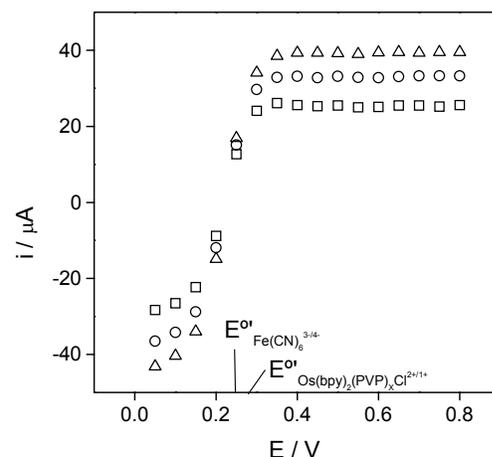
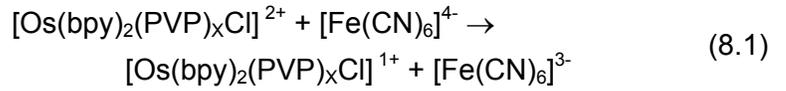


Figura 8.2: Curvas corriente-potencial para un electrodo recubierto con $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$ ($q = 80 \text{ mC cm}^{-2}$, 223 nm de espesor) en una solución de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 1 mM / 1 mM + KCl 1 M a diferentes velocidades de rotación: 200 (\square), 500 (\circ) y 1000 rpm (\triangle).

de la constante de velocidad de esta reacción arroja un valor del orden de $6.4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, empleando ecuación 3.4 y los valores de las constantes de autointercambio del $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{vpy})\text{Cl}]^{2+/1+}$ ($2.8 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)⁴ y del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($5.8 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)⁵. Luego, resulta una longitud de permeación arroja un valor de aprox. 1 nm, considerando un coeficiente de difusión de $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para el $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ en el $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_x\text{Cl}]^{1+/2+}$.

Descartada la permeación de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ a través de la película de polímero, consideraremos la mediación de la oxidación de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$:



La constante de equilibrio de esta reacción es $K \approx 4$. Nos concentraremos en buscar una expresión simplificada para la corriente límite anódica, recurriendo a la expresión completa de la onda i - E deducida en el Capítulo 2, la ecuación 2.44. Al ser la cinética de la mediación muy rápida, el valor de la corriente cinética característica para la reacción anódica i_{ka} es alto, por lo que la aproximación $i_{ka} \gg i$ es válida. En estas condiciones, es posible arribar a la siguiente expresión

$$\frac{1}{i_{\text{lim,an}}} = \left(\frac{K+1}{K} \right) \frac{1}{i_e} + \frac{1}{i_{d,R}} \left[1 - \frac{i_{\text{lim,an}}}{i_e} \left(\frac{K-1}{K} \right) \right] \quad (8.2)$$

donde i_e e $i_{d,R}$ son las corrientes características de transporte electrónico en el polímero y de difusión del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en solución respectivamente. Recordemos i_e depende del espesor L , la concentración de sitios rédox en el polímero C_T y del coeficiente de difusión electrónica D_e según $i_e = nFAD_e C_T / L$ y que $i_{d,R}$ es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la frecuencia de rotación del electrodo Ω .

Es fácil comprobar que para el límite de constante de equilibrio muy grande, la ecuación 8.2 se hace independiente de K y conduce a una expresión equivalente a la ecuación 2.61:

$$(i_{\text{lim,an}} + i_e)(i_{\text{lim,an}} + i_d) = 0 \quad (8.3)$$

Sin embargo, la situación es distinta para valores de K cercanos a la unidad. De hecho, es inmediato notar que la ecuación 8.2 adopta la forma de una relación del tipo Koutecky-Levich si el valor de $(K-1)i_{\text{lim,an}}/Ki_e$ es pequeño:

$$\frac{1}{i_{\text{lim,an}}} \approx \left(\frac{K+1}{K}\right) \frac{1}{i_e} + \frac{1}{i_d} \quad (8.4)$$

es decir que un gráfico $i_{\text{lim,an}}^{-1}$ vs. $\Omega^{-1/2}$ resultará lineal. Lo más importante desde nuestro punto de vista es que de la ordenada al origen de un gráfico de $i_{\text{lim,an}}^{-1}$ vs. $\Omega^{-1/2}$ podemos obtener el valor de la corriente característica de transporte de carga en el polímero. Luego es posible simular la curva i - E con el valor de i_e así obtenido, junto con los valores siempre disponibles de $i_{d,R}$ e $i_{d,O}$. Desde luego, una ecuación análoga a la 8.3 puede deducirse para la corriente catódica.

8.3.2 Análisis de los resultados

En la Figura 8.3 se presentan los gráficos de Levich ($i_{\text{lim,an}}^{-1}$ vs. $\Omega^{1/2}$) obtenidos para electrodos recubiertos con películas de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_5\text{Cl}]\text{Cl}$ de diferente espesor, donde se incluyó además la respuesta de un electrodo de Pt desnudo. Para el electrodo sin recubrimiento, se obtiene una recta con ordenada al origen nula; esto indica que la reacción es muy rápida en estas condiciones y la corriente límite está sólo determinada por la difusión del reactivo al electrodo. Para los electrodos recubiertos se obtienen curvas que parecen tender asintóticamente a un valor máximo al aumentar la frecuencia de rotación del electrodo.

En la Figura 8.4 se presentan los mismos datos de la Figura 8.3 en forma de gráfica de Koutecky-Levich, $i_{\text{lim,an}}^{-1}$ vs. $\Omega^{-1/2}$. Para el electrodo sin recubrimiento, se obtiene una recta con ordenada al origen nula y para los electrodos recubiertos se obtienen rectas con ordenada al origen no

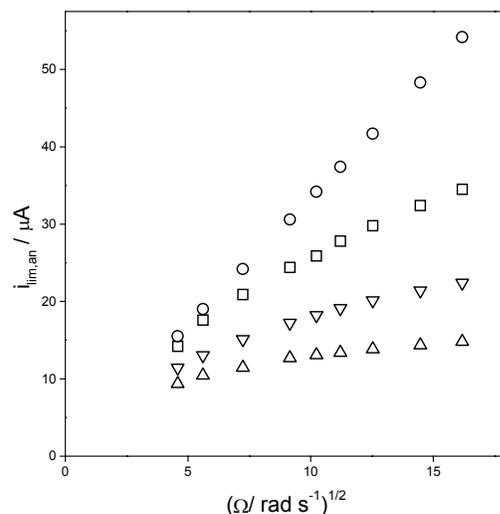


Figura 8.3: Gráfica Levich de un electrodo de Pt desnudo (○) y recubierto con películas de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_5\text{Cl}]\text{Cl}$ de diferentes espesores $[13.6 (\square), 18.1 (\nabla), 27.8 (\triangle) \text{ mC cm}^{-2}]$ en una solución KCl 1 M y de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 1/1 mM.

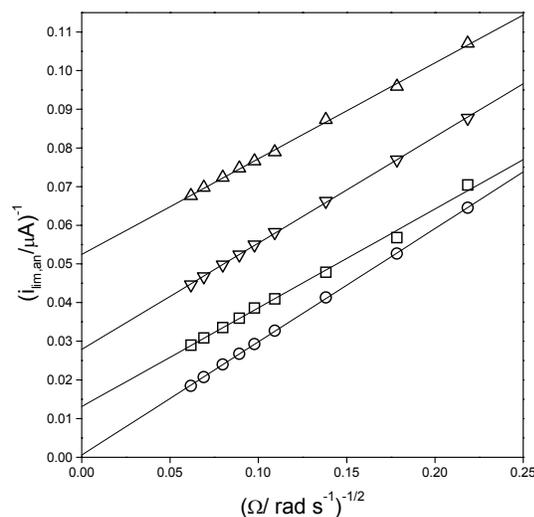


Figura 8.4: Gráfica de Koutecky-Levich de un electrodo de Pt desnudo (○) y recubierto con películas de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_5\text{Cl}]\text{Cl}$ de diferentes espesores $[13.6 (\square), 18.1 (\nabla), 27.8 (\triangle) \text{ mC cm}^{-2}]$ en una solución KCl 1 M y de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 1/1 mM.

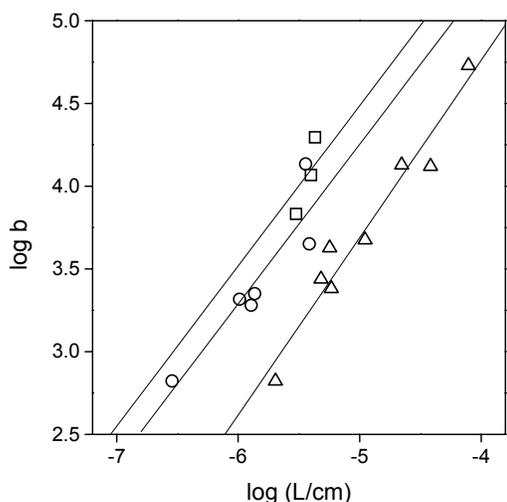


Figura 8.5: Gráfica log-log de b vs. espesor de película de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_x\text{Cl}]\text{Cl}$, con $x = 20$ (\square), 10 (\circ) y 5 (\triangle). Las unidades de b son A^{-1} .

nula, presentando aproximadamente la misma pendiente (ligeramente menor en realidad). Por lo tanto, para los valores de corriente límite anódica de la oxidación de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ sobre electrodos recubiertos con el metalopolímero se verifica experimentalmente el cumplimiento de una relación lineal entre de i_{lim}^{-1} y $\Omega^{-1/2}$.

En la Figura 8.4 también puede observarse que al aumentar el espesor, el valor de la ordenada al origen también aumenta.

Los valores de espesor pueden ser estimados según:

$$L = \frac{q}{nFAC_T} \quad (8.5)$$

empleando los valores de carga q determinada por voltametría cíclica a baja velocidad de barrido y de concentración⁶ de sitios redox en el polímero C_T .

Los resultados obtenidos pueden interpretarse con el modelo presentado en el Capítulo 2 con las consideraciones hechas en la sección anterior. El cumplimiento experimental de las relaciones de Koutecky-Levich nos permite interpretar los resultados de acuerdo con la ecuación 8.3, según la cual la ordenada al origen, que llamaremos b , de un gráfico de Koutecky-Levich corresponde a

$$b = \frac{K+1}{Ki_e} = \frac{K+1}{KnFAD_e C_T} L \quad (8.6)$$

Según esta ecuación, existe una relación directamente proporcional entre b y L . Dado que el valor del espesor se varió en dos órdenes de magnitud, resulta más conveniente graficar relaciones logarítmicas. En la Figura 8.5 se presenta un gráfico $\log b$ vs. $\log L$, para películas de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_x\text{Cl}]\text{Cl}$ para polímeros con diferente contenido de sitios redox, la relación de sitios coordinados es 1:5, 1:10 y 1:20. Los puntos experimentales pueden ajustarse a rectas con una pendiente aproximadamente igual a 1. Estas rectas presentan diferente ordenada al origen, cuyo valor según la ecuación 8.4 corresponde al logaritmo de

x	C_T / M	Gráfico $\log b$ vs. $\log L$		
		pendiente	ordenada al origen	$D_e / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
5	1.11	1.07 ± 0.10	9.05 ± 0.51	$8.2 \cdot 10^{-11}$
10	0.70	0.96 ± 0.21	9.07 ± 1.26	$1.2 \cdot 10^{-10}$
20	0.4	0.97 ± 0.10	9.33 ± 0.61	$1.2 \cdot 10^{-10}$

Tabla 8.1: Valores de pendiente y ordenada al origen de los gráficos $\log b$ vs. $\log L$ para los polímeros con distinto contenido de sitios redox.

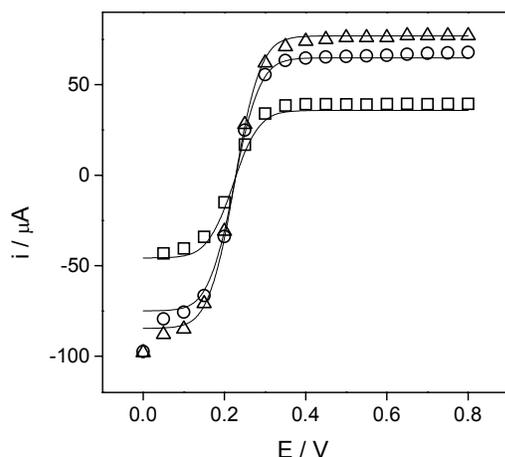


Figura 8.6: Curvas corriente-potencial simuladas (en línea completa) y valores experimentales (ver Figura 8.1) de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ para un electrodo de Au desnudo (Δ), recubierto con $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$ de dos espesores diferentes. $\Omega = 1000 \text{ rpm}$.

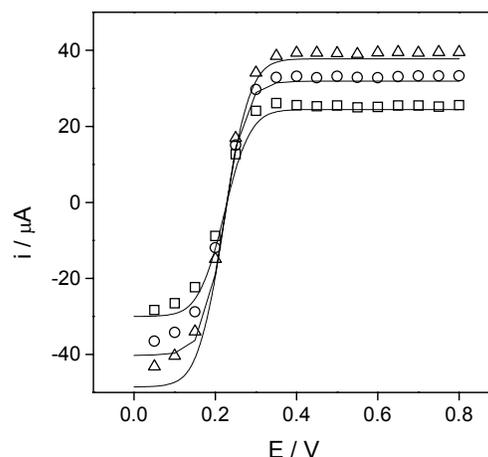


Figura 8.7: Curvas corriente-potencial simuladas (en línea completa) y valores experimentales (ver Figura 8.2) en una solución de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ para un electrodo recubierto con $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$ a diferentes velocidades de rotación: 200 (\square), 500 (\circ) y 1000 rpm (Δ).

$(K+1)FAD_e C_T / K$. De allí puede obtenerse el valor del coeficiente de difusión electrónica para este polímero, que varía entorno de $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Estos valores son menores que los informados para otros metalopolímeros comparables⁷ (del orden de $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) y se encuentran cerca del límite inferior de los valores típicos de difusión electrónica de los hidrogeles rédox.⁸

Una vez obtenido el valor de i_e , resulta posible simular las curvas corriente-potencial, ingresando como parámetros los valores de corriente límite difusional $i_{d,O}$ e $i_{d,R}$ a diferentes frecuencias de rotación del electrodo (obtenidos a partir de las curvas i - E sobre el electrodo desnudo) y los potenciales formales de los pares rédox en el polímero y la solución. Tales simulaciones se muestran junto a los valores experimentales en las Figuras 8.6 y 8.7.

8.4 Conclusiones

En este capítulo, se estudió la respuesta de electrodos recubiertos películas de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$ frente la oxido-reducción de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ en KCl 1 M empleando

el electrodo disco. Las curvas corriente-potencial, interpretadas sobre la base de los conceptos introducidos en el Capítulo 2, indican que la reacción de transferencia electrónica es rápida y ocurre en la interfaz polímero-solución, quedando el valor de la corriente determinado principalmente por el transporte de carga dentro de la película y la constante de equilibrio de la reacción.

8.5 Referencias

1. A.P. Doherty, M.A. Stanley, J.G. Vos, *Analyst* **120** (1995) 2371.
2. (a) A.P. Doherty, R.J. Forster, M.R. Smith, J.G. Vos, *Anal. Chem.* **64** (1992) 572; (b) R.J. Forster, J.G. Vos, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87** (1991) 1863.
3. A.P. Doherty, J.G. Vos, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88** (1992) 2903.
4. J.C. Brumfield, C.A. Goss, E.A. Irene, R.W. Murray, *Langmuir* **8** (1992) 1459.
5. R.J. Campion, C.F. Deck, P. King Jr., A.C. Wahl, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 672.
6. A.P. Clarke, J.G. Vos, A. Glide, A.R. Hillman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **89** (1993) 1695.
7. C.R. Martin, L.S. van Dyke, en *Molecular Design of Electrode Surfaces*, Cap. 9, Ed. R.W. Murray, John Wiley & Sons, 1992.
8. A. Heller, en *Biosensors*, Cap. 1, Ed. J. Cooper, T. Cass, Oxford University Press, 2004.

Consideraciones finales

*“No hay un solo hombre que no sea un descubridor.
Empieza descubriendo lo amargo, lo salado, lo cóncavo, lo liso, lo áspero,
los siete colores del arco y las veintitantas letras del alfabeto;
pasa por los rostros, los mapas, los animales y los astros.
Concluye por la duda o por la fe
y por la certidumbre casi total de su propia ignorancia.”*

Jorge Luis Borges, *Atlas*.

Conclusiones

En este trabajo se contemplaron aspectos relacionados con la respuesta electroquímica de los polímeros electroactivos: la mediación de reacciones de transferencia de carga de especies redox en solución, el intercambio iónico durante la conmutación redox y el *swelling* de las películas poliméricas.

Mediación redox

El modelo introducido en el Capítulo 2 permite una rápida interpretación de la influencia relativa de los diferentes procesos: la difusión del reactivo en la solución (D), el transporte de carga en la película (E) y la cinética de la reacción de transferencia electrónica (R). A diferencia de los otros tratamientos,¹ estos criterios de diagnóstico se basan más en la observación de la onda corriente-potencial completa que en el análisis de la corriente límite. Este modelo fue aplicado a la interpretación de los resultados obtenidos para la mediación de la oxidoreducción de diversos sistemas. Adicionalmente, aporta herramientas teóricas para el desarrollo de sistemas con determinadas características, tales como rectificadores electroquímicos, a partir del control de parámetros termodinámicos, cinéticos y transporte de carga. Por último,

permite predecir el comportamiento de un sistema a partir de su ubicación en un diagrama cinético, si se cuenta con el conocimiento o pueden estimaciones razonables de los valores de las constante cinética para la mediación y el coeficiente de transporte electrónico del mediador (Figura 9.1).

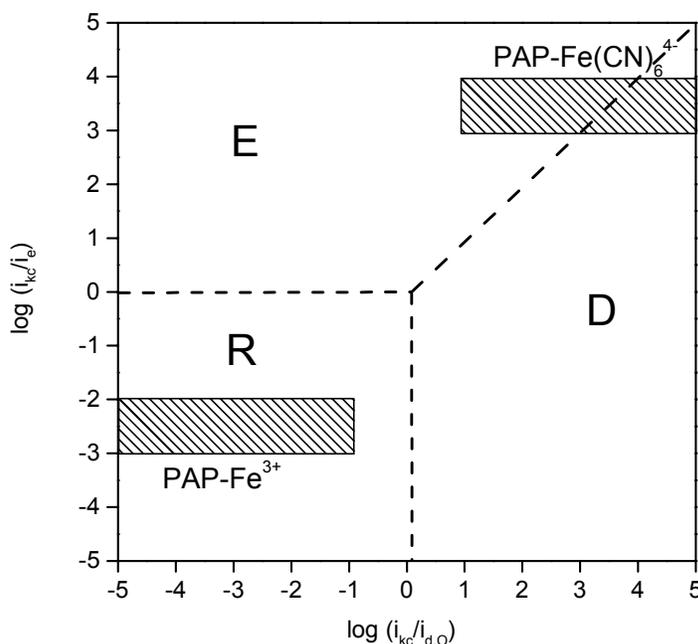


Figura 9.1: Ubicación en el diagrama cinético para la mediación de la reducción en algunos de los sistemas estudiados en este trabajo.

Intercambio iónico en la conmutación rédox de poli(arilaminas)

La entrada y salida de protones durante la conmutación rédox de poli(arilaminas) se determinó cualitativamente empleando de forma novedosa el electrodo de disco-anillo rotatorio en modo amperométrico. Se encontró que para los polímeros del tipo de la poli(anilina) existe desprotonación de la película durante la oxidación e ingreso de protones en la película durante la reducción. Como fuera postulado previamente, el intercambio de protones entre la película y el medio durante las conmutaciones rédox es el resultado tanto de reacciones elec-

troquímicas como de los procesos de carga necesarios para mantener la electroneutralidad en la película.

Morfología y swelling

Se observó la morfología de películas del metalopolímero $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_x\text{Cl}]\text{Cl}$ depositadas mediante dos métodos de preparación. Las variaciones del volumen molar del $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$ con el pH y el potencial de electrodo fueron determinadas mediante microscopía de fuerza atómica y óptica, y los resultados obtenidos fueron interpretados en base a un modelo simple.

Líneas de investigación sugeridas por el presente trabajo

Se presenta aquí un breve resumen de algunas cuestiones que surgen como consecuencia del presente trabajo y algunas sugerencias sobre cómo encarar su estudio.

Estudio del swelling de polímeros mediante microscopía de fuerza atómica

El presente trabajo ha demostrado que el microscopio de fuerza atómica es una herramienta de gran utilidad para el estudio, no sólo del *swelling* de polímeros electroactivos, sino también de los cambios de rugosidad al variar el pH. Esta técnica puede modificarse para ser aplicada a la medida *in situ* de los cambios de volumen de los polímeros durante su conmutación redox. Las ventajas de esta técnica sobre la de captura de imágenes ópticas desarrollada por Molina et al. residen en la posibilidad de utilizar recubrimientos mucho menores y así poder disminuir el tiempo de espera necesario para alcanzar el equilibrio osmótico. Por otra parte, la utilización de películas más delgadas permite trabajar en el régimen de difusión finita, lo cual facilitaría el análisis de las curvas voltamétricas. La implementación de esta técnica permitiría estudiar los cambios de volumen de ciertos polímeros electroactivos durante el fenómeno de relajación.

Estudio del intercambio de protones durante la conmutación rédox y la relajación de ciertos polímeros electroactivos

Como se mencionó en el Capítulo 5, la relajación de polímeros del tipo PAni va acompañada por un aumento notable de la cantidad de protones expulsados durante el subsiguiente barrido anódico de potencial. El fenómeno de relajación se debe a cambios conformacionales, del tipo cadena lineal a ovillada, que ocurren durante la espera. Por alguna razón, los resultados encontrados parecerían indicar que estos cambios van acompañados de un aumento del número de protones ligados al polímero. La técnica de detección amperométrica en el anillo en un electrodo de disco y anillo es prometedora, pero es necesario solucionar el envenenamiento ocasionado por sustancias orgánicas presentes en la solución. Si bien siempre es posible realizar pre-electrólisis de limpieza,² quizá la detección potenciométrica, como inicialmente utilizada por Calvo y Albery,³ sea más indicada. Incidentalmente, nosotros hemos realizado ensayos con corriente alterna y un amplificador sensible a fase, lo cual incrementa la sensibilidad del experimento, y sus resultados parecen prometedores. Por lo tanto, es interesante explorar la aplicación de este tipo de técnicas a la detección de entrada y salida no sólo de protones sino de otro tipo de iones.

Estudio de la dependencia de la constante de velocidad de la reacción de mediación con la fuerza iónica

Como se discutió en el Capítulo 2, es de esperar que la constante de velocidad de la reacción de dependa de la fuerza iónica. Sin embargo, no se encontró en la bibliografía ningún estudio sistemático de esta cuestión.

Estudio de la influencia de la conductividad electrónica del mediador sobre la reacción de mediación rédox

Como se discutió brevemente en el Capítulo 2, la descripción de cinética de la mediación rédox debería depender de la conductividad electrónica del mediador, encontrándose entre dos casos límite ya descritos por Marcus. En el primero, el mediador se comporta como un metal, en cuyo caso la fuerza impulsora es el sobrepotencial. En el segundo, el mediador es

puramente rédox: la fuerza impulsora es la diferencia de potenciales estándar entre la cupla y el mediador sumado al potencial en la interfaz polímero-solución. En principio, es posible copolimerizar, por ejemplo, anilina con ácido aminobenzoico⁴ y variar la conductividad electrónica del polímero resultante. Los autores mencionados ya han demostrado que, para aproximadamente 20% de ácido aminobenzoico en el copolímero, la conductividad electrónica es reducida a valores muy bajos. Determinando la constante de velocidad de la reacción rédox en función de la conductividad del mediador sería posible determinar, en principio, la región en que se produce la transición.

Desarrollo de modelos de mediación más realistas

Tanto en los modelos considerados en el Capítulo 2 como en los de Savéant y Albery¹ se introducen una serie de hipótesis simplificadoras, tales como no considerar explícitamente la influencia del campo eléctrico dentro de la película de mediador, la rugosidad de la interfaz polímero solución, la influencia del potencial interfacial sobre la velocidad de reacción, y otras. Es posible desarrollar modelos que incorporen estos factores y tener así una visión más acabada del fenómeno de mediación.

Estudios espectroelectroquímicos del estado del mediador durante la mediación

Es posible en principio conocer el estado de oxidación promedio del mediador mediante técnicas espectrofotométrica *in situ* y confirmar la hipótesis hecha en el Capítulo 2 sobre su estado durante la mediación.

Estudios de reacciones de mediación de series de compuestos con distintos potenciales rédox y en distintos solventes

Como se discutió en el Capítulo 3, sólo Murray y colaboradores⁵ han realizado un estudio sistemático de estas variables, pero existe todavía un campo muy fértil en lo que a ellas se refiere como forma de sistematizar el conocimiento de las reacciones de mediación rédox.

Referencias

1. (a) C.P. Andrieux, J.-M. Dumas-Bouchiat, J.-M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **131** (1981) 1; (b) C.P. Andrieux, J.-M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **134** (1982) 163; (c) C.P. Andrieux, J.-M. Dumas-Bouchiat, J.-M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **169** (1984) 9; (d) W.J. Albery, A.R. Hillman, *J. Electroanal. Chem.* **170** (1984) 27.
2. F.V. Molina, *Tesis*, Universidad Nacional de La Plata.
3. W.J. Albery, E.J. Calvo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **79** (1983) 2583.
4. G. Morales, *Tesis*, Universidad Nacional de Río Cuarto.
5. (a) T. Ikeda, R. Schmehl, P. Denisevich, K. Willman, R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2683; (b) R.H. Schmehl, R.W. Murray, *J. Electroanal. Chem.* **152** (1983) 97.

Apéndices

Apéndice A

Tratamientos de Savéant y Albery sobre las reacciones de la transferencia electrónica en electrodos recubiertos con polímeros electroactivos

El tratamiento conceptual de los procesos fisicoquímicos que pueden ocurrir en un electrodo recubierto con películas electroactivas ha sido desarrollado en los primeros años de la década de 1980, especialmente por Savéant¹ y Albery.²

Uno de los principales impulsos para el desarrollo de electrodos recubiertos con películas de polímeros conductores provino de sus posibles aplicaciones como catalizadores de reacciones electroquímicas. Consideremos un sistema formado por un electrodo recubierto con un polímero redox, que contiene sitios redox S/Q ($S + e^- \rightarrow Q$) y un par redox A/B ($A + e^- \rightarrow B$) en solución. La reducción de la especie A podría hacerse por intermedio de la reacción con sitios reducidos en el polímero, es decir, con el par S/Q actuando como mediador de la transferencia electrónica entre el par redox en solución y el sustrato conductor.

Sin embargo, los posibles caminos por los que puede ocurrir la reducción de la especie A en un electrodo recubierto son múltiples y dependen básicamente de tres factores: la cinética de la transferencia electrónica entre los pares redox A/B y S/Q, la permeación del par A/B dentro de la película polimérica y la velocidad de la transferencia de carga dentro del filme (transferencia de carga entre pares S/Q). Los mecanismos y posibles pasos controladores de la mediación electrónica de polímeros en contacto con especies electroactivas en solución se esquematizan en la Figura 1 e incluyen:

- (i) el transporte de masa del reactivo A en la solución al electrodo.
- (ii) el transporte de masa del reactivo A en la película.
- (iii) la transferencia de carga efectiva por intermedio del mediador S/Q.

- (iv) el transporte de masa de A a través de la interfase película solución.
- (v) la transferencia electrónica heterogénea desde un sitio reducido Q en el polímero al reactivo A en solución.
- (v') la transferencia electrónica homogénea desde un sitio reducido Q en el polímero al reactivo A dentro de la película.
- (vi) la transferencia electrónica heterogénea desde el sustrato conductor a un sitio oxidado P.
- (vii) Adicionalmente, puede ocurrir la reducción de A directamente sobre el sustrato.

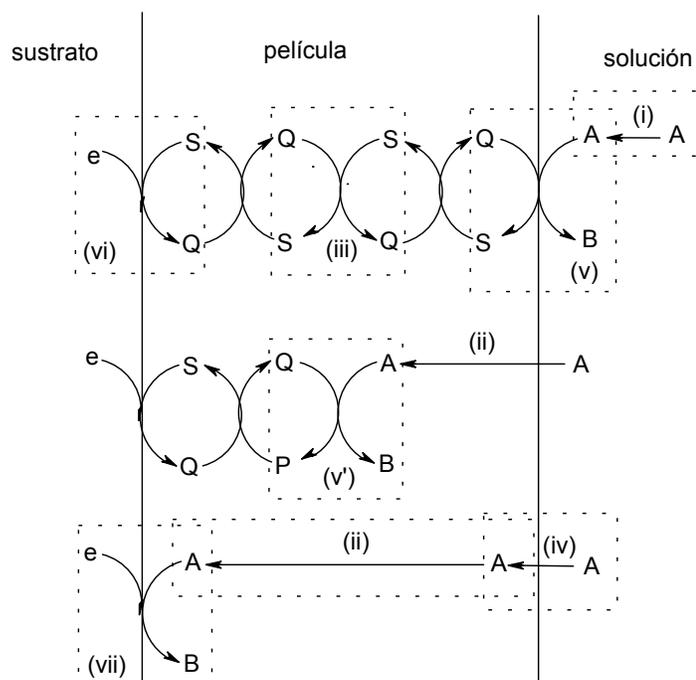


Figura A.1: Diagrama de varios procesos posibles en la reducción de una especie en solución sobre un electrodo modificado con un polímero redox.

Tratamiento de Savéant

La respuesta cinética de un electrodo recubierto con polímeros electroactivos frente a la óxido-reducción de un par rédox en solución depende de tres procesos que ocurren dentro del film (la permeación de las especies rédox, la reacción de transferencia de carga y el transporte electrónico) y de la velocidad de transporte de las especies rédox desde el seno de la solución al electrodo. Cada uno de estos procesos está caracterizado por un valor de corriente límite.

El transporte de las especies rédox desde el seno de la solución al electrodo es controlado si se emplea el electrodo de disco rotatorio. La corriente límite i_A para la difusión de un reactivo A en solución al electrodo rotatorio está dada por la ecuación de Levich:

$$i_A = 0.62nFA\nu^{-1/6}D_{A/S}^{2/3}C_A\Omega^{1/2} \quad (\text{A.1})$$

donde C_A es la concentración de A en el seno de la solución, $D_{A/S}$ el coeficiente de difusión de A en la solución, Ω la frecuencia de rotación del electrodo y ν la viscosidad cinemática de la solución.

Dado que el transporte electrónico puede considerarse un proceso difusional caracterizado por un coeficiente aparente D_E , la corriente límite i_E se alcanza cuando el flujo es máximo, en cuyo caso resulta para gradientes lineales de concentración:

$$i_E = \frac{nFAD_EC_T}{L} \quad (\text{A.2})$$

donde C_T es la concentración total de sitios rédox en la película y L el espesor de la película.

Para tratar la permeación consideremos un electrodo recubierto por un polímero inerte, de modo tal que la corriente medida corresponde a las especies que lograron difundir a través de película para reaccionar sobre el sustrato metálico. Si para la especie A existe equilibrio de parti-

ción entre la fase polimérica y la solución con una constante de partición κ , y su difusión a través del film está caracterizada por un coeficiente $D_{A/P}$, la expresión de la corriente límite es del tipo Koutecky-Levich:

$$\frac{1}{i_{\text{lim}}} = \frac{1}{i_A} + \frac{1}{i_S} \quad (\text{A.3})$$

donde i_A es la corriente dada por la ecuación de Levich e i_S es la corriente límite de permeación:

$$i_S = \frac{nFAD_{A/P}\kappa C_A}{L} \quad (\text{A.4})$$

Consideremos ahora el caso donde la corriente está gobernada por la cinética de transferencia de carga entre los sitios rédox en el polímero y las especies rédox en solución. La corriente límite adopta nuevamente una expresión tipo Koutecky-Levich:

$$\frac{1}{i_{\text{lim}}} = \frac{1}{i_A} + \frac{1}{i_K} \quad (\text{A.5})$$

en donde i_K es la corriente que caracteriza la reacción según:

$$i_K = nFAk\kappa\Gamma' C_A \quad (\text{A.6})$$

Γ' es la concentración superficial total de sitios rédox y k la constante de velocidad.

En el caso general, todos los procesos considerados pueden contribuir a la velocidad de reacción. El tratamiento general es complejo y requiere de la solución numérica de las ecuaciones diferenciales involucradas. Sin embargo, la mayoría de los casos experimentales se encuadran dentro de casos límite en los que sólo uno o dos de los procesos son importantes. El caso límite que se aplique de

pendará de los factores que sean determinantes de la velocidad de reacción: la reacción de transferencia electrónica entre los pares rédox (R), la difusión del A en la película (S) y el transporte electrónico (E).

Tratamiento de Alberly-Hillman

Alberly y Hillman también propusieron un tratamiento teórico para estudiar la cinética electroquímica en electrodos recubiertos. En líneas generales, sus conclusiones son las mismas que las de Savéant. Utiliza una notación diferente para describir los mecanismos, indicando con letras mayúsculas la ubicación de la reacción de transferencia electrónica (S para la interfase polímero-solución; L para la capa polimérica; E para el sustrato conductor) y con minúsculas el paso limitante (t_e , t_y y k en la notación de Alberly son equivalente a E, S y R en la de Savéant, respectivamente).

El aporte más atractivo es el método de diagnóstico del mecanismo. Los resultados de mediciones realizadas con un sistema de electrodo disco rotatorio pueden ser analizadas siguiendo un diagrama que conduce sistemáticamente a la identificación de la ubicación y paso que controla la reacción.

Para determinar el mecanismo, Alberly sugiere que se analice la corriente límite con la ecuación de Koutecky-Levich:

$$\frac{nFAC_A}{i_{lim}} = \frac{1}{Lev \cdot \Omega^{1/2}} + \frac{1}{k'_{EM}} \quad (A.7)$$

donde k'_{EM} es la constante de velocidad heterogénea para el electrodo recubierto y Lev es una constante dada por $Lev = 0.62 D_{A/S}^{2/3} \nu^{-1/6}$. La expresión final de k'_{EM} como función de las variables controlables del sistema (C_T , C_A y L) y sus constantes cinéticas y termodinámicas depende del mecanismo de reacción y sus expresiones se muestran en la Tabla I.

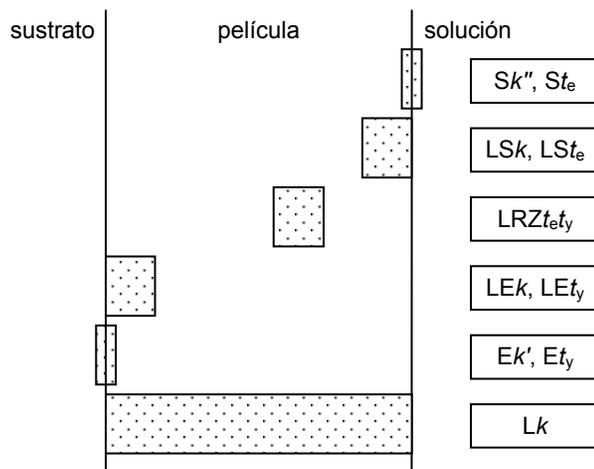


Figura A.2: Posibles localizaciones para la transferencia electrónica de un reactivo en solución en un electrodo recubierto con películas electroactivas. En los recuadros se indican los mecanismo posibles en la notación de Alberly-Hillman.

Albery	Savéant	k_{EM}		Ubicación de la reacción
Sk''	-	$k''C_T$	(A.8)	En la interfase polímero-solución
St_e	E	D_EC_T / LC_A	(A.9)	
LSk	SR	$\kappa(kC_T D_S)^{1/2}$	(A.10)	En una zona cercana a la interfase polímero-solución
LS t_e	E	D_EC_T / LC_A	(A.11)	
Lk	R	$\kappa k L C_P$	(A.12)	En toda la película
LRZ t_{Ae}	S+E	$D_EC_P / LC_A + \kappa D_S / L$	(A.13)	En una región angosta dentro de la película
LEk	ER	$\kappa C_P (D_E k / C_A)^{1/2}$	(A.14)	En una región cercana al electrodo
LE t_A	S	$\kappa D_S / L$	(A.15)	
E k'_E	-	k'_E	(A.16)	En el sustrato
E t_A	S	$\kappa D_S / L$	(A.17)	

Tabla A.I: Los diez casos posibles de cinética propuestos por Albery-Hillman y sus equivalentes según Savéant.

Luego el mecanismo puede determinarse siguiendo el diagrama de diagnóstico:

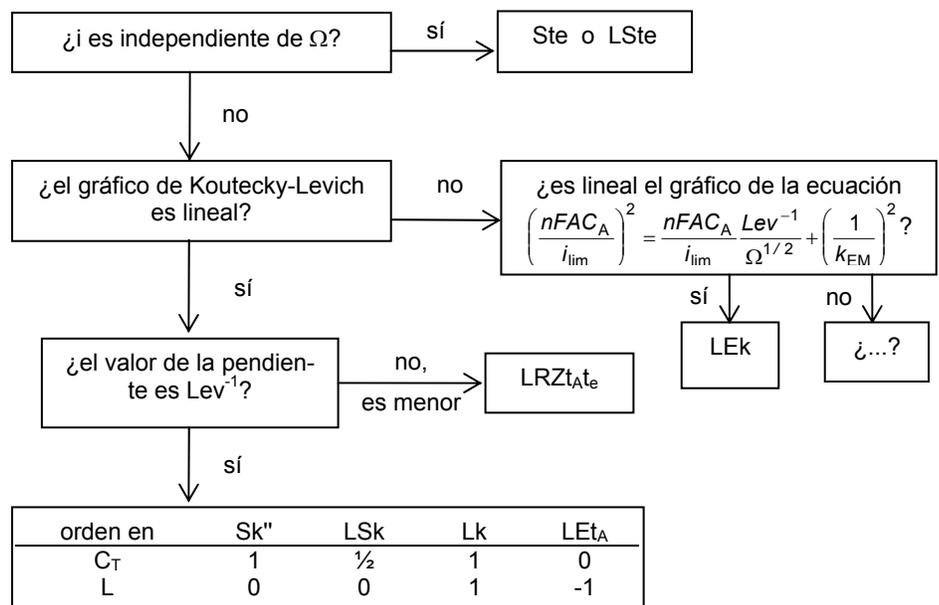


Figura A.3: Diagrama de diagnóstico del mecanismo según Albery y Hillman.

Referencias

1. (a) C.P. Andrieux, J.-M. Dumas-Bouchiat, J.-M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **131** (1981) 1; (b) C.P. Andrieux, J.-M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **134** (1982) 163; (c) C.P. Andrieux, J.-M. Dumas-Bouchiat, J.-M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **169** (1984) 9.
2. W.J. Albery, A.R. Hillman, *J. Electroanal. Chem.* **170** (1984) 27.

Apéndice B

Simulación del flujo de protones en la técnica de electrodo disco anillo rotatorio:
un modelo simple para interpretar el comportamiento del PAP

Consideremos un modelo simple de una transición rédox basado en las siguientes suposiciones:

En el estado reducido los grupos amino están protonados¹ en una fracción α y en el estado oxidado los grupos imino están protonados en una fracción β . Existe equilibrio ácido/base con el medio.

Si solamente es posible que hayan esas dos especies el contenido en la película de átomos de hidrógeno unidos a átomos de nitrógeno es:

$$N \propto \theta(1+\alpha) + \beta(1-\theta) \quad (\text{B.1})$$

donde θ es la fracción oxidada. Si además hacemos la aproximación de que el pico voltamétrico puede ser descrito como el de un par rédox reversible, es decir, que suponemos que es válida la ecuación de Nernst

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1-\theta}{\theta} \quad (\text{B.2})$$

y que la corriente puede expresarse² como:

$$i \propto \frac{\eta}{(1+\eta)^2} \quad (\text{B.3})$$

donde

$$\eta = \exp\left(\frac{nF}{RT}(E - E^{0'})\right) \quad (\text{B.4})$$

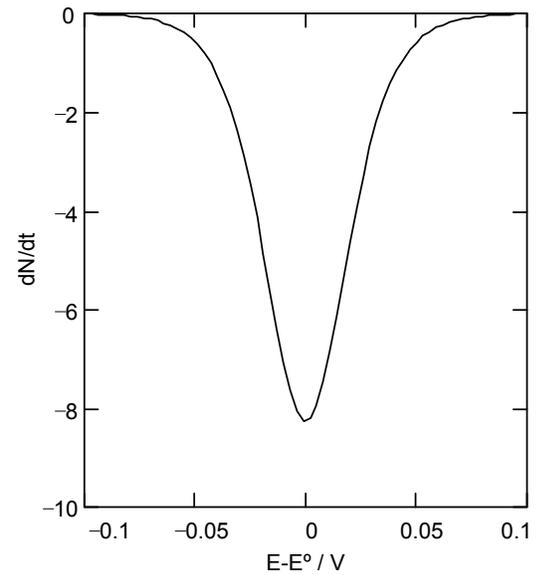


Figura B.1: Simulación del flujo de protones desde la película.

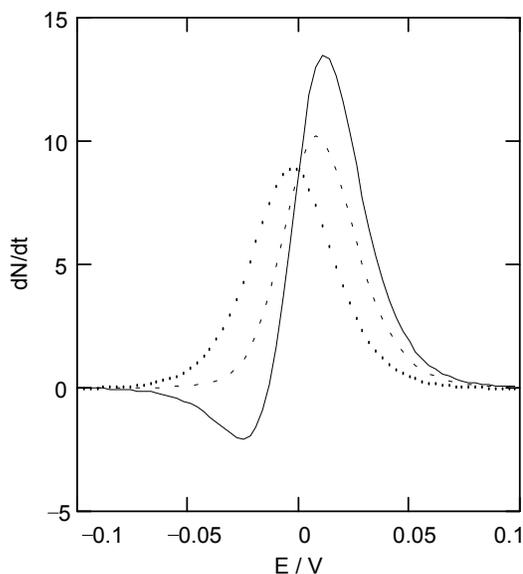


Figura B.2: Simulación del flujo de protones desde la película considerando que se forma una especie intermedia. $\alpha = 0.1$, $\beta = 0.66$, $\varphi = 0$ (.....), 0.5 (---), 1 (—).

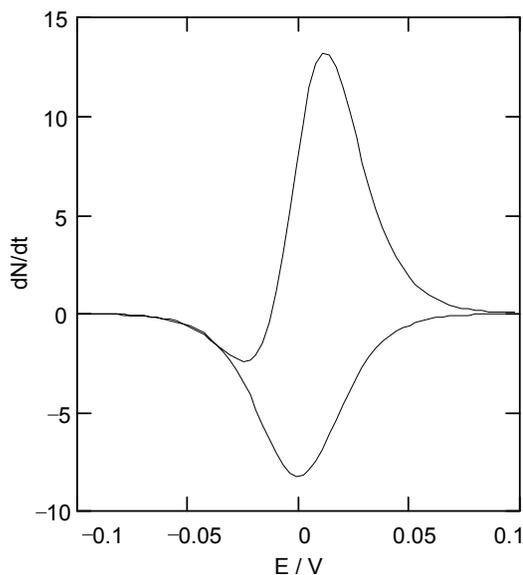


Figura B.3: Simulación del flujo de protones desde la película considerando que se forma una especie intermedia. $\alpha = 0.1$, $\beta = 0.66$, $\varphi = 0$ (.....), 0.5 (---), 1 (—)..... corregir leyenda.

Entonces puede simularse el flujo de protones en la película bajo estas condiciones al aplicar un barrido lineal de potencial. El flujo de protones en estas condiciones es proporcional a dN/dE y presenta la forma que se muestra en la Figura A-1 en unidades arbitrarias.

Durante el barrido en dirección negativa se produce una especie intermedia cuyos átomos de nitrógeno tienen también carácter básico y están protonados en una fracción φ . La especie detectada por espectroscopia uv-visible³ presenta una variación que en primera aproximación podemos considerar proporcional a $\theta(1-\theta)$. Luego:

$$N \propto \theta^2(1-\alpha) + \beta(1-\theta) + \varphi\theta(1-\theta) \quad (\text{B.5})$$

Luego el perfil obtenido al calcular el flujo como función del potencial es el que se muestra en la Figura B.2, para diferentes grados de protonación de la especie intermedia.

Por último, el perfil completo bajo las suposiciones de que en el primer barrido el intermedio no afecta y en el negativo sí, es el que se muestra en la Figura B.3.

Si bien se ha hecho un gran número de aproximaciones poco confiables, esta simulación tiene como único fin ilustrar el punto de que curvas como las obtenidas con el PAP podrían explicarse mediante consideraciones de equilibrio ácido-base. Queda también claro que para entender el comportamiento de los polímeros hace falta identificar y conocer más sobre sus estados intermedios.

Referencias

1. C. Menardo, F. Genoud, M. Nechtschein, J.P. Travers, P. Hani en *Electronic Properties of Conjugated Polymers*, ed. H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth., Springer-Verlag: Berlin, 1987, pags. 244-248.
2. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2001.
3. R.I. Tucceri, C. Barbero, J.J. Silber, L. Sereno, D. Posadas, *Electrochimica Acta* 45 (1997) 919.