UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

PROPIEDADES ELECTROQUIMIOMECANICAS DE POLIMEROS DE ARILAMINAS

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área Ciencias Químicas

Leonardo Lizarraga

Director de Tesis: Dr. Fernando V. Molina
Director asistente: Dra. Estela M. Andrade

Lugar de Trabajo: Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física- INQUIMAE

Buenos Aires, 2007

A mis maestros

Agradecimientos

A todos mis maestros y la educación pública Argentina por ser gracias a ellos que pude llegar esta etapa de mi formación académica.

A mis directores Fernando y Estela por haberme tenido mucha paciencia y haberme hecho sentir siempre a gusto durante toda la Tesis. Además, quiero agradecerles por haberme dado un sinnúmero de enseñanza académicas, y aún más importantes, lecciones de vida diariamente.

A Pedro Aramendía por ser mi consejero de estudios.

A mis compañeras de labo: Sole, Silvia, Yanina, y en el último período Dayana, por haber soportado mis chistes y bromas sin pedir mi expulsión del laboratorio en todo este tiempo; y también por su apoyo y ayuda incondicional y el buen clima de trabajo.

A Gabriel por las charlas infinitas sin ningún sentido y el muy buen humor.

A Claudio Gutiérrez y Ángel Cuesta por su excelente hospitalidad y haberme permitido realizar trabajos experimentales en su laboratorio en Madrid.

A Rosa Lebrón por haberme introducido en el mundo de UV-MALDI-TOF.

A Francisco González-Vila y Trinita Verdejo por su invaluable ayuda en las medidas de Pirólisis-CG-EM.

A todo el personal del DQIAQF-INQUIMAE por la buena predisposición y ayuda.

A los muchachos del DQIAQF: Pablo, Juan, Gus, Ger, “el pana”, Mati, Andy, Mario, Diego y Marcos por compartir la pasión por un nuevo estilo.

A mis compañeros y compañeras de NEI por las haberme aguantado en las infinitas discusiones y las ganas de cambiar las cosas; y por supuesto, por los Asados.

A mis amigos de siempre: Emi y Marian.

A mi madre y Horacio por estar siempre cuando los necesité y por todo.

A mi padre y Silvia porque aún en la distancia siempre están.

A mis hermanas Vero, Flor y Fer por ser como son y siempre tener una oreja disponible para mi.

A mi abuela Alvina y Néstor por siempre apoyarme.

A Maru por haberme ayudado en todo y ser mi gran sostén en el día a día.

A UBA y CONICET por las becas de doctorado; a UBA además por la beca Thalmann con la cual pude ir a España a realizar parte de los trabajos experimentales de esta Tesis; y al DQIAQF por el cargo docente.

A ANPCyT, UBA y CONICET por los subsidios con los cuales se financió el trabajo de Tesis.

Resumen

La tesis que aquí se presenta estudia los cambios de volúmenes de *films* gruesos (~200 μm) de poliarilaminas (principalmente polianilina) que ocurren durante la conmutación redox entre los estados denominados leucoesmeraldina y esmeraldina en medio ácido fuerte. Estas variaciones de volumen o cambios *electroquimiomecánicos* fueron estudiados por técnicas electroquímicas, por microscopía óptica, por espectroscopia infrarroja y por métodos de espectrometría de masa (técnicas de Pirólisis–CG/EM y UV-MALDI-TOF). Por otra parte, se formuló un modelo mecanoestadístico para entender e interpretar los cambios de volumen que ocurren en el proceso redox. El modelo presentó una buena concordancia con los resultados experimentales.

A partir de los resultados experimentales y teóricos, se encontró que el comportamiento electroquímico y *electroquimiomecánico* de la primera cupla redox en medio ácido (conmutación redox) puede ser satisfactoriamente descripto considerando dos etapas de óxido-reducción. La primera etapa presenta un comportamiento clásico nernstiano con un potencial formal definido, mientras que la segunda etapa requiere la introducción de una distribución de potenciales formales cuasi-Gaussiana. El estado intermedio, protoesmeraldina, es considerado una forma estable.

La principal contribución a los cambios de volumen en medio ácido fuerte durante la conmutación redox son los cambios conformacionales que se producen en la estructura polimérica por las variaciones de los ángulos de enlaces y formación de estructuras quinónicas cuando el polímero cambia su estado desde el completamente reducido leucoesmeraldina al estado parcialmente oxidado esmeraldina. Las evidencias experimentales indican dependencia con el anión, con la presencia de interacciones anión-polímero fuertemente dependientes de la naturaleza del anión.

Palabras claves: polianilina, cambios conformacionales, heterogeneidad, cambios electroquimiomecánicos, interacción anión-polímero.

Abstract

This Ph.D. thesis deals with the study of volume changes in thick films (~200 μm) of poly(aryl amines) (mainly polyaniline) that occur during the redox switching between the leucoemeraldine and emeraldine states in strongly acidic media. These volume variations or *electrochemomechanical* changes were studied by electrochemical techniques, by optical microscopy, by infrared spectroscopy and mass spectrometry techniques (Pyrolysis – GC / MS and UV-MALDI-TOF). Furthermore a theoretical model, based on statistical mechanics, was developed in order to understand the volume changes that take place during the redox process. The model results were in good agreement with the experimental results.

The electrochemical and *electrochemomechanical* behaviour of the first redox couple (redox switching) in acidic media, can be satisfactorily described by two oxidation stages. The first stage shows classical nernstian behaviour with a well defined formal potential, whereas the second stage required a cuasi-Gaussian formal potential distribution. The intermediate state, protoemeraldine, is considered to be a stable form.

Conformational changes of polymeric structures in poly(aryl amines) are the main contributions to the volume changes in strong acidic media during the redox switching. These conformational changes are produced by the changes in bonds angles and by formation of quinoidic structures when the polymer changes its state from leucoemeraldine (completely reduced) to emeraldine (partially oxidized). The experimental evidence indicates anion dependence, with anion-polymer interaction, strongly dependent on the anion nature.

Keywords: Polyaniline, *electrochemomechanical* changes, conformational changes, heterogeneity, polymer-anion interaction.

Este trabajo de Tesis ha dado lugar hasta el presente a las siguientes publicaciones:

- **"Swelling and volume changes of polyaniline upon redox switching"**, L. Lizarraga; E. M. Andrade; F. V. Molina, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2004**, 561, 127-135.

- **"Quasi-equilibrium volume changes of polyaniline films upon redox switching. Formal potential distribution and configurational modeling"**, L. Lizarraga; E. M. Andrade; M. I. Florit; F. V. Molina, *Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109, 18815-18821.

- **"Pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry applied to the identification of different states of polyaniline"**, L. Lizarraga; T. Verdejo; F. V. Molina; F. J. González-Vila:, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2007**, en prensa.

- **"Anion exchange influence on the electrochemomechanical properties of polyaniline"**, L. Lizarraga; E. M. Andrade; F. V. Molina, *Electrochimica Acta*, **2007**, en prensa.

Indice

I. Introducción

I.1. Polímeros Conductores..... 3

I.2. Polianilina..... 6

I.2.1. Síntesis de PANI..... 7

I.2.2. Electroquímica de PANI..... 8

I.2.3. Propiedades mecánicas de PANI. Cambios dimensionales..... 12

I.2.4. Propiedades espectroscópicas de PANI..... 14

I.3. Contenido de la Tesis..... 16

I.4. Bibliografía..... 17

II. Polimerización

II.1. Introducción..... 25

II.2. Materiales y Métodos..... 27

II.2.1. Soluciones..... 27

II.2.2. Materiales y equipos..... 27

II.3. Técnica: Voltametría Cíclica..... 29

II.4. Resultados y Discusión..... 30

II.4.1. PANI 1.0 30

II.4.2. PANI 1.2 y PANI 1.4..... 32

II.4.3. POAN..... 34

II.5. Bibliografía..... 36

III. Cambios de volumen de PANI en la conmutación redox

III.1. Parte Experimental..... 39

III.1.1. Celda de Observación Microscópica..... 39

III.1.2. Instrumentación para la obtención de imágenes microscópicas..... 41

III.1.3. Soluciones..... 42
III.1.4. Obtención de imágenes para visualizar cambios de volumen en los *films* poliméricos..... 42
III.2. Resultados..... 45
III.2.1. Volumen de las películas y grado de hinchamiento..... 45
III.2.2. Evaluación de los cambios relativos de volumen..... 46
III.2.3. Resultados de cambios relativos de volumen..... 48
III.3. Discusión..... 53
III.3.1. Ciclo Estacionario..... 54
III.3.2. Primer ciclo..... 57
III.3.3. Influencia del Anión..... 58
III.4. Bibliografía..... 59

IV. Cambios de volumen: influencia del anión, la composición del polímero y las condiciones de síntesis

IV.1. Métodos..... 63
IV.2. Resultados..... 64
IV.2.1. PANI 1.0..... 64
IV.2.2. PANI 1.2 y 1.4..... 70
IV.2.3. POAN..... 72
IV.3. Discusión..... 76
IV.4. Bibliografía..... 83

V. Estudios por espectroscopía infrarroja

V.1. Métodos..... 87
V.1.1. Polimerización..... 87
V.1.2. PANI en presencia de distintos aniones..... 88

V.1.3. Intercambio de aniones..... 88

V.2. Resultados y discusión..... 89

V.2.1. Interacción de polianilina con aniones..... 89

V.2.2. Intercambio de aniones..... 92

V.3. Bibliografía..... 96

VI. Estudios por métodos basados en espectrometría de masas

VI.1. Introducción..... 99

VI.2. Materiales y métodos..... 101

VI.2.1. Polimerización..... 101

VI.2.2. Medidas de pirólisis..... 101

VI.2.3. Medidas de UV-MALDI-TOF..... 102

VI.3. Resultados y Discusión..... 104

VI.3.1. Pirólisis GC/MS..... 104

VI.3.2. UV-MALDI-TOF..... 107

VI.4. Bibliografía..... 112

VII. Cambios de volumen en condiciones estacionarias. Modelado estadístico

VII.1. Introducción..... 115

VII.2. Experimental..... 116

VII.2.1. Preparación de los *films* y observación microscópica..... 116

VII.2.2. Experimentos cronoamperométricos con captura de imágenes..... 116

VII.3. Modelo Teórico..... 121

VII.3.1. Comportamiento Electroquímico..... 123

VII.3.2. Estadística Configuracional..... 129

VII.3.2.1. Contribución de Mezcla..... 130

VII.3.2.2. Contribución Electrostática..... 132

VII.3.2.3. Contribución de la Deformación..... 135

VII.3.2.4. Condición de Equilibrio de Hinchamiento..... 139

VII.3.3. Cálculos Numéricos y Resultados..... 140

VII.4. Discusión..... 144

VII.5. Bibliografía..... 148

VIII. Discusión general y conclusiones

VIII.1. Discusión general..... 153

VIII.2. Conclusiones..... 159

VIII.3. Bibliografía..... 161

Apéndice. Cálculo de r^2 para cadenas poliméricas

Cálculo de r^2 para cadenas poliméricas..... 165

Cadenas de libre rotación..... 167

Determinación de r^2..... 168

Listado de acrónimos y símbolos más usados

PANI: Polianilina.

LE: Leucoesmeraldina.

PE: Protoesmeraldina.

EM: Esmeraldina.

PAN: Pernigranilina.

PANI 1.0: *films* de polianilina sintetizados a un límite anódico de 1,0 V.

PANI 1.1: *films* de polianilina sintetizados a un límite anódico de 1,1 V.

PANI 1.2: *films* de polianilina sintetizados a un límite anódico de 1,2 V.

PANI 1.4: *films* de polianilina sintetizados a un límite anódico de 1,4 V.

POAN: Poli-*o*-anisidina.

ERH: Electrodo Reversible de Hidrógeno.

A_0 : Área de la primera imagen capturada del *film*.

$\Delta A/A$: Cambio relativo en el área observada del *film*.

D : Diámetro máximo del *film*.

E : Potencial aplicado respecto al electrodo reversible de hidrógeno.

E_a : Limite anódico utilizado en la síntesis de los *films*.

$E_1^{0'}$: Potencial formal redox de la primera etapa en la conmutación redox entre los estados leucoesmeraldina y esmeraldina.

$E_2^{0'}$: Potenciales formales redox de la segunda etapa en la conmutación redox entre los estados leucoesmeraldina y esmeraldina.

$E^{0'}_{2,m}$: Valor del máximo de la distribución de $E^{0'}_2$.

h : Espesor del centro del *film*.

j : Densidad de corriente.

M : Número total de unidades monoméricas que posee el *film*.

n : Número de unidades tetraméricas redox que posee el *film*.

N_1 : Número de moléculas de electrolito en el *film*.

N_2 : Número de moléculas de polímero en el *film*.

n_m : Número promedio de unidades monoméricas que posee cada molécula de polímero.

Q : Carga anódica.

Q_a : Carga anódica del primer pico anódico.

Q_E : Carga total inyectada para cada potencial al *film* respecto del estado completamente reducido y relajado en límite catódico.

q_i : Carga que circuló por el *film* en cada salto de potencial.

Q_m: Carga máxima inyectada al *film* en el potencial del límite anódico.

$\overline{r^2}$: Valor cuadrático medio de la longitud inicio-fin del polímero.

ν_1 : Volumen parcial del electrolito en el *film* de polímero hinchado.

ν_2 : Volumen parcial molar del monómero en el *film* de polímero hinchado.

v : Velocidad de barrido.

$\Delta V/V$: Cambio relativo de volumen del *film*.

V_c : Volumen del *film* hinchado completamente reducido y relajado.

V: Volumen calculado del *film* a partir del valor de área observado.

V_0 : Volumen no perturbado de la red polimérica seca.

V_{0r} : Volumen no perturbado del *film* seco en el estado leucoesmeraldina.

$\Delta V/V_{net}$: Cambio de volumen observado en el límite catódico luego de cada ciclo con respecto al volumen inicial del *film*.

x_{LE}: Fracción de unidades redox en el estado leucoesmeraldina.

x_{PE}: Fracción de unidades redox en el estado protoesmeraldina.

x_{EM}: Fracción de unidades redox en el estado esmeraldina.

α_{LE} : Fracción protonada de cada estado leucoesmeraldina.

α_{PE} : Fracción protonada de cada estado protoesmeraldina.

α_{EM} : Fracción protonada de cada estado esmeraldina.

χ : Calor de mezcla de Van Laar.

φ_1: Fracción de volumen de electrolito dentro del *film*.

φ_2: Fracción de volumen de polímero dentro del *film*.

CAPITULO I

INTRODUCCION

CAPITULO I: Introducción

I.1. Polímeros Conductores

En 1976, Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa y Alan Heeger descubrieron los polímeros conductores y la posibilidad de doparlos para poder obtener el rango completo de propiedades conductoras desde un comportamiento de tipo aislante hasta uno metálico [1, 2]. Los polímeros conductores son la más reciente generación de polímeros. MacDiarmid, Shirakawa y Heeger han sido galardonados con el Premio Nobel en Química en 2000 "por el descubrimiento y desarrollo en el campo de polímeros semiconductores y metálicos [3]".

A continuación, se presenta un breve desarrollo histórico de la ciencia de polímeros. Los materiales poliméricos han sido empleados por el hombre desde los tiempos prehistóricos en las formas de madera, hueso, piel y fibras. Sin embargo, la química orgánica como ciencia se inició recién en el siglo XVIII, mientras que el estudio polimérico en forma molecular se desarrolló en el siglo XX. Hernmann Staudinger desarrolló el concepto de macromoléculas durante la década de 1920 y fue galardonado con el Premio Nobel en Química en 1953 "por sus descubrimientos en el campo de la química de macromoléculas". Wallace Carothers inventó el nylon en 1935 realizando investigaciones para DuPont; y fue el puntapié inicial para el desarrollo industrial de los polímeros sintéticos. En la década de 1950, Karl Ziegler y Giulio Natta descubrieron el método de síntesis polimérica a través de la catálisis, que fue de gran importancia para el desarrollo de la industria moderna del "plástico". Ziegler y Natta fueron galardonados con el Premio Nobel en Química en 1963 "por sus descubrimientos en la química y tecnología de polímeros de alto peso molecular". Paul Flory fue el siguiente científico que realizó importantes avances en este campo; él creó la ciencia moderna de polímeros a través de sus estudios experimentales y teóricos de macromoléculas. La comprensión y entendimiento de los fenómenos de las macromoléculas han sido resumidos en su libro "*Principles of Polymer Chemistry"*, publicado en 1953, y que es de

utilidad actualmente (conceptos de Flory se emplean en esta Tesis para desarrollar un modelo teórico). Flory fue galardonado con el Premio Nobel en Química en 1974 “por sus fundamentales logros experimentales y teóricos en la química física de las macromoléculas”.

Los polímeros saturados estudiados por Staudinger, Flory, Ziegler y Natta son aislantes, y por ello no fueron interesantes desde el punto de vista de los materiales electrónicos. Sin embargo, solamente son aislantes los polímeros saturados (en los cuales los cuatro electrones de valencia de cada átomo de carbono están comprometidos en enlaces covalentes). Los polímeros conjugados presentan una configuración electrónica fundamental diferente. En ellos, las uniones químicas dan lugar a un electrón desapareado (el electrón π) por átomo de carbono. Por lo tanto, se producen enlaces π por solapamiento entre los orbitales p de los átomos de C de configuración sp^2, produciendo la deslocalización de los electrones a través de la cadena polimérica. Esta deslocalización electrónica provee la posibilidad de tener cargas móviles a través de la cadena polimérica.

La estructura electrónica en polímeros conductores está determinada por la simetría de la cadena (el número y el tipo de átomos dentro de la unidad repetitiva) dando lugar a propiedades desde semiconductoras hasta metálicas. El Profesor Bengt Rånby en su Simposio Nobel en 1991 designó a los polímeros conductores eléctricos como *“la cuarta generación de materiales poliméricos”* [4].

El ejemplo clásico es poliacetileno $(\text{-CH-})_n$, en el cual cada carbono tiene uniones σ con los dos carbonos vecinos y un átomo de hidrógeno; y además cada átomo de carbono tiene un electrón π. Sin embargo, la estructura del poliacetileno es dimerizada donde la unidad repetitiva es $(\text{-CH=CH-})_n$ por un fenómeno denominado como “Inestabilidad de Peierls” [5]. Por ello, las bandas π están divididas entre π y π^*. En cada una de estas bandas puede haber 2 electrones por átomo de carbono, encontrándose la banda π llena y la banda π^* vacía. La diferencia de energía entre el mayor estado ocupado de la banda π y el menor estado desocupado en la banda π^* es la energía del salto de banda π–π^* (*band gap*), E_g.

La estructura de enlaces alternados del poliacetileno es característica de los polímeros conjugados (ver Figura I.1). Dado que no existen bandas parcialmente llenas, es que los polímeros conjugados son típicamente semiconductores. El valor de E_g depende de la estructura molecular de las unidades repetitivas; y por ello la química sintética provee la posibilidad y el desafío de controlar la energía del *gap* a nivel de diseño molecular.

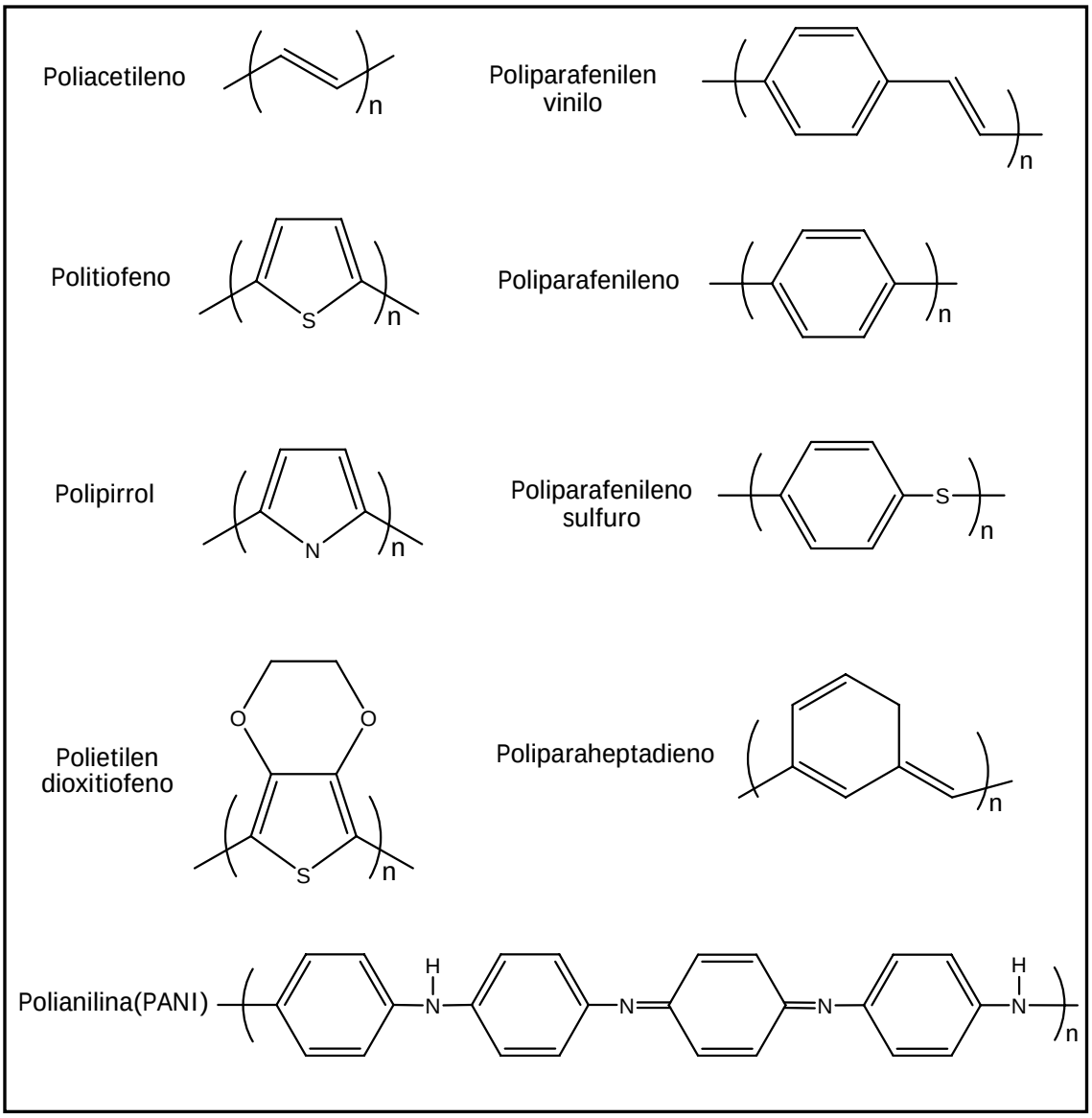


Figura I.1. Ejemplos de estructuras moleculares de polímeros conjugados

El "dopado" reversible de polímeros conductores, con el control asociado de la conductividad eléctrica en el rango de comportamiento desde aislante hasta metálico, puede ser realizado químicamente o electroquímicamente. Por

medio del dopado, el potencial electroquímico del electrón (o nivel de Fermi) se mueve por una reacción redox o por una reacción ácido-base dentro de una región de energía donde haya una alta densidad de estados electrónicos. La electroneutralidad de las cargas es mantenida por el ingreso de contraiones; por ellos, los polímeros metálicos son sales. La conductividad eléctrica proviene de la existencia de portadores de carga (por el dopado) y de la habilidad de estos portadores de carga de moverse a través de la bandas π. En consecuencia, los polímeros conjugados dopados son buenos conductores por dos razones: (i) el dopado introduce transportadores dentro de la estructura electrónica. Cada unidad repetitiva es un potencial sitio redox. Los polímeros conjugados pueden ser dopados tipo-n (reducido) o tipo-p (oxidado) a una densidad relativamente alta de transportadores de carga [6]. (ii) La atracción de un electrón en una unidad repetitiva con el núcleo de un átomo de una unidad vecina produce la deslocalización de los transportadores a través de la cadena polimérica (fenómeno de *hopping*). La movilidad de los transportadores de carga es extendida en las tres dimensiones a través de transferencia electrónica entre cadenas.

La electroquímica de los polímeros conductores dopados fue descubierta por MacDiarmid y Hegeer en 1980 y originó diversas líneas de investigación científica [7]. Sin embargo, aún hasta 1990 no se habían encontrado ejemplos de polímeros metálicos estables, requerimiento necesario para su posible uso en productos industriales. Este importante problema fue solucionado con Polianilina (PANI). La PANI es muy atractiva como un material conductor por varias razones: el monómero es económico; la reacción de polimerización es directa y se produce con un alto rendimiento; presenta una excelente estabilidad; y además posee interesantes propiedades redox asociadas con los átomos de nitrógeno de las cadenas poliméricas [8 y referencias citadas allí].

I.2. Polianilina

La polianilina (PANI) es el ejemplo más representativo y más estudiado de los polímeros de arilaminas, formados por anillos bencénicos unidos entre sí por

átomos de nitrógeno. Por sustitución en los anillos se obtienen otras poliarilaminas con distintas propiedades, como por ejemplo poli-o-toluidina (poli-2-metilanilina) y poli-*o*-anisidina (poli-2-metoxianilina). La PANI ha sido investigada por más de 100 años. Letheby [9] descubrió en 1862 que el producto final de la oxidación anódica de la anilina en solución acuosa de ácido sulfúrico era un precipitado verde oscuro. Subsiguientes trabajos verificaron este resultado y denominaron a este precipitado como "negro de anilina". Mohilner *et al.* [10] realizaron las primeras investigaciones para comprender la cinética y el mecanismo de polimerización de PANI sobre electrodos de platino. Luego, fue redescubierta junto con las demás arilaminas a fines de la década de 1970 por MacDiarmid, Shirakawa y Heeger *et al*. [1] por su característica de polímero conductor. MacDiarmid *et al.* [11] encontraron, a mediados de la década de 1980, que la PANI puede ser convertida a su estado conductor a través de dos rutas independientes: oxidación (química o electroquímicamente) de una forma reducida protonada, o protonación de una forma oxidada base a través de reacciones ácido-base. Estos dos caminos se muestran más adelante.

Una de las características importantes de PANI y demás arilaminas es el gran rango de aplicaciones propuestas para su uso, incluyendo actualmente campos como actuadores [12,13], dispositivos electrocrómicos y fotovoltaicos [14-16], baterías secundarias [17], celdas de combustible [18], supercapacitores [19,20], sensores iónicos [21,22], biosensores [23-25], electrocatálisis [26], y protección contra la corrosión [27,28], más otros campos de aplicaciones [29-31].

La síntesis, la electroquímica y las propiedades mecánicas y espectroscópicas que se presentarán para PANI a continuación son similares para otras arilaminas, como poli *o*-toluidina (POT) y poli *o*-anisidina (POAN).

I.2.1. Síntesis de PANI

La PANI puede ser polimerizada por vía oxidativa de anilina en solución acuosa ácida tanto química como electroquímicamente. La PANI sintetizada de manera química (a través de la reacción del monómero con un oxidante fuerte,

típicamente persulfato) resulta en un polvo que puede ser comprimido en pastillas. La PANI obtenida electroquímicamente, a través de oxidación sobre un electrodo, produce *films* adherentes al electrodo y prácticamente sin rugosidades [32]. El método electroquímico de voltametría cíclica [33] presenta la ventaja de permitir un buen control de los parámetros de polimerización. En el Capítulo II se discute la cinética y el mecanismo de polimerización de PANI sobre electrodo de platino, en base a numerosos estudios informados en literatura [10, 34-47].

I.2.2. Electroquímica de PANI

Por las potenciales aplicaciones y sus características interesantes, la electroquímica de las arilaminas (principalmente PANI) ha sido intensamente estudiada en las últimas décadas [32, 48-51].

En la Figura I.2 se muestran las estructuras aproximadas de las diferentes formas de PANI en forma de tetrámeros. Los nombres presentados son los nombres clásicos de estas formas [52]. También se indica el color que poseen las mismas cuando se observan *films* delgados de PANI sobre la superficie de un metal altamente reflectivo como el platino de acuerdo a McDiarmid y colaboradores [32]. En la Figura I.2.a se presenta la estructura completamente reducida de PANI perteneciente a la forma estable y aislante Leucoesmeraldina, LE, donde solamente hay estructuras bencénicas presentes; en la parte superior de la Figura I.2.a se presenta la forma LE base en la cual todos los átomos de nitrógeno se encuentran desprotonados, y en la parte inferior de la Figura I.2.a se muestra la LE sal donde todos los nitrógenos se encuentran protonados, y se presentan los contraiones que compensan la carga de la cadena polimérica. La Figura I.2.b presenta la estructura de la forma intermedia denominada Protoesmeraldina, PE, que presenta un átomo de nitrógeno con la configuración catión-radical, también denominado polarón, en cada unidad tetramérica; en la parte superior de la Figura I.2.b se representa la forma PE base completamente desprotonada, mientras que la estructura inferior pertenece a la forma PE sal.

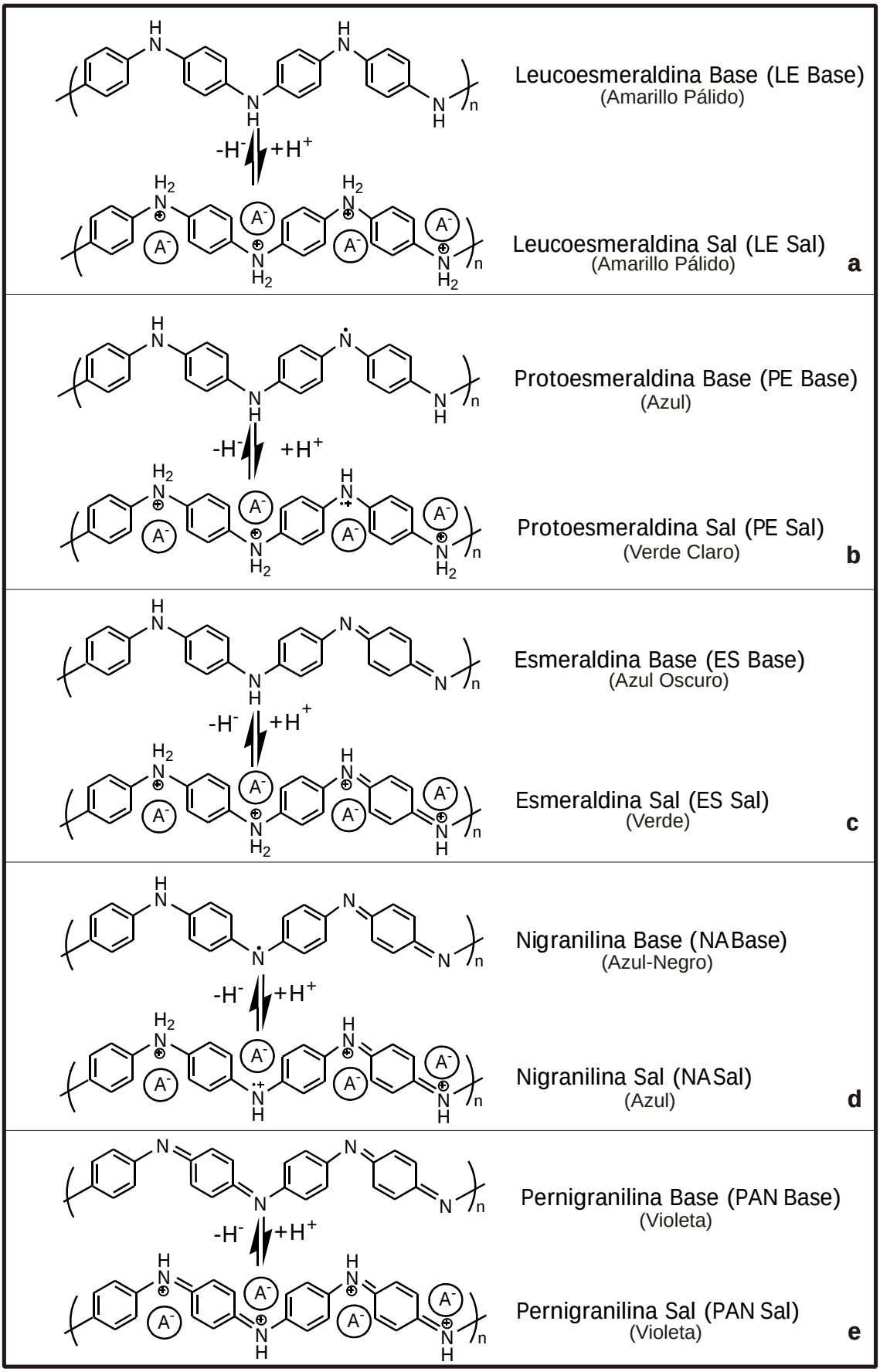


Figura I.2. Estructuras moleculares de las distintas formas de PANI

La Figura I.2.c muestra la forma estable de PANI parcialmente oxidada Esmeraldina, EM, en la cual la mitad de los átomos de nitrógeno se encuentran en su estado reducido amínico y la otra mitad de los nitrógeno en su estado oxidado imínico, siempre por cada tetrámero. Además, esta forma presenta en su estructura un anillo quinónico por cada tres anillos bencénicos; esta configuración también se denomina bipolarón. En la parte superior de la Figura I.2.c se presenta la estructura EM sal completamente desprotonada. En la parte inferior de la Figura I.2.c se muestra la estructura EM sal, que es la forma de PANI que tiene propiedades conductoras debido a la deslocalización electrónica que presenta. La Figura I.2.d muestra la estructura de la forma intermedia llamada Nigranilina, NA, que posee por cada unidad tetramérica dos átomos de nitrógeno en el estado oxidado imínico, uno en el estado reducido amínico y uno en el estado catión-radical. Por último, en la Figura I.2.e se presenta la estructura de la forma completamente oxidada denominada Pernigranilina, PAN, en la cual los 4 átomos de nitrógeno de la unidad tetramérica están en su estado oxidado imínico. En general, debe tenerse en cuenta que éstas son estructuras formales para describir el polímero en términos de unidades representativas, y la estructura real de cadenas largas puede ser más compleja.

Desde los primeros estudios electroquímicos de PANI que reportan las reacciones electroquímicas de reducción y oxidación en solución acuosa ácida se informan las siguientes reacciones [8, y referencias citadas allí]:

$$[\text{-B-NH-B-NH-B-NH-B-NH}]_N(H^+)_{4\alpha N} \longrightarrow [\text{-B-NH-B-NH-B-NH}^+\text{=Q=NH}^+]_N(H^+)_{2\alpha N} + 2\,N\,e^- + 2\,N\,\alpha\,H^+ \qquad \textbf{(I.1)}$$

$$[\text{-B-NH-B-NH-B-NH}^+\text{=Q=NH}^+]_N(H^+)_{2\alpha N} \longrightarrow [\text{-B-NH}^+\text{=Q=NH}^+\text{-B-NH}^+\text{=Q=NH}^+]_N + 2\,N\,e^- + 2\,N\,\alpha\,H^+ \qquad \textbf{(I.2)}$$

En la reacción I.1 se presenta la conmutación redox entre los estados LE y EM, donde -NH- representa a grupos amino, $-NH^+=$ representa a los grupos imino protonados, B representa anillos bencénicos, Q anillos quinónicos y N es el número de unidades de tetrámeros que forman la cadena polimérica. En las reacciones I.1 y I.2, α es la fracción de unidades de aminas protonadas, y

$(H^+)_{4\alpha N}$ y $(H^+)_{2\alpha N}$ representan el número total de H^+ unidos a unidades bencénicas en las formas LE y EM respectivamente. Al escribir las reacciones I.1 y I.2 se ha supuesto que el polímero se halla inmerso en medio ácido moderado a fuerte, ya que los átomos de nitrógeno imínicos se consideran totalmente protonados, lo cual se considera que ocurre a pH < 4-5; de lo contrario estarían parcialmente protonados con un grado de protonación diferente al de los N amínicos (esto se discute en el Capítulo IV).

La reacción I.1 se produce a un potencial de 0,40 V respecto del Electrodo Reversible de Hidrógeno (ERH). Para esta reacción se ha propuesto un mecanismo en dos etapas siendo el intermediario la forma PE [32, 53-55] (se discute con más detalle en el Capítulo III).

La reacción I.2 corresponde a la conmutación redox entre las formas EM y PAN que se produce a un potencial de 0,90 V respecto del ERH. Pero la forma PAN es proclive a reacciones de hidrólisis, y por lo tanto, el *film* polimérico de PANI se degrada cuando se encuentra en la forma PAN [35, 37]. El producto principal de degradación por hidrólisis de la forma PAN es *p*-benzoquinona.

Cuando se aplica un barrido de potencial a *films* de PANI se observan dos picos voltamétricos a 0,40 y 0,90 V respecto del ERH que son debidos a las reacciones I.1 y I.2, respectivamente. La presencia de picos voltamétricos intermedios a los potenciales mencionados es indicio de la existencia de entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas [35,43].

Cuando se utilizan *films* de PANI para diferentes aplicaciones por sus propiedades redox, como por ejemplo en actuadores [56] o sensores [21-25], se aprovecha la transición (conmutación redox) entre la forma aislante completamente oxidada LE y la forma parcialmente oxidada conductora EM (reacción I.1) debido a que la forma PAN degrada al *film* polimérico. Los diversos cambios que sufre el polímero en la conmutación redox dan lugar a las distintas aplicaciones; por ejemplo, los cambios dimensionales llevan a la posibilidad de desarrollar actuadores mientras que el marcado cambio de conductividad eléctrica lo hace muy interesante para sensores. Cabe mencionar

que aunque esta transición ha sido ampliamente estudiada, sus detalles aún no son completamente conocidos.

I.2.3. Propiedades mecánicas de PANI. Cambios Dimensionales.

Los cambios dimensionales que ocurren en *films* de PANI han sido comparativamente menos estudiados que las propiedades electroquímicas de los mismos. En cambio, en otros polímeros conductores como el polipirrol, existe una gran cantidad de investigaciones dedicadas a los cambios dimensionales durante la conmutación redox entre sus estados y sus posibles aplicaciones para actuadores, músculos artificiales, etc. [57-61].

Los cambios dimensionales en la oxidación de LE a EM en PANI han sido estudiados empleando diversas técnicas como electrogravimetría [62], elipsometría [63-66], experimentos de desplazamiento lineal [67-69] y microscopía de barrido electrónico [70], y han sido denominadas propiedades electroquimiomecánicas.

PANI también ha sido propuesta para actuadores mecánicos [71-74], pero aún no ha alcanzado el grado de desarrollo que posee el polipirrol para este tipo de dispositivos.

Los cambios de volumen y longitudinales (en una dimensión) han sido generalmente atribuidos al intercambio protón/anión (dopado/desdopado) tanto para *films* polimerizados electroquímicamente [60, 63] como para *films* y fibras de PANI sintetizados químicamente. Estos cambios fueron observados en medio acuoso [67, 68, 72, 75, 76] y también en medios no acuosos [77]. Sin embargo, los estudios realizados con la microbalanza de cristal de cuarzo [78, 79] indican que el movimiento de agua existe y tendría un rol significativo en el proceso.

Desilvestro *et al.* [62] realizaron medidas gravimétricas *in situ* utilizando un electrodo de Pt de gran área por su forma de grilla, colgado de una balanza digital en soluciones de HCl, $HClO_4$ y H_2SO_4 y determinaron los volúmenes en forma indirecta utilizando soluciones de electrolito de diferentes densidades. En

este estudio han encontrado un incremento del volumen durante la oxidación en el rango del 6% en H_2SO_4 y cercano al 14 % en HCl; asignando el cambio de masa total (en medios ácidos fuertes, con un valor de la función de Hammet < -1) a la expulsión de H^+ combinado con la entrada de agua. Cabe destacar que el cambio de volumen no se encuentra directamente relacionado con el balance de iones. Sin embargo, teniendo en cuenta estudios más recientes [82,83], es posible que el balance entre la expulsión de protones en la primera parte de la conmutación redox y la entrada de aniones en la segunda parte diera como resultado una expulsión neta de protones en el proceso global.

Herord y Schlenoff [67] estudiaron la elongación de *films* de PANI mecánicamente estirados y no estirados, soportados verticalmente y sujetados elásticamente por la parte inferior en una solución de medio ácido. En el trabajo, se describe un comportamiento anisotrópico para los *films* estirados e isotrópico para los no estirados. Para este último, se informa una elongación total cercana al 2% entre los estados reducido y oxidado en un medio de H_2SO_4. También se observa una evolución hacia una mayor elongación con el ciclado potenciostático consecutivo. En este trabajo, la oxidación y reducción fueron realizados de manera galvanostática, lo cual evita que el *film* se encuentre completamente reducido, y por este hecho se podría explicar la pequeña elongación observada.

Kaneto y colaboradores han sido de los primeros en proponer el uso de PANI para actuadores o "músculos artificiales" [72]. En la mayoría de sus estudios [68, 69, 72, 76] han empleado *films* bajo tensión mecánica, colgando una masa en la parte inferior de un *film* orientado verticalmente. Generalmente, han empleado *films* estirados que muestran comportamiento anisotrópico. Para *films* no estirados en HCl 1 M encontraron una evolución de elongación a través del ciclado, con una elongación total del orden del 3-4 %.

Más recientemente, Smela *et al.* ([74] y referencias citadas allí) estudiaron fibras y *films* de PANI, en ambos casos estirados a través de medidas de fuerza o estiramiento. Allí, se informa una elongación ("strain") del orden del 2 %. Estos autores también observaron algún tipo de evolución en los primeros ciclos, en su mayor parte debido al reemplazo de un anión de gran tamaño

(proveniente de la síntesis) por Cl^-. Sin embargo, el rango de potencial que han utilizado incluye el estado pernigranilina, que como es sabido, se degrada en medio acuoso, por lo que los autores observaron quebraduras en el *film*. No informaron efectos del anión sobre los cambios dimensionales.

En la mayoría de los estudios recientes, utilizando como se indicó películas sometidas a esfuerzos de estiramiento, se han explicado los resultados en términos del "Modelo Elástico Difusivo" de Madden *et al.* [61 y referencias allí citadas]. Este modelo explica el comportamiento electroquímico y mecánico de polímeros conductores en términos de capacidad de transporte de iones a través del *film*, primordialmente en base a su tamaño. Se considera que, al aplicar un potencial a un *film* de polímero se induce la difusión de iones entrando o saliendo del mismo según su tamaño: por ejemplo, al aplicar un potencial positivo respecto de la solución oxidando al polímero, se inducirá el ingreso de aniones o el egreso de cationes, según su tamaño relativo; si el catión está impedido de moverse, entrarán aniones y el volumen del polímero aumentará, mientras que en el caso contrario se producirá el egreso de cationes y una disminución de volumen en la oxidación. Este modelo predice en general bastante bien el comportamiento mecánico y la respuesta en impedancia electroquímica de polipirrol y polímeros similares. Sin plantear explícitamente dicho modelo el grupo de Mattes [73-75], explica el comportamiento de actuadores de PANI (*films* o fibras sometidos a esfuerzo de elongación previo) en base a ingreso y egreso de aniones, y atribuye a la química redox y ácido-base de PANI las diferencias entre diversos autores [74].

I.2.4. Propiedades espectroscópicas de PANI

La técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) ha sido utilizada para estudiar cualitativamente las diferentes formas de PANI [81-83] y de polímeros similares [84]. En literatura se asocian los diferentes picos que se encuentran en el espectro de FTIR con las estructuras presentes en las cadenas poliméricas de PANI.

Las bandas de alrededor de 1500 y 1600 cm^{-1} usualmente se asignan a deformaciones de los anillos bencénicos [85]. Sin embargo, para PANI Tang *et al.* [86] indican que el pico que se encuentra a 1600 cm^{-1} está asociado a los anillos quinónicos mientras que el pico a 1500 cm^{-1} se encuentra relacionado con los anillos bencénicos. Los espectros de la forma LE presentan un valor pequeño para el cociente entre las intensidades de los picos a 1600 cm^{-1} y 1500 cm^{-1}, consistente con la presencia predominante de unidades bencénicas en la forma LE. La forma EM base, que en su estructura presenta igual cantidad de unidades quinónicas que bencénicas, posee picos con igual intensidad a 1600 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} [8]. Además, las variaciones en los números de onda de los picos centrados en 1500 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} están asociadas a tensiones en los anillos [85].

El pico de 1380 cm^{-1} está asociado con la absorción débil del estiramiento N=C cuando los átomos de N presentan configuración imínica [87]. Por ello, el pico de 1380 cm^{-1} no está presente en el espectro de la forma LE, mientras que el espectro de la forma EM sí lo tiene.

Además, para la forma EM completamente protonada, la banda ancha por encima de los 2000 cm^{-1} y la banda ancha cercana a los 1150 cm^{-1} han sido asociadas con la alta conductividad eléctrica y un alto grado de deslocalización electrónica en PANI [86, 87]. Estas bandas no se observan en la forma EM base que posee propiedades de aislante.

El espectro UV-visible de LE muestra una fuerte banda de absorción centrada en 345 nm (3,6 eV), y una débil absorción a 635 nm (~2,0 eV) [88,89]. Estas bandas han sido asignadas a la transición π-π^* [90-92]. El espectro de absorción de la forma EM presenta un pico intenso adicional cercano a la zona de 2,0 eV, que es atribuido a la transición de excitación de transferencia de carga desde el mayor nivel energético ocupado al menor nivel energético desocupado (HOMO-LUMO) [90, 91]. Por ello, el espectro de la forma LE indica la existencia de una pequeña fracción de grupos quinónicos [90]; y por lo tanto, la dificultad de obtener la forma LE completamente reducida.

Otras técnicas espectroscópicas han sido empleadas para estudiar los estados redox de PANI. Por ejemplo, la técnica de espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^{1}H (RMN-^{1}H) [93] y RMN-^{13}C en estado sólido [94-96] han sido utilizadas para determinar, cualitativamente, la presencia de unidades imínicas/amínicas o quinónicas/bencénicas en PANI.

I.3. Contenido de la Tesis

- En el Capítulo II se describe la técnica de electropolimerización empleada para obtener los diferentes *films* empleados en los trabajos experimentales de la Tesis.
- En el Capítulo III se analizan los cambios de volumen de PANI en la conmutación redox entre los estados LE y EM utilizando la técnica de microscopía óptica en diferentes medios ácidos.
- En el Capítulo IV se estudia la influencia del anión, la composición del polímero y las condiciones de síntesis en los cambios de volumen.
- En el Capítulo V se presentan los resultados del análisis por espectroscopía infrarroja para investigar las interacciones anión-polímero.
- En el Capítulo VI se presentan los resultados del análisis de las formas de PANI EM y LE por medio de las técnicas de espectrometría de masa: UV-MALDI-TOF y Pirólisis-CG-EM.
- En el Capítulo VII se describe el diseño de un modelo estadístico configuracional para interpretar los cambios de volumen en condiciones estacionarias.
- Finalmente, en el Capítulo VIII se discuten los principales resultados de este trabajo de Tesis en forma global.

I.4. Bibliografía

1. H. Shirakawa; E. J. Louis; A. G. MacDiarmid; C. K. Chiang; A. J. Heeger, *Chem. Commun.*, **1977**, 578-580.

2. C. K. Chiang; C. R. Fincher Jr.; Y. W. Park; A. J. Heeger; H. Shirakawa; E. J. Louis, *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, *39*, 1098-1101.

3. A. J. Heeger, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 8475-8491.

4. W. R. Salaneck; I. Lundström; B. Rånby, In *Conjugated Polymers and Related Materials: The Interconnection of Chemical and Electronic Structures*, Eds. Oxford University Press; Oxford, U.K., **1993**, Cap. 3.

5. R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Clarendon, Oxford, **1964**.

6. C. K. Chiang; S. C. Gau; C. R. Fincher Jr.; Y. W. Park; A. G. MacDiarmid, *Appl. Phys. Lett.*, **1978**, 33, 18-20.

7. P. J. Nigrey; A. G. MacDiarmid; A. J. Heeger, *Chem. Commun.*, **1979**, 96, 594-595.

8. E. T. Kang; K. G. Neoh; K. L. Tan, *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, 23, 211-324.

9. H. Letheby, *J. Chem. Soc*, **1862**, 15, 161-163.

10. D. M. Mohilner; R. N. Adams; W. J. Argersinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 3618-3622.

11. W. R. Salaneck; I. Lundstrom; W. S. Haung; A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **1986**, 13, 291-297.

12. G. Vozzi; F. Carpi; A. Mazzold, *Smart Mater. Struct.*, **2006**, 15, 279-287.

13. G. M. Spinks; V. Mottaghitalab; M. Baharami-Samani; P. G. Whitten; G. G. Wallace, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 637-640.

14. C.-H. Yang, Y.-K. Chih, W.-C. Wu, C.-H. Chen, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2006**, 9, C5-C8.

15. E. Kim; S. Jung, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 6381-6387.

16. R. Valaski; F. Muchenski; R. M. Q. Mello; L. Micaroni; S. S. Roman; I. A. Hümmelgen, *J. Solid State Electrochem.*, **2006**, 10, 24-27.

17. S. C. Canobre; R. A. Davoglio; S. R. Biaggio; R. C. Rocha-Filho; N. Bocchi, *J. Power Sourc.*, **2006**, 154, 281-286.

18. H. Gharibi; M. Zhiani; R. A. Mirzaie; M. Kheirmand; A. A. Entezami; K. Kakaei; M. Javaheri*, J. Power Sourc.*, **2006**, 157, 703-708.

19. V. Gupta; N. Miura*, Mater. Lett.*, **2006**, 60, 1466-1469.

20. T. C. Girija; M. V. Sangaranarayanan, *Synth. Metals*, **2006**, 156, 244-250.

21. Y.-C- Luo; J.-S. Do*, Sens. Actuat. B*, **2006**, 115, 102-108.

22. T. Lindfors; L. Harju; A. Ivaska, *Anal. Chem.*, **2006**, 78, 3019-3026.

23. X. Yin; J. Ding; S. Zhang; J. Kong, *Biosens. Bioelectr.*, **2006**, 21, 2184-2187.

24. S. Sing; P. R. Solanski; M. K. Pandey; B. D. Malhotra*, Anal. Chim. Acta*, **2006**, 568, 126-132.

25. K. Grennan; A. J. Killard; C. J. Hanson; A. A. Cafolla; M. R. Smyth, *Talanta*, **2006**, 68, 1591-1600.

26. Z.-A. Hu; X.-L. Shang; Y.-Y. Yang; C. Kong; H.-Y. Wu, *Electrochim. Acta*, **2006**, 51, 3351-355.

27. A. T. Ozyılmaz; M. Erbi; B. Yazıcı, *Thin Solid Films*, **2006**, 496, 431-437.

28. D. Sazou; D. Kosseoglou, *Electrochim. Acta*, **2006**, 51, 2503-2511.

29. P. G. Pickup, *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 33, en R. E. White *et al.*, (Eds.) Kluwer Academic- Plenum Publishers, New York, **1999**, 549.

30. R. H. Baughman, L. W. Shacklette, L. Welsenbaumer, E. Plichta and C. Becht, , *Conjugated Polymeric Materials. Opportunities in Electronics, Optoelectronics and Molecular Electronics*, en J. L. Bredas y R. R. Chance, (Eds.) Kluwer, Deventer, Holanda, **1990**, 559-582.

31. P. Chandrasekhar, *Conducting Polymers and Applications*, Kluver Academic Publishers, Boston, MA, **1999**, Cap. 21.

32. W. S. Huang; B. D. Humperey; A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1986**, 82, 2385-2400.

33. A. J. Bard; L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamental and Applications*, John Wiley & Sons Inc., New York, USA, **2001**.

34. D. E. Stilwell; S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **1988**, 135, 2254-2262.

35. H. Yang; A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, 339, 423-449.

36. Y-B. Shim; M-S. Won; S-M. Park; *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, 137, 538-544

37. D. E. Stilwell; S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **1988**, 135, 2497-2502.

38. D. E. Stilwell; S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **1989**, 136, 427-433.

39. B.J. Johnson; S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 1277-1282.

40. S-J, Choi; S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, 149, E26-E34.

41. A. Petr; L. Dunsch, *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 419, 55-59.

42. G. Zotti; S. Cattarin; N. Comisso, *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, 239, 387-397.

43. E.M. Genies; C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*, **1985**, 195, 109-128.

44. E.M. Genies; C. Tsintavis; J.F. Penneau, *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, 249, 97-107.

45. Y. Wei; Y. Sun; X. Tang, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 4878-4881.

46. Y. Wei; G-W.Jang; C-C. Chan; K.F.Hsueh; R. Hariharan; S.A. Patei; C.K.Whitecar, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 7716-7721.

47. A.F. Diaz; J.A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, 111, 111-114.

48. G. P. Evans, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, in H. Gerischer and C. H. Tobías, (Eds.) VCH, New York, **1990**, vol. 1.

49. W. Salaneck; D. Clark, Science and Applications of Conducting Polymers, en E. Samuelsen, Ed. Hilger, Bristol, UK, **1991**.

50. G. Inzelt, Electroanalytical Chemistry, Vol. 18, M. en A. J. Bard, Ed. Dekker, New York, **1994**, 89.

51. T. Tatsuma; T. Sotomura; T. Sato; D. Buttry; N. Oyama, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, L182-L184.

52. A. G. Green; E. Woodhead, *J. Chem. Soc.*, **1910**, 97, 2388-2403.

53. C. Odin; M. Nechtschein; P. Hapiot, *Synth. Metals*, **1992**, 47, 329-350.

54. A. Neudeck; A. Petr; L. Dunsch, *Synth. Metals*, **1999**, 107, 143-158.

55. G. Inzelt, *Electrochim. Acta*, **2000**, 45, 3865-3876.

56. E. Smela; W. Lu; B. R. Mattes, *Synth. Metals*, **2005**, 151, 25-42.

57. T. F. Otero; E. Angulo; J. Rodriguez; C. Santamaría, *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, 341, 369-375.

58. E. Smela; O. Inganäs; I. Lundström, *J. Micromech. Microeng.*, **1993**, 3, 203-205.

59. T. F. Otero; H. J. Grande, *Handbook of Conducting Polymers*, en T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer and J. R. Reynolds (Eds.)M. Dekker, New York, **1998**, 1015-1028.

60. E. W. H. Jager; E. Smela; O. Inganäs, *Science*, **2000**, 290, 1540-1545.

61. P. G. A. Madden; J. D. W. Madden; P. A. Anquetil; N. A. Vandesteeg; I. W. Hunter, *IEEE J. Oceanic Eng.*, **2004**, 29, 696-705.

62. J. Desilvestro; W. Scheifele; O. Haas, *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, 139, 2727-2736.

63. C. Barbero; R. Kotz, *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, 141, 859-865.

64. D. R. Kim; W. Cha; W. Paik, *Synth. Metals*, **1997**, 84, 759-760.

65. R. M. Q. Mello; R. M. Torresi; S. I. Córdoba de Torresi; E. A. Ticianelli, *Langmuir*, **2004**, 16, 7835-7841.

66. L. M. Abrantes; J. P. Correia; M. Savic; G. Jin, *Electrochim. Acta*, **2001**, 46, 3181-3187.

67. T. E. Herod; J. B. Schenloff, *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 951-956.

68. W. Takashima, M. Fukui, M. Kaneko and K. Kaneto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1995**, 34, 3786-3789.

69. W. Takashima; M. Nakashima; S. S. Pandey; K. Kaneto*, Electrochim. Acta*, **2004**, 49, 4239-4244.

70. R. Nyffenegger; E. Ammann; H. Siegenthaler; R. Kötz; O. Haas, *Electrochim. Acta*, **1995**, 40, 1411-1415.

71. Q. Pei; O. Inganäs; I. Lundström, *Smart Mater. Struct.*, **1993**, 2, 1-6.

72. K. Kaneto; M. Kaneko; Y. Min; A. Mac Diarmid*, Synth. Metals*, **1995**, 71, 2211-2212.

73. W. Lu; E. Smela; P. Adams; G. Zuccarello; B. R. Mattes, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 1615-1621.

74. E. Smela; W. Lu; B. R. Mattes, *Synth. Metals*, **2005**, 151, 25-42.

75. B. Qi; W. Lu; B. Mattes, *J. Phys. Chem. B*, **2004**,108, 6222-6227.

76. M. Kaneko; K. Kaneto, *Synth. Metals*, **1999**, 102, 1350-1353.

77. J. K. Avlyanov; Y . Min; A. G. MacDiarmid; A. J. Epstein, *Synth. Metals*, **1995**, 72, 65-72.

78. H. N. Dinh; V. I. Birss, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 443, 63-71.

79. A. R. Hillman; M. A. Mohamoud, *Electrochim. Acta*, **2006**, 51, 6018-6024.

80. C. Barbero; M. C. Miras; O. Haas; R. Kötz, *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, 138, 669-672.

81. T. Fukuda; H. Takezoe; K. Ishikawa; A. Fukuda; H. S. Wood; S. K. Jeong; E. J. Oh; J. S. Suh, *Synth. Met.,* **1995**, 69, 175-176.

82. R. Baddour-Hadjean; F. Fillaux; P. Colomban; A. Gruger; A. Regis; S.F. Parker; L.T. Yu *, Synth. Metals*, **1996**, 81, 211-214.

83. S. Folch; A. Gruger; A. Regis; P. Colomban, *Synth. Metals*, **1996**, 81, 221-223.

84. E .M. Andrade; F. V. Molina; M. I. Florit; D. Posadas, *J. Electroanal Chem*, **1996**, 419, 15-21.

85. L. J. Bellamy, *The infrared spectra of complex molecules*, Wiley, London, **1968**.

86. J. Tang; X. Jing; B. Wang; F. Wang, *Synth. Met.*, **1988**, 24, 231-238.

87. Y. Cao; S. Li; Z.Xue; D.Guo, *Synth. Met.*, **1986**, 16, 305-315.

88. E. T. Kang; K. G. Neoh; T. C. Tan; S. H. Khor; K. L Tan., *Macromolecules*, **1990**, 23, 2918-2926.

89. Y. J. Kim; C. Foster; J. Chiang; A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **1988**, 25, 49-59.

90. R. P. McCall; J.M. Ginder; L.M. Leng; H. J. Ye; S. K. Manohar; J. G. Masters; G. E. Asturias; A.G. MacDiarmid; A. J. Epstein, *Phys. Rev. B*, **1990**, 41, 5202-5213.

91. S. D. Phillips; G. Yu; Y. Cao; A. J. Heeger, *Phys. Rev. B*, **1989**, 39, 10702-10707.

92. D.S. Boudreaux; R. R. Chance; J. F. Wolf; L. W. Shacklette; J. L. Bredas; B. Themans; J. M. André; R. Silbey, *J. Chem. Phys.*, **1986**, 85,4584-4590.

93. S. Kaplan; E. M. Conwell; A.F. Richter; A. G. MacDiarmid, *Macromolecules*, **1988**, 20, 649-654.

94.T. Hjertberg; W. R. Salaneck; I. Ludström; N.L.D. Somasiri; A.G. MacDiarmid, *J. Polym. Sci. C*, **1985**, 23, 503-508.

95. F. Devreux; G. Bidan; A. A. Syed; C. Tsintavis, *J.* Phys. *(Paris)*, **1985**, 46, 1595-1601.

96. C. Menardo; M. Nechtschein; A. Rousseau; J. P. Travers; P. Hany, *Synth. Metals,* **1988**, 25, 311-322.

CAPITULO II

POLIMERIZACION

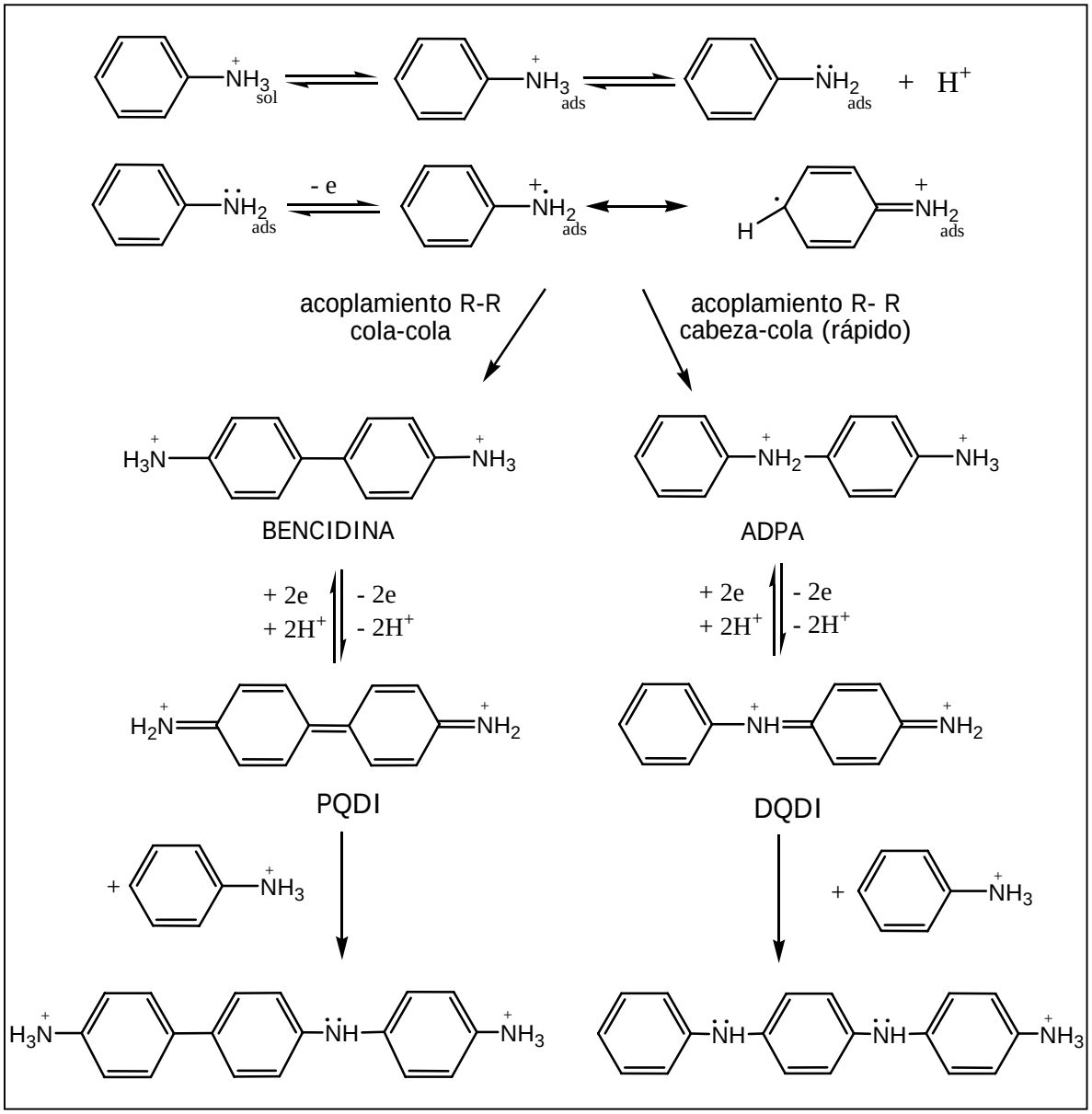
CAPITULO II: Polimerización

II.1. Introducción

Los *films* de Polianilina (PANI) y Poli(o-anisidina) (POAN) fueron sintetizados en forma electroquímica utilizando la técnica de voltametría cíclica [1] en todos los estudios que se describen en la Tesis. Este método de síntesis tiene las ventajas de permitir un buen control de los parámetros de polimerización respecto al método de síntesis química, y además producir películas adherentes fácilmente, ya que la baja solubilidad de los polímeros de arilaminas en la mayoría de los solventes, dificulta la formación de películas sobre superficies a partir del polímero sólido.

Existe una gran cantidad de estudios informados en literatura [2-18 y referencias citadas allí], principalmente en el período 1985-1995, sobre la cinética y mecanística de la polimerización electroquímica de anilina y sus derivados como 2-metilanilina (o-toluidina) y 2-metoxianilina (o-anisidina). La electropolimerización por medio de la oxidación anódica de una solución acuosa ácida de anilina pasa por diferentes intermediarios para finalmente formar PANI [3, 9, 16]. Los primeros intermediarios en formarse son las especies diméricas p-aminodifenilamina (ADPA) y bencidina [2, 3, 7, 9, 12, 13, 15], los cuales no se forman en igual cantidad, siendo ADPA el mayoritario [3]. Los dímeros principales son formados por acoplamiento de radicales de anilina “cabeza-cola”, ADPA, y “cola-cola”, bencidina. También se forma el dímero “cabeza-cabeza”, N-N’-difenilhidracina, que se reorienta rápidamente en el medio fuertemente ácido para dar bencidina [14]. Además, ADPA y bencidina no son estables al potencial de oxidación de la anilina, y reaccionan a menor potencial en un paso de dos electrones oxidándose a estructuras quinónicas que se denominan N-fenil-quinonadiimina (PQDI) y difeno-quinonadiimina (DQDI), respectivamente [9] (Ver Esquema II.1). Estas diiminas reaccionan directamente con moléculas de anilina sin oxidar formando trímeros reducidos, los cuales son oxidados electroquímicamente a estructuras de cationes

dirradicales que nuevamente reaccionan con anilina en solución dando tetrámeros, prosiguiendo la polimerización con sucesivas adiciones de anilina. Este mecanismo para el crecimiento de la polianilina es autocatalítico, ya que el monómero es oxidado más fácilmente por oligómeros o el polímero que por la superficie metálica. Por ello, la naturaleza y cantidad de *film* de PANI electrodepositado sobre la superficie del electrodo acelera la electropolimerización [2,3,7,8,12].



Esquema II.1. Primeras etapas en la polimerización de anilina

Como ya se describió en el Capítulo I, está generalmente aceptado que el pico que aparece aproximadamente a 0,40 V respecto del ERH corresponde a la transformación LE-EM, mientras que el pico alrededor de 0,90 V se adjudica a la cupla EM-PAN. Los picos intermedios que suelen observarse en la electropolimerización podrían deberse a reacciones de hidrólisis y degradación de PANI [2-5], o a la existencia de entrecruzamiento de los polímeros lineales para formar estructuras tridimensionales [11]. Los picos intermedios aumentan su importancia con la sobreoxidación del *film* de PANI [3,11].

II.2 Materiales y Métodos

II.2.1. Soluciones

Para realizar las electropolimerizaciones se utilizaron en todos los casos soluciones de monómero (anilina u o-anisidina) 0,5 M, en un mezcla ácida de H_2SO_4 1,5 M + $HClO_4$ 1,5 M. Para realizar las soluciones se utilizó agua de alta pureza de un sistema Milli-Q. Los reactivos utilizados fueron de calidad AR. La anilina y *o* -anisidina fueron previamente destiladas a baja presión en presencia de Zn en polvo para evitar la impurificación por formación de oligómeros. Las soluciones fueron desgasificadas con N_2(g) (15 min. de burbujeo) antes de su utilización. El material de vidrio se lavó, en primer lugar, con solución alcalina de $KMnO_4$; posteriormente, con una mezcla de H_2O_2 / H^+, luego se lo enjuagó con abundante agua destilada y por último con Agua Milli-Q.

II.2.2. Materiales y equipos

La polimerización fue llevada a cabo en celdas electroquímicas del tipo de tres electrodos utilizando como referencia un Electrodo Reversible de Hidrógeno (ERH) en la misma solución de trabajo y una lámina de platino como electrodo auxiliar. El electrodo de referencia empleado poseía una forma de campana (Figura II.2) en la cual se recogió H_2 gaseoso por catodización del electrodo en la solución ácida antes de realizar los experimentos. Se constató

que la burbuja permanecía alrededor de 24 hs. sin alteraciones significativas del potencial. Ambos electrodos se colocaron en la misma solución y en compartimientos separados. Se utilizaron distintas celdas y electrodos de trabajo, según los experimentos, que se describen en detalle en los capítulos respectivos. Para la gran mayoría de medidas presentadas en esta Tesis se utilizó un disco de platino de 0,5 mm de diámetro como electrodo de trabajo, mientras que en otros casos se empleó un disco de Pt de 10 mm de diámetro. Antes de polimerizar, los electrodos de trabajo fueron pulidos con alúmina 0,3 μm de forma de asegurarse una superficie reproducible. Luego, fueron lavados por ultrasonido y por último, enjuagados cuidadosamente.

Se utilizaron los siguientes potenciostatos para sintetizar electro-químicamente los diferentes polímeros:

1) Princeton Applied Research. Modelo 273

2) TEQ-02 (Santiago Sobral, Argentina).

Ambos se encontraban interfaseados a PCs, lo cual permitió capturar y registrar digitalmente toda la información obtenida por los equipos.

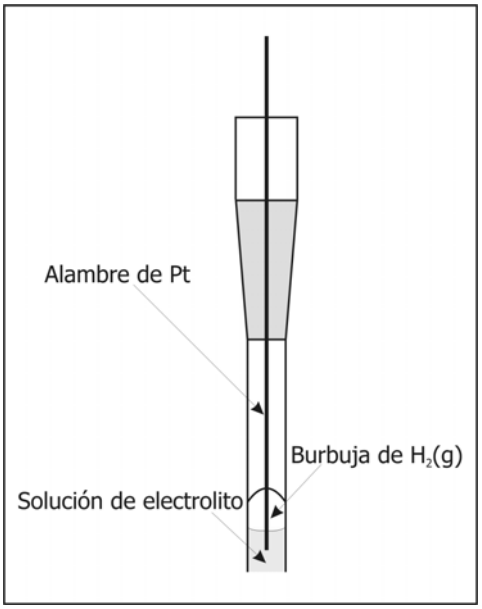


Figura II.2. Corte transversal del electrodo de referencia de burbuja de H_2.

II.3. Técnica: Voltametría Cíclica

Para la electropolimerización se utilizó la técnica electroquímica de voltametría cíclica [1]. Los *films* de PANI se sintetizaron aplicando los siguientes parámetros: potencial límite catódico, 0,10 V; potencial límite anódico 1,00 V; 1,10 V; 1,20 o 1,40 V (los *films* obtenidos se denominarán de aquí en más como PANI 1.0, PANI 1.1 PANI 1.2 y PANI 1.4 respectivamente según el límite anódico empleado en la síntesis). La mayoría de los experimentos que se presentan en este trabajo de Tesis se realizaron con polianilina sintetizada con un límite anódico de 1,00 V pero en algunos casos se utilizaron diferentes límites anódicos para estudiar su efecto en los cambios de volumen. En los *films* de PANI polimerizados con límite anódico de 1,00 V (PANI 1.0), se utilizó la siguiente rutina: al primer ciclo se le aplicó un potencial de 1,10 V y luego se cambió el límite a 1,00 V en el resto de los ciclos. El potencial del límite anódico en el primer ciclo fue ligeramente mayor al de los demás porque si se aplicaba 1,0 V como límite anódico desde el comienzo, la polimerización resultaba muy lenta. En la polimerización de *films* de POAN se utilizó como límite catódico 0,10 V y solamente un potencial anódico, 0,90 V, en todos los ciclos. Los potenciales indicados están todos referidos al ERH y la velocidad de barrido en todos los casos fue 50 $mV.s^{-1}$.

La polimerización fue monitoreada a través de la carga anódica del primer pico anódico (Q_a), entre 0,30 y 0,50 V; y se adoptó como límite de finalización de polimerización un valor predeterminado de Q_a. Por ejemplo, se tomó Q_a= 0,50 $C.cm^{-2}$, para la polimerización sobre el electrodo de 0,50 mm de diámetro, de manera de obtener películas de espesor reproducible. Los detalles de la polimerización para los distintos tipos de experimentos se describen en los capítulos respectivos.

II.4. Resultados y Discusión

II.4.1. PANI 1.0

Los voltamperogramas obtenidos durante la electropolimerización de PANI utilizando como límite anódico 1,00 V sobre el electrodo de 0,50 mm de diámetro se presentan en la Figura II.3. En la misma, las flechas indican el número de ciclo de polimerización. Para obtener una Q_a igual a 0,50 C.cm^{-2} fueron necesarios aproximadamente entre 35 y 45 ciclos de voltametría cíclica.

En los voltamperogramas de PANI 1.0 se pueden observar definidos 2 pares de picos: A/A' a 0,4 V y D/D' a 0,90 V. Como es sabido (Capítulo I), el pico A corresponde a la oxidación de la PANI desde su estado completamente reducido, Leucoesmeraldina (LE), a su estado intermedio, Esmeraldina (EM), y el pico A' corresponde a su respectiva reducción [2]. Se puede observar un corrimiento del pico hacia mayores potenciales con el incremento del número de ciclos. Este corrimiento se debería a la caída ohmica (iR) a través del *film* de polímero. El aumento del espesor del *film* produce un aumento tanto de la resistencia del mismo como de la corriente circulante [12], lo cual lleva al corrimiento observado.

El pico D se debe a la oxidación de Esmeraldina a Pernigranilina (PAN), con la estructura de resonancia quinonadiimina [2,3]. El pico D' corresponde a la reducción electroquímica de la forma PAN pero se encuentra disminuido en su carga respecto del pico anódico. Es decir, no es proporcional al pico D por la reacción química de crecimiento de PANI entre la forma PAN y la anilina no oxidada por el mecanismo autocatalítico. La reacción extrae un electrón desde una molécula de anilina produciendo su catión radical, el cual forma una unión con otro radical [2,3].La disminución del pico D' es muy apreciable debido a la alta concentración de anilina utilizada en la polimerización en este caso [2].

Además, en la Figura II.3 prácticamente no se observan picos intermedios entre las cuplas A/A' y D/D' (comparándose con las Figuras II.5 y II.6), por lo tanto los *films* de PANI 1.0 no presentarían entrecruzamiento apreciable entre las cadenas poliméricas (ver más abajo).

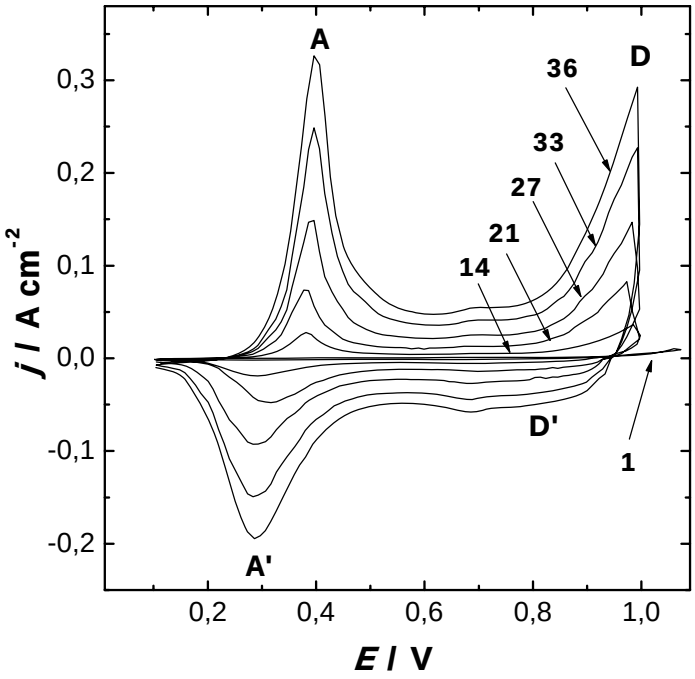


Figura II.3. Voltamperogramas de polimerización para PANI 1.0

En la Figura II.4 se analiza la evolución de la carga del primer pico anódico, Q_a, con el número de ciclos (N). Como se puede observar, Q_a aumenta con el número de ciclos en forma no lineal. En literatura, diversos autores han informado una relación lineal entre Q_a y el cuadrado del número de ciclos [2,8,10]. Sin embargo, como se observa en la Figura II.4.b se obtuvo una relación lineal entre Q_a y el cubo de número de ciclos (N^3). Este resultado podría deberse a las condiciones de polimerización utilizadas: geometría del electrodo, concentración de anilina, electrolito empleado, o también debido a que los espesores empleados en este trabajo son mucho mayores que los generalmente estudiados en la literatura. Según el estudio cinético para polimerización de polianilina de Stilwell y Park [2], el resultado de la Figura II.4.b significaría una dependencia lineal entre la velocidad de polimerización y la cantidad de *film* depositada; y por ello la polimerización tendría un mecanismo completamente autocalítico [13].

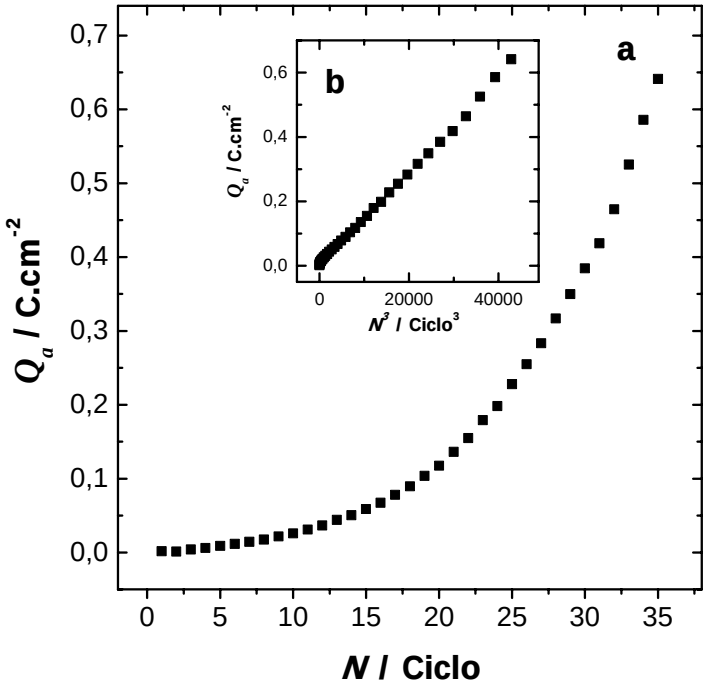


Figura II.4: (a) Q_a vs. Número de Ciclo (N); **(b)** Qa vs. N^3, para el crecimiento de un *film* de PANI 1.0

II.4.2. PANI 1.2 y PANI 1.4

Las Figuras II.5 y II.6 presentan los voltamperogramas de la electro-polimerización de *films* de PANI cuando se utilizó como límite anódico 1,20 V (PANI 1.2) y 1,40 V (PANI 1.4) respectivamente. Utilizando 1,10 V como límite anódico produce resultados más similares a PANI 1.0. En el caso de PANI 1.2 han sido necesarios 8 ciclos aproximadamente para obtener una Q_a igual a 0,50 C.cm^{-2} (Figura II.5). En cambio, para PANI 1.4 solamente fueron necesarios 5 ciclos voltamétricos (Figura II.6).

En ambas figuras se observan los picos A/A' y D/D', que también se encontraban presentes en PANI 1.0 y son asociados a los mismos procesos electroquímicos que en PANI 1.0. En PANI 1.0 y PANI 1.2 también se observa la presencia de cuplas intermedias B/B' y C/C', especialmente en PANI 1.4, a diferencia de PANI 1.0. Las cuplas B/B' y C/C' se producen por sobreoxidación de los *films* produciendo reacciones de hidrólisis que generan principalmente benzoquinonas como producto de degradación [2-6] y/o entrecruzamiento de PANI [2,3,12].

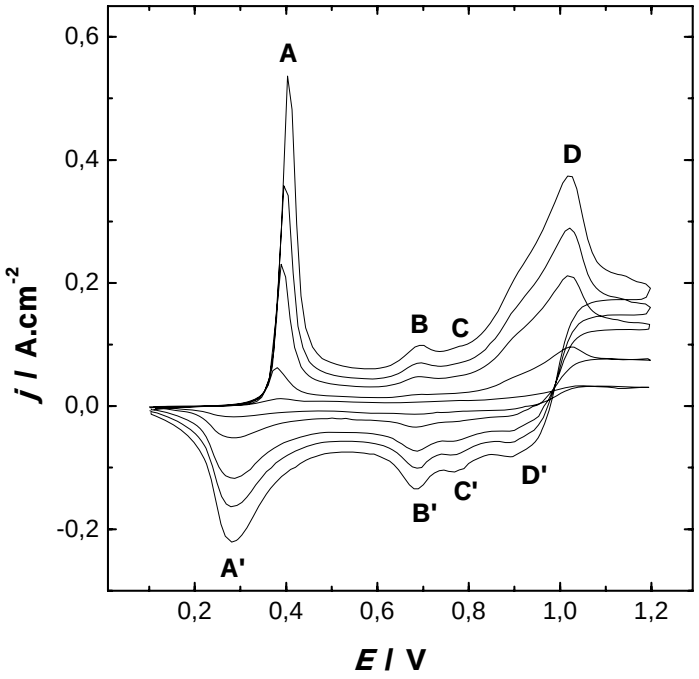


Figura II.5: Voltamperogramas de polimerización de PANI 1.2

Genies *et al.* [12] indican que la presencia de estos pares de picos (B/B' y C/C') se encuentra correlacionada con una disminución de la conductividad del *film* polimérico. Este hecho se debería a la formación de estructuras entre-cruzadas en las cadenas poliméricas que interrumpen la deslocalización del sistema redox. Yang y Bard [3] informaron resultados similares a los de Genies *et al.* Por ello, la existencia de estas cuplas podría ser indicio de la presencia de entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas lineales, lo cual debería modificar el comportamiento electroquimiomecánico de las películas de PANI (este hecho se discute en el Capítulo IV).

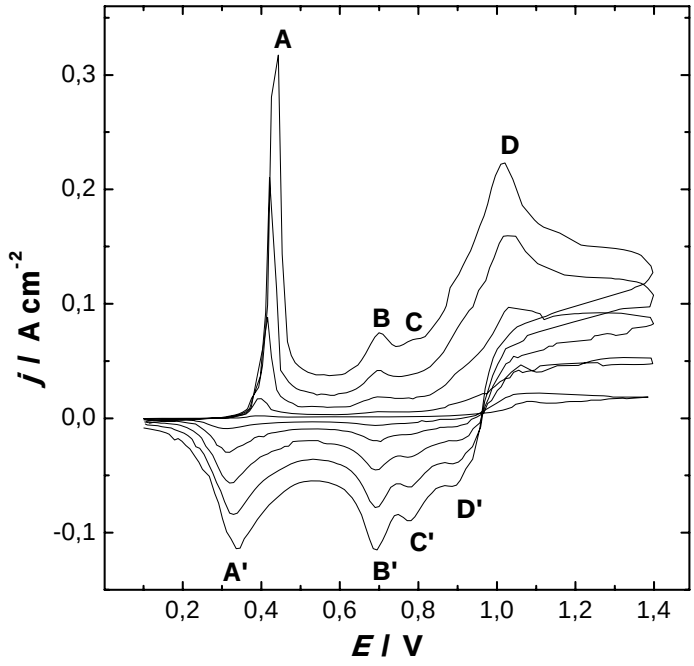


Figura II.6. Voltamperogramas de polimerización para PANI 1.4

II.4.3. POAN

En la Figura II.7 se presentan los voltamperogramas de electropolimerización los *films* de POAN. Como ya se indicó anteriormente se utilizaron como límite catódico 0,10 V, como límite anódico 0,90 V y una velocidad de barrido de 50 $mV.s^{-1}$. En este caso, se utilizó un potencial menor a 1,00 V debido a que la *o*-anisidina es más reactiva y se oxida a un potencial menor que la anilina. Para obtener una Q_a igual a 0,5 $C.cm^{-2}$ fueron necesarios entre 25 y 30 ciclos de voltametría cíclica. En la Figura II.7 las flechas indican el número de ciclo de voltametría de la electropolimerización.

Se observan 3 cuplas en la figura, las mismas indicadas como A_1/A_1', B_1/B_1' y D_1/D_1'. La cupla A_1/A_1' corresponde a la conmutación redox de las formas leucoesmeraldina/esmeraldina y la D_1/D_1' a la conmutación al estado pernigranilina de POAN [17,18]. En POAN el efecto autocatalítico se encuentra disminuido debido que hay una superposición entre el potencial del pico de oxidación D_1 [17] y el potencial de oxidación del monómero. Por ello, el monómero siempre se oxida aproximadamente al mismo potencial que el polímero.

La cupla B_1/B_1' se debe a productos de entrecruzamiento de la red polimérica a causa de formaciones de estructuras tipo fenazina, las cuales son producidas por acoplamiento cabeza-cabeza entre oligómeros [16,17]. Dicho acoplamiento produce una mezcla de diferentes esqueletos poliméricos en el *film* [17].

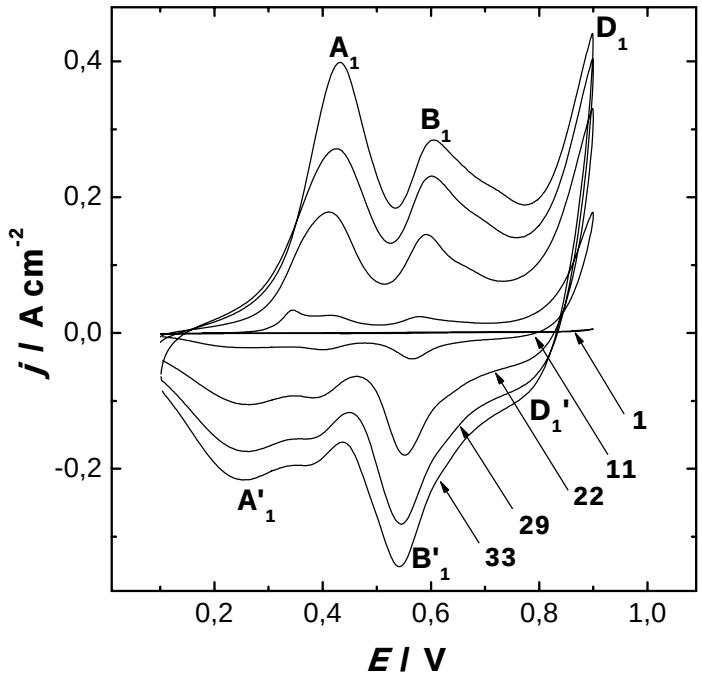


Figura II.7: Voltamperogramas de polimerización de POAN

II.5. Bibliografía

1. A. J. Bard; L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamental and Applications*, John Wiley & Sons Inc., New York, USA, **2001**.

2. D. E. Stilwell; S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **1988**, 135, 2254-2262.

3. H. Yang; A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, 339, 423-449.

4. Y-B. Shim; M-S. Won; S-M. Park; *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, 137, 538-544.

5. D. E. Stilwell; S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **1988**, 135, 2497-2502.

6. D. E. Stilwell; S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **1989**, 136, 427-433.

7. B.J. Johnson; S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 1277-1282.

8. S-J, Choi; S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, 149, E26-E34.

9. A. Petr; L. Dunsch, *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 419, 55-59.

10. G. Zotti; S. Cattarin; N. Comisso, *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, 239, 387-397.

11. E.M. Genies; C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*, **1985**, 195, 109-128.

12. E.M. Genies; C. Tsintavis; J.F. Penneau, *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, 249, 97-107.

13. Y. Wei; Y. Sun; X. Tang, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 4878-4881.

14. Y. Wei; G-W.Jang; C-C. Chan; K.F.Hsueh; R. Hariharan; S.A. Patei; C.K.Whitecar, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 7716-7721.

15. A.F. Diaz; J.A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, 111, 111-114.

16. D.M. Mohilner; R.N. Adams; W.J. Argersinger, *J. Am. Chem. Soc*, **1962**, 84, 3618-3622.

17. F.A. Viva; E.M. Andrade; F.V. Molina; M.I. Florit, *J. Electroanal. Chem.*, **1999**,471, 180-189.

18. F.A. Viva; E.M. Andrade; M.I. Florit; F.V. Molina, *Phys. Chem. Phys. Chem.*, **2002**, 4, 2293-2300.

CAPITULO III

CAMBIOS DE VOLUMEN DE PANI EN LA CONMUTACION REDOX

CAPITULO III

Cambios de volumen de PANI en la conmutación redox

En este capítulo se estudian por microscopía óptica los cambios de volumen que sufren las películas de PANI cuando son sometidas a conmutación redox, es decir cambios entre los estados LE-EM, bajo condiciones de voltametría cíclica y en diferentes medios ácidos.

III.1. Parte Experimental

La polimerización se realizó como se explicó en el capítulo anterior, en este caso empleando como límite anódico 1,10 V (PANI 1.1). Tanto la polimerización como los cambios de volumen se realizaron en una celda especialmente diseñada para este fin.

III.1.1. Celda de Observación Microscópica

La celda de observación microscópica se diseñó con el propósito de visualizar los cambios de volumen de *films* de polímeros conductores a través de su observación lateral.

La estructura de la celda consiste en un cuerpo central de teflón y dos ventanas de vidrio óptico que sirven de base y tapa de la celda respectivamente. El cuerpo central presenta 3 orificios. En dos de ellos, enfrentados, se conectaron dos vainas cilíndricas de vidrio, las cuales se utilizaron, respectivamente, para introducir el electrodo de referencia (ERH, ver Capítulo II) y el electrodo auxiliar. En el tercer orificio perpendicular a los otros dos, y más pequeño, fue por donde se insertó el electrodo de trabajo en la celda de observación microscópica (Figura III.1)

Antes de ser utilizada, la celda se limpió con solución sulfonítrica y luego se enjuagó cuidadosamente.

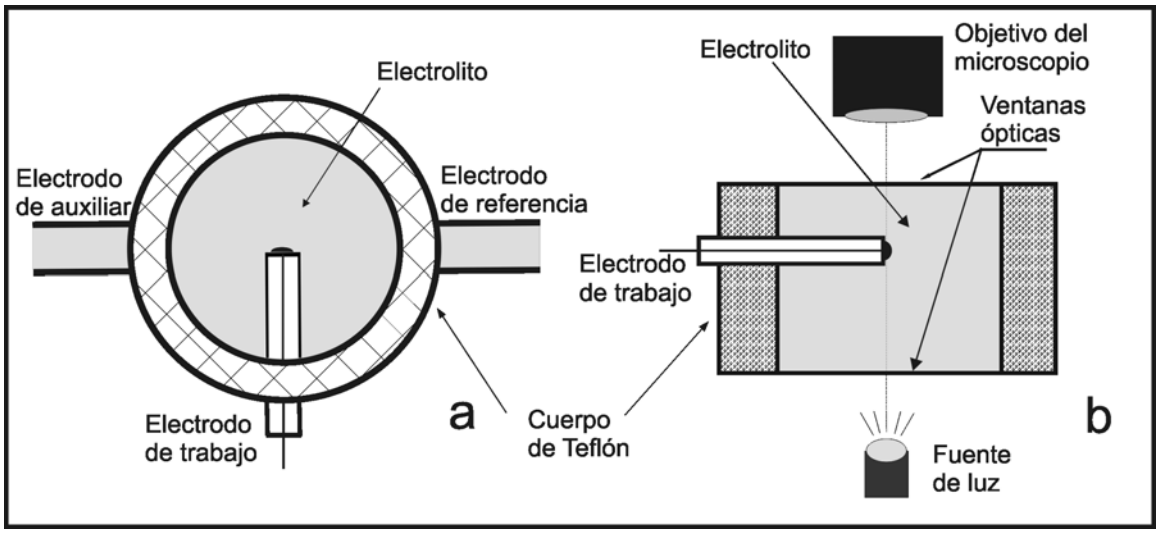


Figura III.1(a) Vista superior y **(b)** Corte transversal de la celda de observación microscópica.

Para las medidas de cambio de volumen se utilizó un disco de platino de 0,50 mm de diámetro como electrodo de trabajo, el cual fue construido con un alambre de platino insertado en un cilindro de teflón de manera que el alambre de Pt se encontraba al ras del frente del cilindro de teflón, (Figura III.2). Para asegurarse esto último se lijó y posteriormente se pulió el electrodo. También se ensayó como electrodo de trabajo un alambre de Pt recubierto con Araldite (resina utilizada para aislar componentes electrónicos) pero este tipo de electrodo fue desechado por no ser inerte al uso frecuente en soluciones fuertemente ácidas

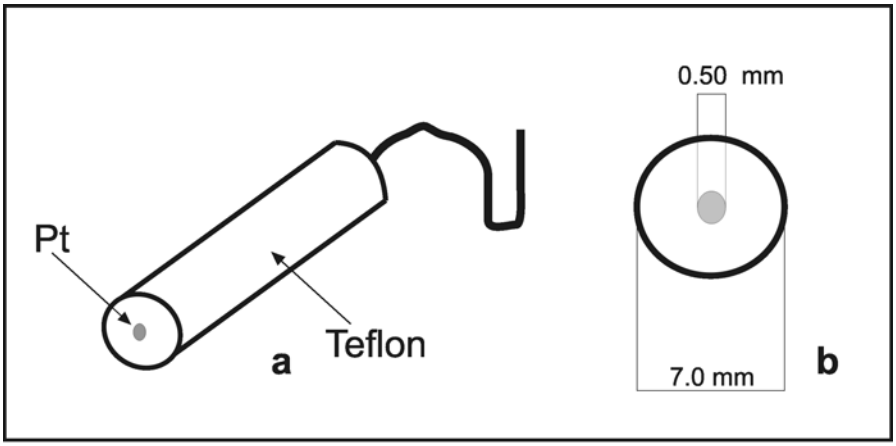


Figura III.2. (a) Vista en perspectiva y **(b)** vista de frente del electrodo de trabajo

III.1.2. Instrumentación para la obtención de imágenes microscópicas

En el diseño experimental para la captura de imágenes de los *films* de polímeros depositados en un electrodo de platino, se utilizó un microscopio óptico Leika DM-RX y una cámara CCD de escala de grises incorporada al microscopio (ver Figura III.3). A su vez, la cámara se conectó a una computadora tipo Pentium equipada con una placa de captura de imágenes, permitiendo la digitalización de las imágenes obtenidas con el microscopio y la cámara CCD. Las imágenes fueron procesadas utilizando el programa computacional ScionImage de Scion Corporation [1]. Como se detalló en al Capítulo II, se utilizaron alternativamente un potenciostato PAR 273 y otro Teq 03, ambos bajo control de una computadora PC tipo Pentium, de manera que los experimentos y la consiguiente toma de datos se realizaron en forma totalmente computarizada.

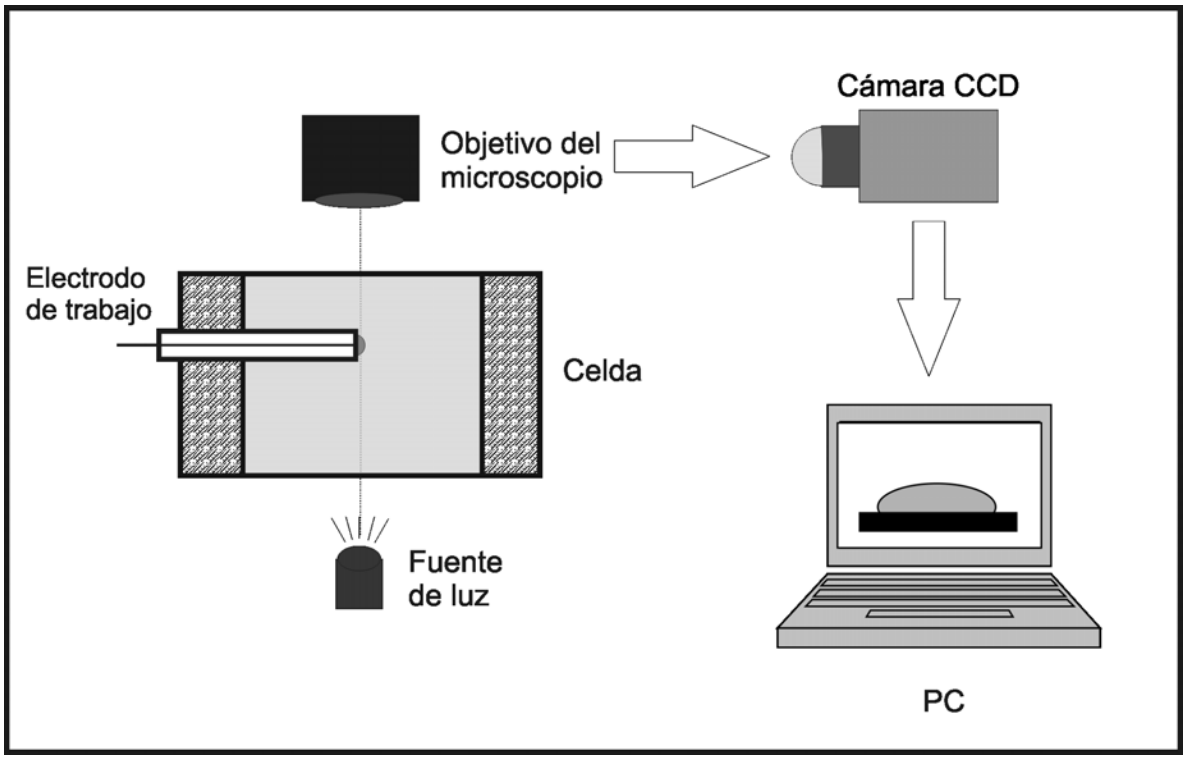


Figura III.3. Esquema del diseño experimental

III.1.3. Soluciones

En los experimentos que se describen en este capítulo las películas de polianilina, luego de la polimerización, se pusieron en contacto con soluciones de los siguientes electrolitos: $HClO_4$, H_2SO_4 y HCl de concentración 1 y 4 M para cada uno de ellos. Los reactivos empleados para realizar las soluciones fueron en todos los casos de calidad AR o superior. El agua empleada fue provista de un sistema de alta pureza Milli-Q. Las soluciones fueron desgasificadas con $N_2(g)$ (15 min. de burbujeo) previamente a ser introducidas en la celda de observación microscópica. El material de vidrio se lavó en primer lugar, con solución alcalina de $KMnO_4$, posteriormente, con una mezcla de H_2O_2 / H^+, luego se lo enjuagó con abundante agua destilada y por último, con Agua Milli-Q.

III.1.4. Obtención de imágenes para visualizar cambios de volumen en los *films* poliméricos

Para observar y registrar los cambios de volumen de los *films* poliméricos se aplicó el siguiente procedimiento:

(i) Luego de la polimerización, el electrodo de trabajo de diámetro 0,5 mm con el *film* de polianilina depositado se extrajo de la celda, se enjuagó cuidadosamente con agua de Milli-Q, y se volvió a insertar en la celda de observación microscópica. El ERH y el electrodo auxiliar se colocaron en las respectivas vainas a ambos lados de la celda. La celda se llenó con solución de electrolito soporte (soluciones de $HClO_4$, H_2SO_4 y HCl de concentración 1 y 4 M respectivamente).

(ii) Antes de comenzar con la captura de imágenes, se barrió el potencial del electrodo trabajo a una v = 0,012 $V.s^{-1}$ desde un límite inferior 0,10 V, hasta un límite superior que fue determinado en el punto donde la corriente alcanzó su valor mínimo entre los dos picos anódicos, de manera tal que el proceso electroquímico del primer pico fuera completo. Por ello, se fijó el límite catódico usualmente cerca de 0,65 V. El potencial se cicló

hasta obtener un voltamperograma estacionario. Es decir, hasta que dos voltamperogramas consecutivos fueran idénticos. Con este proceso se aseguró una correcta estabilización entre el *film* y el electrolito.

(iii) Luego, se mantuvo el potencial del electrodo trabajo al límite inferior, E = 0,10 V, por un intervalo de tiempo lo suficientemente largo tal que el polímero se encuentre completamente reducido y relajado [2]. Los intervalos de espera fueron determinados en experimentos previos. Para ello, se mantuvo el potencial en el límite inferior por tiempos suficientemente largos como para que los voltamperogramas del primer ciclo sucesivos a la espera no mostraran cambios apreciables en la carga anódica o en la forma del pico anódico con el incremento del tiempo de espera. El resultado de estos experimentos indicó que 60 minutos era un tiempo adecuado de espera para asegurar que el polímero se encontrara completamente reducido y relajado. La espera catódica aseguró la observación del efecto de primer ciclo en cada medición y la reproducibilidad de las condiciones.

(iv) Después de aplicar el tiempo de espera en el límite catódico para la reducción y relajación del polímero, se realizaron los experimentos voltamétricos con captura de imágenes simultánea. Los mismos fueron realizados utilizando los mismos parámetros potenciostáticos mencionados anteriormente (límite catódico, 0,10 V; límite anódico, 0,65 V y ν = 0,012 $V.s^{-1}$). Las imágenes de video fueron capturadas en intervalos de 1-3 s. Se tomaron imágenes sucesivas hasta la obtención nuevamente de un ciclo estacionario, es decir, hasta que dos voltamperogramas consecutivos fueran idénticos. Para ello, se debieron realizar aproximadamente entre 6 y 8 ciclos voltamétricos, que equivalen a 10-15 minutos de duración y 300-400 imágenes capturadas para cada experiencia.

En las Figuras III.1.b y III.3 se representa como se iluminó y se observó el *film* de polímero con el microscopio. La celda de observación se colocó entre la fuente de luz inferior y la lente del objetivo. Por lo tanto, el haz de luz realizaba una trayectoria partiendo desde la fuente, atravesando el vidrio óptico

que cumplía la función de fondo de celda, traspasando la solución de electrolito contenida en la celda de observación microscópica, e incidiendo en el *film* de polímero que se encuentra depositado en el electrodo de trabajo. Por último, el haz atravesaba el vidrio óptico superior para llegar a la lente objetivo del microscopio. Esta configuración permitió la captura de imágenes del *film* de polímero lateralmente con una óptima visualización de los cambios de área en la proyección observada del *film*.

Posteriormente, las imágenes fueron procesadas con el software Scion Image, utilizando técnicas estándar de procesamiento de imágenes como recortar, filtrar y aplicar umbrales para determinar el área de la proyección del *film* a partir de las imágenes capturadas. La escala espacial de las imágenes fue calibrada por comparación con la imagen de una regla calibrada de 1 mm que fue provista por el fabricante del microscopio. En las imágenes de video, el *film* de polímero tiene la apariencia de un *film* negro cuasi-elipsoidal sobre la superficie del electrodo (Figura III.4). Esta imagen es realmente una proyección, en el plano de observación, del polímero tridimensional crecido sobre el electrodo. Los *films* estudiados tienen un espesor en el centro del *film*, h, en el rango de 180-200 μm y un diámetro máximo, D, de 750-800 μm. Estas dimensiones fueron medidas a partir de imágenes microscópicas calibradas con el software Scion Image.

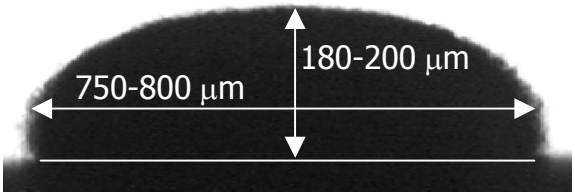


Figura III.4. Imagen de video de un film de PANI en medio ácido.

En el procesamiento de imágenes, se denomino A_0 al área de la primera imagen del *film* capturada, luego del tiempo de espera cuando el *film* se encontraba completamente reducido y relajado. Las subsiguientes imágenes produjeron sus correspondientes valores de área, A_E, las cuales habían sido capturadas a diferentes valores de potenciales en intervalos regulares. A partir

de las imágenes capturadas, el cambio relativo en el área observada, $\Delta A/A = (A_E - A_r)/A_r$, pudo ser computado, donde A_r es un valor conveniente de referencia. En los trabajos presentados en este capítulo, el área al comienzo de los ciclos en el límite de potencial catódico fue usada como el valor de referencia para cada ciclo.

III.2. Resultados

III.2.1. Volumen de las películas y grado de hinchamiento

La Figura III.5.a muestra un típico *film* de PANI obtenido en el estado completamente reducido y relajado, es decir luego de una catodización prolongada al potencial del extremo catódico (0,10 V). La Figura III.5.b muestra una imagen del mismo *film* que ha sido sumergido en una solución de NH_3, transformando el *film* a la forma PANI base, y que luego fue secado cuidadosamente en estufa de vacío a 45 °C. Comparando las Figuras III.5a y III.5b se puede observar que los *films* de PANI en las condiciones de trabajo empleadas (medio ácido, C $\geq$ 1M), están considerablemente hinchados por la solución de electrolito.

Debido a que los *films* han sido crecidos sobre un disco de Pt, se puede suponer que poseen simetría cilíndrica y por lo tanto se modelaron como un elipsoide de revolución truncado. Las medidas de las dimensiones D, h y el

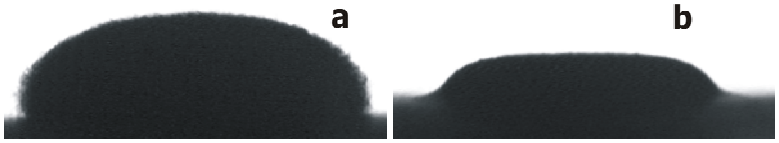


Figura III.5. Imágenes de video de un films de PANI completamente reducido y relajado: **(a)** en H_2SO_4 1M y **(b)** después de convertido a la forma base con NH_3 y secado.

radio menor del elipsoide sobre la imagen permitieron calcular el volumen y la sección transversal del elipsoide. Este último valor fue comparado con el área de la proyección obtenida directamente por el análisis de las imágenes, dando como resultado que los dos valores estaban dentro de 1-2% de diferencia uno

respecto del otro, lo cual confirmó la validez del modelo. El volumen calculado de esta manera para el *film* completamente reducido y relajado, V_c, fue alrededor de 55-65 nL, y los volúmenes normalizados, V_c/Q_a, en los diferentes electrolitos estudiados (presentados más adelante en la Tabla 1, primera fila) están entre 45 y 51 nL.mC^{-1}. Para *films* de PANI con espesor en el rango de nanometros, esta relación fue informada en el orden de 2-2,2 nL.mC^{-1} que es un orden de magnitud menor [3]. Esta diferencia puede ser atribuida al hecho de que los *films* usados en este trabajo están considerablemente hinchados.

El *film* que había sido tratado con NH_3, que se muestra en la Figura III.5.b, fue modelado como un cono truncado. Luego, comparando el volumen del *film* deshinchado con el volumen del *film* hinchado de la Figura III.5.a resultó una fracción de volumen para el electrolito, φ_1, de alrededor de 0,65 para el *film* hinchado. Por lo tanto, solamente un 35 % del volumen del *film* de la Figura III.5.a es polímero y el resto se debe a la presencia de electrolito.

III.2.2. Evaluación de los cambios relativos de volumen

Se observó que el *film* polimérico sufre cambios de volumen tanto durante su reducción y relajación como cuando se le aplica ciclado de potencial. La Figura III.6 muestra las imágenes capturadas durante un barrido estacionario de potencial a 0,012 V.s^{-1} para *films* de PANI en diferentes condiciones. Las Figuras III.6.a-c corresponden a H_2SO_4 1M, las Figuras III.6.d-f corresponden a H_2SO_4 4M y las III.6.g-i a HCl 1 M. Las Figuras III.6.a, d y g fueron obtenidas en el límite de potencial catódico, mientras que las Figuras III.6.b, e y h muestran las películas en el límite anódico. Para visualizar el incremento de volumen por la oxidación, las imágenes capturadas en el límite catódico fueron substraídas de las del límite anódico. Esto produce una imagen donde los píxeles oscuros corresponden a píxeles oscuros de la segunda imagen (la obtenida en el límite anódico) los cuales son píxeles claros en la primera imagen (límite catódico). Por lo tanto, muestran la diferencia en el tamaño del *film* de polímero entre los dos límites como un área oscura. Las Figuras III.6.c, III.6.f y III.6.i presentan los resultados de los incrementos de tamaño, los

cuales son mayores a menor concentración.

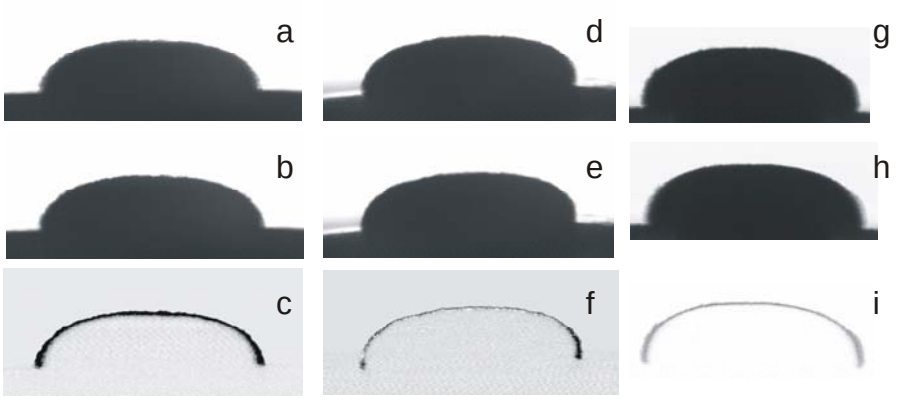


Figura III.6. Imágenes de video de *films* de PANI durante el ciclado de potencial en H_2SO_4 1 M (izquierda), 4 M (centro) y HCl 1 M (derecha). **(a**, **d** y **g)** muestran los *films* al límite catódico (0,10 V); **(b**, **e** y **h)** al límite anódico (0,65 V); **(c)**, **(f)** e **(i)** muestran la substracción de las imágenes (a) y (d) a las imágenes (b) y (d) respectivamente

Los cambios relativos del área de la proyección observada, $\Delta A/A$, pueden ser usados para determinar los cambios relativos de volumen del *film* de polímero durante la oxidación del mismo como sigue. Como se puede observar cualitativamente en la Figura III.6, la expansión del *film* es aproximadamente isotrópica en todas las direcciones. Medidas de D y h en los límites anódico (D_A, h_A) y catódico (D_0, h_0) dan las siguientes relaciones dentro del error experimental:

$$D_A/D_0 = h_A/h_0 = f \approx 1{,}03 \qquad \textbf{(III.1)}$$

Por ello, se confirma la isotropía de la expansión del *film* en las condiciones experimentales empleadas. Por lo tanto, debido a la isotropía la relación $\Delta V/V$ puede ser calculada a partir de $\Delta A/A$ suponiendo simetría cilíndrica por:

$$\frac{\Delta V}{V} = f^3 - 1 = \left(\frac{\Delta A}{A} + 1\right)^{3/2} - 1 \qquad \textbf{(III.2)}$$

dado que A será proporcional a $D.h$ mientras que V será proprocional a D^2.h.

A continuación, los resultados se presentarán como cambios relativos de volumen calculados a partir de medidas de $\Delta A/A$ utilizando la ecuación III.2.

También, debido a la isotropía, los alargamientos lineales ("strain"), $\Delta l/l$ pueden ser obtenidos directamente de los valores de $\Delta V/V$ como:

$$\frac{\Delta l}{l} = \sqrt[3]{1+\frac{\Delta V}{V}} - 1 \qquad \textbf{(III.3)}$$

III.2.3. Resultados de cambios relativos de volumen

La Figura III.7 muestra una curva típica de cambio relativo de volumen en función del potencial para una película de polianilina en HCl 1 M.

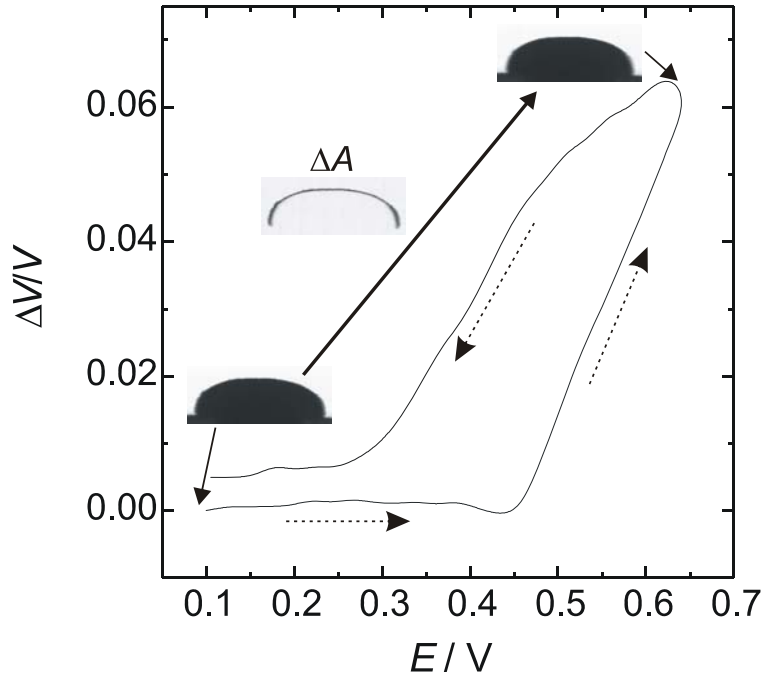


Figura III.7. Curva de variación relativa de volumen en función del potencial de un *film* de polianilina en HCl 1 M. Primer ciclo luego de reducir durante 1 hora en el extremo catódico. v = 0,012 V s^{-1}.

En la Figura III.7, el polímero se ha reducido y relajado previamente a 0,10 V durante 1 hora, y luego se inició el barrido de potencial, capturando simultáneamente imágenes a intervalos de 2 s. Como se detalló anteriormente, a partir de las áreas calculadas con las imágenes y utilizando la ecuación II.2, se determinaron las variaciones relativas de volumen que se representan en la

figura. Para ilustrar el proceso, se han superpuesto las imágenes correspondientes al extremo catódico (imagen inicial, a 0,10 V y Δ *V/V* = 0,00) y al límite anódico (0,65 V), así como la imagen diferencia (obtenida como se mostró en la Figura III.6) en la Figura III.7. Las flechas con línea de trazos indican el sentido de variación con el ciclo de potencial. Se observa que luego de completar el ciclo la curva de volumen no vuelve al valor inicial de 0,00 sino que muestra un aumento neto de volumen.

En la Figura III.8 y III.9 se muestran las variaciones de volumen relativas *($\Delta V/V$)* para los distintos electrolitos empleados ($HClO_4$, HCl y H_2SO_4), en función del potencial aplicado *(E)* al *film* y en función de la carga voltamétrica *(Q)*. Además se muestran los correspondientes voltamperogramas cíclicos. Las Figuras III.8.a y III.8.c muestran los cambios de volumen durante el primer ciclo luego de la espera catódica para que el polímero se relaje y reduzca, en función de *E* y *Q* respectivamente, mientras que la Figura III.8.b muestra los correspondientes voltamperogramas cíclicos. En cambio, las Figuras III.9.a y III.9.c muestran los cambios de volumen durante un ciclo estacionario. Es decir, un ciclo que posee un voltamperograma idéntico con el ciclo anterior. Nuevamente, en las Figuras III.9.a y III.9.c se presentan $\Delta V/V$ en función de *E* y *Q* respectivamente y por último, la Figura III.9.b muestra los voltamperogramas cíclicos estacionarios.

La Tabla III.1 resume los resultados de estas curvas. Como ya se explicó en la sección III.2.1, la primera fila presenta los volúmenes relativos de los *films* completamente reducidos y relajados. Las curvas de $\Delta V/V$ vs. *E* del ciclo estacionario muestran poca histéresis que es solamente importante cuando el polímero es ciclado en H_2SO_4 y HCl 1M. Luego del primer ciclo, se observa en algunos casos una variación neta de volumen, $(\Delta V/V)_{net}$. Los valores de $(\Delta V/V)_{net}$ obtenidos en los diferentes medios empleados son presentados en la segunda fila de la Tabla III.1.

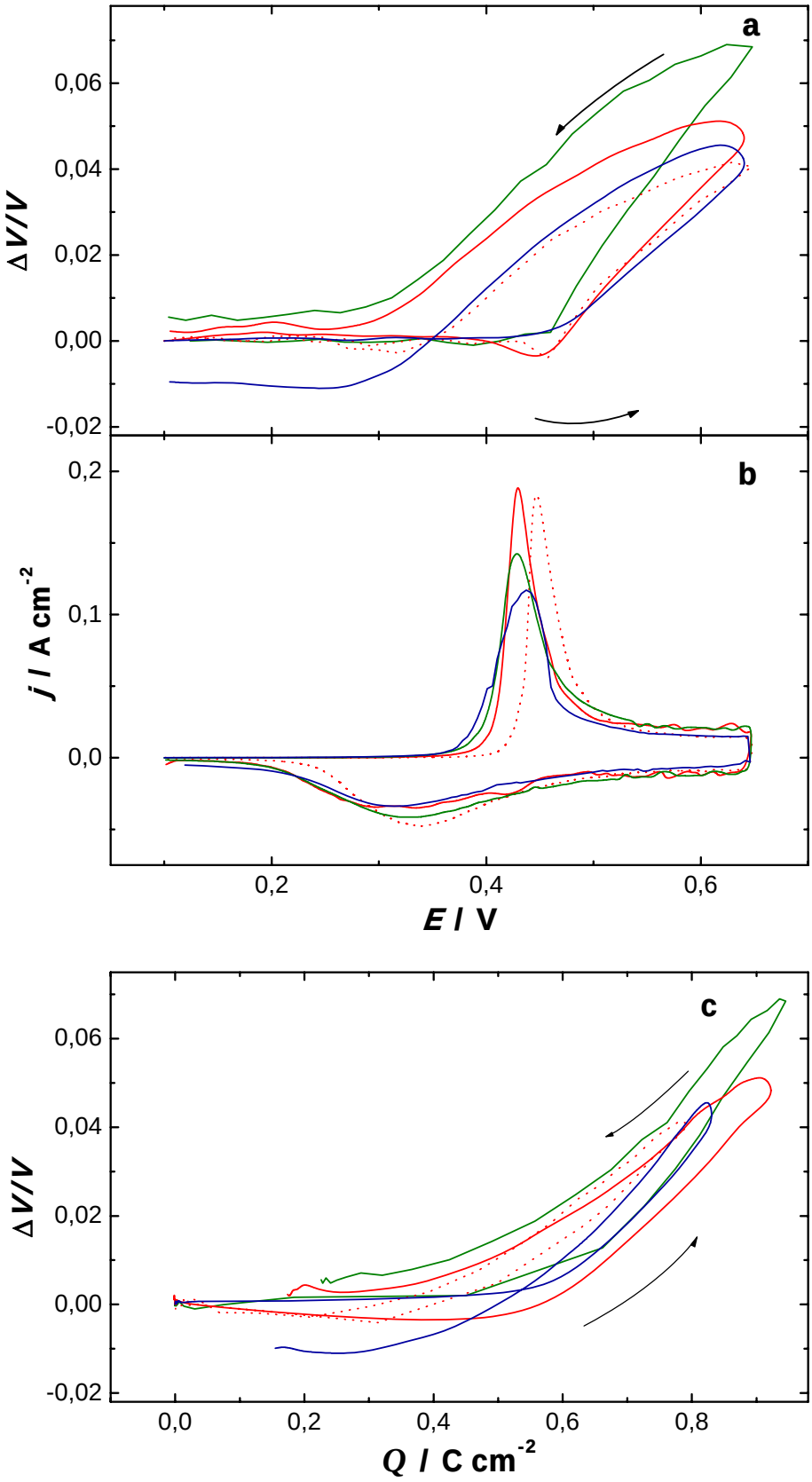


Figura III.8. Cambios relativos de volumen y voltamperogramas cíclicos para *films* de polianilina durante el **primer ciclo** luego de 1 h de espera catódica: H_2SO_4 1M (—), H_2SO_4 4M (·····), HCl 1M (——) y $HClO_4$ 1M (——). ν = 0,012 $V.s^{-1}$. **(a)** $\Delta V/V$ en función del potencial de electrodo; **(b)** voltamperogramas; **(c)** $\Delta V/V$ en función de la carga.

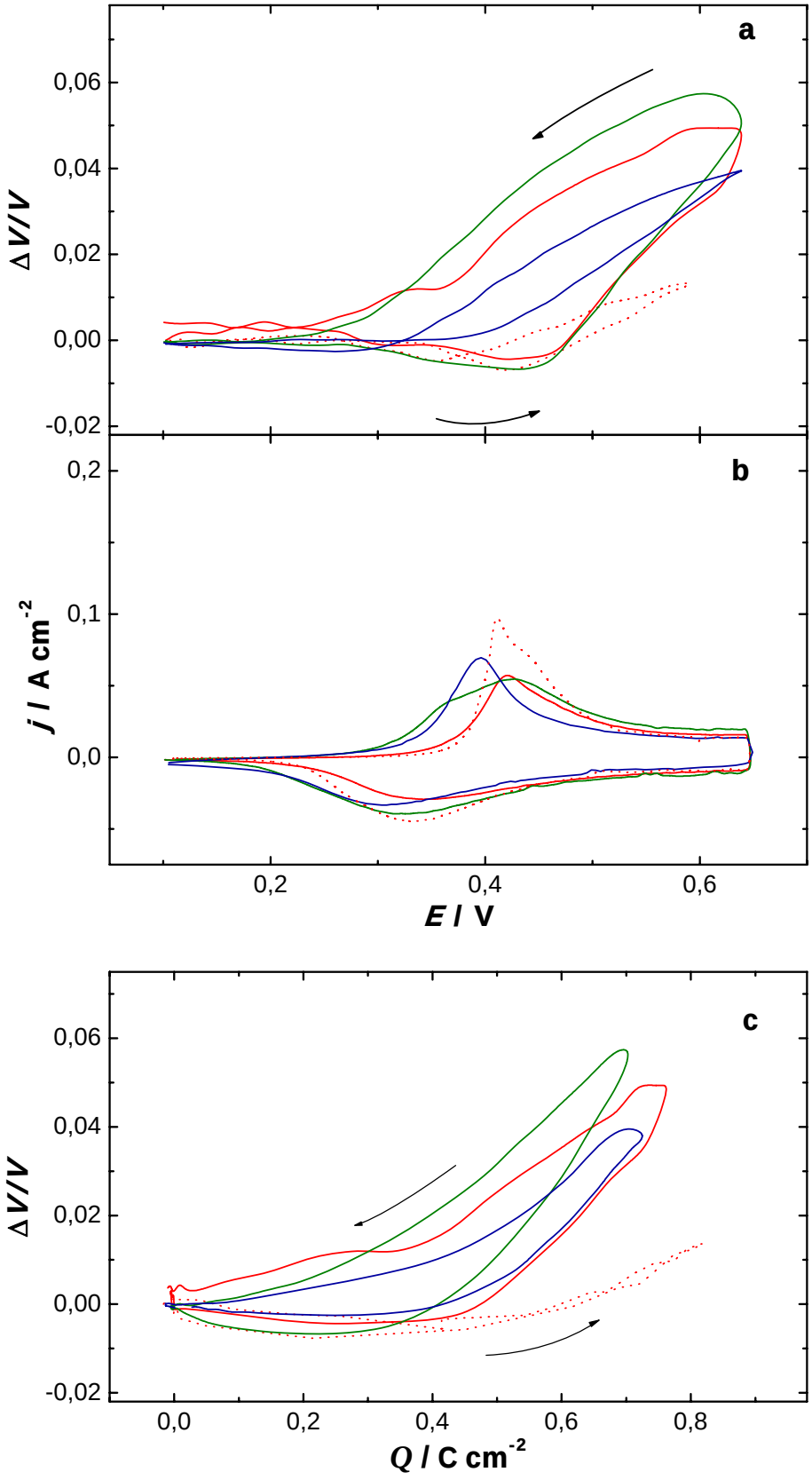


Figura III.9. Cambios relativos de volumen y voltamperogramas cíclicos para *films* de polianilina durante el **ciclo estacionario**: H_2SO_4 1M (—), H_2SO_4 4M (·····), HCl 1M (——) y $HClO_4$ 1M (——). ν = 0,012 $V.s^{-1}$. **(a)** $\Delta V/V$ en función del potencial de electrodo; **(b)** voltamperogramas; **(c)** $\Delta V/V$ en función de la carga.

Una característica general de la mayoría de las curvas de $\Delta V/V$ vs. E es una pequeña disminución del volumen hasta ~0,45 V (cercano al potencial del pico anódico) seguido por un marcado incremento. Como se observa en las Figuras III.8.c y III.9.c, la disminución ocurre antes de que una cantidad significativa de carga sea transferida al *film*. Se evidencia una dependencia del incremento de volumen con la concentración (ídem a lo observado en la Figura III.6), y con el anión. En este último caso, el efecto podría ser debido a la diferente acidez de los electrolitos empleados, antes que a efectos específicos del anión. A fin de analizar esto, la escala común de pH no es apropiada en soluciones fuertemente ácidas. Se empleó el exceso de acidez, X, que es la diferencia entre la acidez observada y la que el sistema tendría si éste fuera ideal, que es más general que otras, como por ejemplo la función de acidez de Hammet, H_0 [4]. Cox y Yates [4, 5] han calculado X para un gran número de ácidos. El valor de X para los sistemas empleados aquí son presentados en la última fila de la Tabla III.1. Vale recordar que los protones unidos al polímeros se encuentran en equilibrio con el medio electrolítico interno del mismo, el cual se espera que tenga una menor concentración de protones que la solución externa debido a la exclusión de Donnan. Sin embargo, los resultados indican que, para los ácidos empleados en este estudio, la acidez es muy similar, y por lo tanto la dependencia observada de $\Delta V/V$ con el anión sería debida a interacciones anión-polímero.

TABLA III.1 Cambios de volumen para diferentes electrolitos

Electrolito	$HClO_4$		H_2SO_4		HCl	
	1 M	4 M	1 M	4 M	1 M	4 M
V_c/Q_a nL.mC^{-1}	46	49	45	51	41	49
$(\Delta V/V)_{net}$	-0,01	-0,002	0,002	0,001	0,006	0,004
$(\Delta V/V)_h$	-0,003	-0,015	-0,0048	-0,0040	-0,0067	-0,0021
$(\Delta V/V)_{An}$	0,03	0,016	0,050	0,032	0,055	0,035
$F\mathrm{d}V/\mathrm{d}Q_a$ (cm^3 mol^{-1})	400	210	500	190	450	220
X	0,19	1,3	0,21	1,1	0,22	1,03

En la Tabla III.1 se presentan, para los diferentes electrolitos, los valores de la disminución de volumen en la primera mitad del ciclado anódico, $(\Delta V/V)_h$ (hasta aproximadamente el potencial del pico anódico); el cambio de volumen al alcanzar el límite anódico, $(\Delta V/V)_{An}$, y las pendientes de las curvas para la parte de crecimiento, $\Delta V/V$ vs. Q, expresada en volumen por mol de carga. A partir de estos resultados se pueden enunciar las siguientes afirmaciones:

(i) El volumen inicial del *film* en soluciones 4 M es mayor que en soluciones 1 M.

(ii) Los cambios de volumen relativos en el límite superior de potencial son mayores en soluciones 1 M que en 4 M.

(iii) Para la misma concentración, el incremento de volumen en el límite superior para diferentes electrolitos presentó el siguiente orden HCl ≈ H_2SO_4 > $HClO_4$.

Estas observaciones coinciden cualitativamente con aquellas obtenidas para *films* más delgados [6] que muestran el mismo comportamiento, aunque los valores de $\Delta A/A$ poseen una mayor incerteza.

III.3. Discusión

El comportamiento redox de PANI durante la transformación desde la forma LE a la forma EM ha sido descripta en el Capítulo I, y es generalmente aceptado [7-9] que puede escribirse en términos de dos etapas:

$$[\text{-B-NH-B-NH-B-NH-B-NH}]_N(H^+)_{4\alpha N} \longrightarrow [\text{-B-NH-B-NH-B-N}^{\cdot}\text{-B-NH}]_N(H^+)_{4\alpha N} + N e^- + N H^+ \quad \textbf{(III.4)}$$

$$[\text{-B-NH-B-NH-B- N}^{\cdot}\text{-B-NH}]_N(H^+)_{4\alpha N} \longrightarrow [\text{-B-NH-B-NH-B-NH}^+\text{=Q=NH}^+]_N(H^+)_{2\alpha N} + N e^- + N(2\alpha-1)\, H^+ \quad \textbf{(III.5)}$$

donde –NH- representa grupos amino, -NH^+= grupos imino protonados, B representa anillos bencénicos, Q anillos quinónicos y N es el número de unidades de tetrámeros que forman la cadena polimérica. B-N·-B representa el

catión radical (polarón) que es el estado intermedio. En las reacciones III.4 y III.5, α es la fracción de unidades aminas protonadas, y $(H^+)_{4\alpha N}$ y $(H^+)_{2\alpha N}$ representan el número total de H^+ unidos a unidades bencénicas en las formas LE y EM respectivamente. Cabe aclarar que no se realizó ninguna suposición acerca de la distribución de unidades y en cambio se supuso, para simplificar, que α tiene el mismo valor para las unidades bencénicas de las formas LE, PE y EM. En la reacción (III.4) siempre se producen iones H^+, mientras que en la reacción (III.5) se pueden producir o consumir protones, dependiendo del valor de α. Dado el alto grado de hinchamiento observado en la Figura III.5, es esperable la presencia de electrolito dentro del *film*; al menos para los *films* gruesos estudiados aquí, que se encontrará en equilibrio Donnan con el medio externo, con una concentración de H^+ algo más baja dentro del *film*. Por ello, los protones unidos a la cadena polimérica deben ser consideradas en equilibrio con el pH interno. Acompañando el proceso de oxidación, debería haber una generación de protones y, a fin de mantener la electroneutralidad, este proceso sería acompañado por expulsión de protones desde el *film* y/o inserción de aniones dentro del *film*. El número de cargas sobre la cadena polimérica se incrementa en $(2\text{-}2\alpha)N$ por la oxidación, pero a medida que disminuye el pH aumenta la protonación, y la generación de H^+ se hace importante cuando α se aproxima al valor de uno a bajos valores de pH que es la condición de trabajo empleada.

III.3.1. Ciclo Estacionario

Las curvas estacionarias $\Delta V/V$ vs. E (Figura III.9.a) muestran un pequeño decrecimiento al comienzo de la oxidación del polímero, continuado por un rápido incremento del volumen del *film*. Por otro lado, la forma de estas curvas son notablemente similares a los resultados de *probe beam deflection* (PBD) de Barbero *et al.* [10], en los que se observó una expulsión de H^+ en la primera parte del ciclado continuado por un ingreso de aniones con moléculas de agua. La comparación de estos resultados con los obtenidos en el presente capítulo sugiere en primera instancia que los cambios observados en el polímero

provienen del egreso de iones H^+ (posiblemente hidratados) al comienzo del proceso de oxidación, continuado por el ingreso de aniones hidratados. La curva anódica de $\Delta V/V$ vs. Q (Figura III.9.c) presenta en varios casos tres partes: (i) en ocasiones una leve disminución inicial antes que alguna cantidad apreciable de carga haya sido transferida al *film*; (ii), una pequeña disminución adicional (o valor constante) hasta que aproximadamente la mitad de carga ha pasado, en las cercanías del potencial del pico anódico y (iii) un marcado incremento para la última mitad de carga. Esto puede ser explicado de la siguiente manera:

(i) La disminución del volumen puede ser atribuida a la expulsión de protones por el aumento del campo eléctrico dentro del *film* reducido y no conductor cuando la diferencia de potencial electrodo-solución comienza a ser más positiva. Los iones H^+ pueden provenir de una desprotonación parcial del polímero, o del electrolito interno, o de ambos.

(ii) La segunda parte de la curva, en la cual continúa la disminución del volumen inicial hasta que circuló la mitad de la carga, correspondería a la reacción III.4. Los protones generados por esta reacción podrían ser compensados por la previa expulsión.

(iii) La parte de incremento del volumen con ingreso de aniones, correspondería a la reacción III.5. En esta reacción se desarrolla la transformación conformacional de la estructura, y también la modificación de la carga, en el esqueleto polimérico.

Observando las pendientes de *V vs.* Q para la parte (iii) (Tabla III.1) se puede ver que en soluciones 4 M no hay una dependencia apreciable con el anión: las pendientes corresponden al ingreso de un anión por electrón acompañado por aproximadamente 10 moléculas de agua. Este valor no se puede deber a la hidratación del anión, porque los aniones empleados se hidratan diferentemente. Esto sugiere que la causa por la cual el volumen aumenta es algún cambio en el polímero mismo, más específicamente podría deberse a un cambio conformacional debido a la formación de las estructuras

quinónicas. Esto no sería, necesariamente una transformación completa enrollado/plano. Varios estudios [2, 6] indican que dicha transformación toma lugar después de la relajación completa en el límite catódico de potencial. Sin embargo, algún grado de cambio conformacional podría ocurrir durante el ciclo estacionario, cuando se desarrollan anillos quinónicos en el barrido anódico y los mismos desaparecen en el barrido catódico. En soluciones 1 M, tantos las pendientes como la dependencia con el anión son mayores que en soluciones 4 M. Dichas pendientes corresponden al ingreso de cerca de 21 moléculas de agua por cada ión ClO_4^-, 26 por cada HSO_4^- y 23 por cada Cl^-. Estos valores, son mucho más grandes que los números de hidratación típicos de estos aniones; los mismos no pueden ser atribuidos solamente a iones que transportan sus capas de hidratación, sino que estos valores indican el ingreso adicional de moléculas de agua por la expansión intrínseca del *film*. Es decir, se puede explicar aceptando que el polímero se expande y como consecuencia, agua (además de los iones) es incorporada dentro del *film*. Se observan mayores cambios de volumen cuando se utilizan soluciones de menor concentración. Esto puede deberse a dos factores distintos: uno de ellos es que a mayor acidez se produzca un incremento en la carga sobre el esqueleto polimérico debido al incremento del número de H^+ unidos a nitrógenos amínicos: en soluciones 4 M los grupos amino se encontrarían más extensamente protonados, produciendo un menor incremento de carga durante la oxidación y consecuentemente, un menor incremento de volumen. Esto es consistente con el hecho de que los *films* reducidos tienen un mayor volumen para mayores concentraciones de ácido. El segundo factor posible es que debido al equilibrio Donnan entre la solución interna del polímero y el medio externo, aumente la fuerza iónica en el interior del *film* a mayor concentración del ácido, y por mayor efecto electrostático, el *film* se hinche más en el estado reducido, dando menor variación de volumen al oxidarse. Esta segunda explicación aparece como más probable dado que el valor de pKa de la forma LE está alrededor de 2,5 [11-19] y es de esperar que ya en ácido 1 M el polímero esté casi totalmente protonado. Adicionalmente, como se verá en el Capítulo VI, los resultados de un tratamiento teórico del problema son también consistentes con esta explicación.

En el modelo de relajación conformacional de Otero *et al.* [20,21], la expansión del *film* está asociada con la apertura de canales para el ingreso de aniones en una

estructura compacta y el cierre de los mismos luego de la espera catódica. Este proceso lleva a nucleación y un mecanismo de crecimiento revelado por característicos transitorios de corriente en experimentos de pulsos potenciostáticos. Este modelo no parece poder ser aplicado a PANI, porque en los experimentos de pulsos potenciostáticos no aparecen transitorios de nucleación (ver, por ejemplo, [9,22]). También, la compactación del *film* descripta por Otero *et al.* no parece ser consistente con *films* hinchados por electrolito como los que son usados en este estudio.

Durante el ciclo de reducción, se observan dos secciones, y en la mayoría de los casos las curvas $\Delta V/V$ vs. Q muestran poca histéresis, indicando que el intercambio causado por las reacciones (III.4) y (III.5) ocurriría en orden reverso. Los aniones son expelidos primero, con reducción del volumen y a continuación se produce el ingreso de protones con un pequeño incremento de volumen. Esto último se encuentra en concordancia con resultados de PBD [10]. A diferencia del barrido positivo, no hay cambio de volumen a carga constante, porque en este caso el polímero es transformado desde el estado conductor al aislante.

III.3.2. Primer ciclo

En la segunda fila de la Tabla III.1 ($(\Delta V/V)_{net}$) se puede observar que los cambios netos, luego del primer ciclo a partir del *film* de polímero completamente reducido y relajado, son generalmente pequeños pero no nulos. En $HClO_4$ 1 M no se observó incremento de volumen sino una disminución del mismo. Hay diversos estudios [2, 6, 23] que muestran que durante la reducción y relajación completa en el límite catódico, existe alguna forma de transformación conformacional como enrollado/alongado. El polímero llegaría durante la espera a un estado de equilibrio más enrollado, y en la oxidación pasaría a una estructura más elongada por la formación de grupos quinónicos. La estructura relajada no se recuperaría en el barrido catódico, dado que el tiempo en que el polímero está sometido a potenciales de reducción es mucho menor. El cambio neto observado se debería entonces a la cinética lenta de la relajación. También se han informado otros procesos como dopado secundario [24, 25]. Como se discute más adelante en esta Tesis, en el caso del perclorato

la disminución neta puede atribuirse a que el volumen disminuye durante el barrido catódico (aproximadamente a la mitad) por debajo del valor inicial y la cinética lenta impide que retorne al valor inicial.

III.3.3. Influencia del Anión

Las diferencias más notables se encontraron cuando se cambió la composición del electrolito. En principio puede ser atribuido a dos efectos: los cambios de anión y/o el cambio en la acidez del medio. Como se ve en la Tabla III.1, la diferencia de acidez entre los 3 ácidos, sobre todo en soluciones 1 M, no justifica el efecto observado. En soluciones 4 M, es de esperar además que el polímero se halle totalmente protonado y no influyan las diferencias de acidez. Cabe esperar entonces que existan efectos específicos del anión. En los Capítulos IV y V se presentan experimentos que apuntan, entre otras cosas, a dilucidar este aspecto.

III.4. Bibliografía

1. Disponible gratuitamente en: www.scioncorp.com.

2. M. J. Rodriguez Presa; D. Posadas; M. I. Florit, *J. Electroanal. Chem.*, **2000** 482, 117-124.

3. H.N. Dinh; J. Ding; S.J. Xia; V.I. Birss, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 459, 45-56.

4. R. A. Cox; K. Yates, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 3861-3867

5. R. A. Cox; K. Yates, *Can. J. Chem.*, **1981**, 59, 2116-2124.

6. E. M. Andrade; F. V. Molina; M. I. Florit; D. Posadas, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2000**, 3, 504-507.

7. W. S. Huang; B. D. Humperey; A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1986**, 82, 2385-2400.

8. C. Odin; M. Nechtschein; P. Hapiot, *Synth. Metals*, **1992**, 47, 329.

9. G. Inzelt, *Electrochim. Acta*, **2000**, 45, 3865-3876.

10. C. Barbero; M. C. Miras; O. Haas; R. Kötz, *J. Electrochem. Soc.*, **1991**,138, 669-672.

11. D. Orata; D. A. Butttry, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 3574-3581.

12. J. C. Chiang; A. G. MacDiarmid, *Synth. Metals*, **1986**, 13, 193-205.

13. H. Reiss, *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 3657-3662.

14. C. Menardo; F. Genoud; M. Nechtschein; J. P. Travers; P. Hani, *Electronic Properties of Conjugated Polymers*, Eds. Kuzmany, H.; Mehring, M.; Roth, S.,; Springer-Verlag, Berlin, **1987**, 244-248.

15. C. Menardo; M. Nechtschein; A. Rousseau; J. P. Travers; P. Hany, *Synth. Met.,* **1988**, 25, 311-322.

16. G. E. Asturias; G-W. Jang; A. G. MacDiarmid; K. Doblhofer; C. Zhong, *Berichte Bunsenges.*, **1991**, 95, 1381.

17. E. Pringsheim; E. Terpetshnig; O. S. Wolfbeis, *Anal. Chim. Acta*, **1997**, 357, 247-252.

18. H. Okamoto; T. Kotaka, *Polymer*, **1998**, 39, 4349-4358.

19. W. S. Huang; B. D. Humperey; A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1986**, 82, 2385-2400.

20. T.F.Otero; H. Grande; J. Rodríguez, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 394, 211-216.

21. T.F.Otero; H. Grande; J. Rodríguez, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 3688-3697.

22. M. Malta; E.R. González; R.M. Torresi, *Polymer*, **2002**, 43, 5895-5901.

23. E. Csahók; E. Vieil; G. Inzelt, *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, 482, 168-177.

24. A. G. MacDiarmid; A. J. Epstein, *Synth. Metals*, **1994**, 65 103-116.

25. J. E. Pereira da Silva; S. I. Córdoba de Torresi; D. L. A. de Faría; M. L. A. Temperini, *Synth. Metals*, **1999**, 101, 834-835.

CAPITULO IV

CAMBIOS DE VOLUMEN: INFLUENCIA DEL ANION, LA COMPOSICION DEL POLIMERO Y LAS CONDICIONES DE SINTESIS

CAPITULO IV: Cambios de volumen: influencia del anión, la composición del polímero y las condiciones de síntesis

En este capítulo se presenta el estudio de diversos factores sobre los cambios de volumen de polímeros de arilaminas, utilizando polianilina y poli(o-anisidina) para investigar la influencia de la estructura del polímero. El efecto del anión se estudia a través de experimentos de intercambio de electrolito, mientras que se varió el límite anódico en la polimerización con el objeto de verificar la influencia de las condiciones de síntesis.

IV.1. Métodos

Se midieron los cambios de volumen de películas gruesas (~ 200 μm) de polianilina y poli(o-anisidina) utilizando el montaje experimental descrito en el Capítulo III. Los *films* se prepararon como se describió en el Capítulo II, utilizando distintos límites anódicos en la electropolimerización de PANI: ellos fueron 1,00 V; 1,20 y 1,40 V respecto del ERH (*films* denominados PANI 1.0, 1.2 y 1.4 respectivamente).

Para poder estudiar el efecto de intercambio de anión en los cambios de volumen se emplearon, como electrolito luego de la polimerización, soluciones de ácido sulfúrico, ácido perclórico y ácido clorhídrico en todos los casos 1 M. En cada experimento, se utilizaron dos de estas tres soluciones ácidas, a las que se denominará como A y B, aplicando el siguiente protocolo de medición:

i) La celda fue llenada con la solución A y se aplicó voltametría cíclica entre 0,10 y 0,65 V respecto al ERH con una ν = 0,012 $V.s^{-1}$ hasta obtener un voltamperograma estacionario, es decir hasta que los ciclos voltampero-métricos consecutivos fueran idénticos.

ii) La solución A fue reemplazada por la solución B, manteniendo el potencial en el límite catódico por 60 minutos para asegurar la completa reducción y relajación del polímero.

iii) Inmediatamente, se iniciaron ciclos de voltametría cíclica con captura simultánea de imágenes de video, y tanto los ciclos voltamétricos como las imágenes capturadas del *film* fueron registradas por el lapso de 6 ciclos para poder estudiar la evolución de la respuesta del *film* en el electrolito B.

iv) A continuación, la celda fue llenada nuevamente con solución A, el potencial fue mantenido de nuevo en el límite catódico por 60 min. y luego se realizaron las medidas simultáneas de voltametría y captura de imágenes de video.

Estos experimentos de intercambio fueron realizados cinco o seis veces con el mismo *film* de polímero para estudiar la evolución total de la película durante los intercambios.

IV.2. Resultados

IV.2.1. PANI 1.0

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para los cambios de volumen de películas de PANI 1.0 con voltametría cíclica para las diferentes condiciones descriptas. El volumen de referencia (V_0) es en todos los casos el volumen del polímero justo antes de comenzar el primer barrido de potencial. Por lo tanto, el valor inicial de $\Delta V/V$ es en todos los casos igual a 0,00. Además, no se observó influencia significativa del electrolito que había estado en contacto previamente con el *film* en la respuesta j/E de los voltamperogramas, donde j es la densidad de corriente.

La Figura IV.1 muestra los cambios de volumen observados en presencia de $HClO_4$ 1M en función del potencial del electrodo, con los correspondientes voltamperogramas cíclicos, cuando los *films* de PANI habían sido previamente estabilizados por repetidos ciclados de potencial en diferentes electrolitos ($HClO_4$, HCl y H_2SO_4).

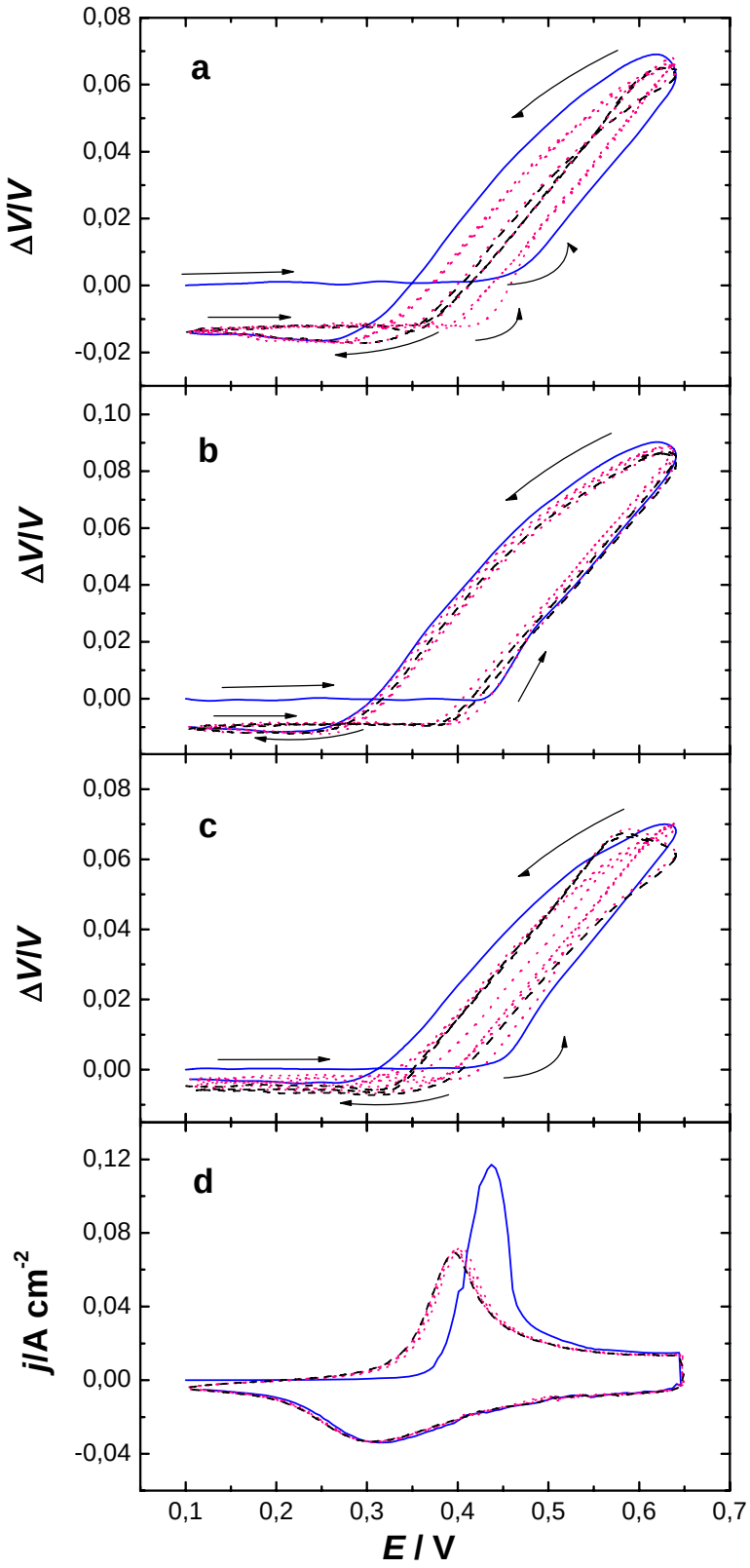


Figura IV.1. Cambios relativos de volumen de *films* de PANI en $HClO_4$ 1 M durante la voltametría cíclica, luego de mantener el potencial por 90 minutos en el límite catódico. El *film* fue previamente ciclado en: (**a**) $HClO_4$ 1 M, (**b**) H_2SO_4 1 M, (**c**) HCl 1 M. En (**d**) se muestran los correspondientes voltamperogramas cíclicos. Primer ciclo (——); ciclos intermedios (·····); último ciclo (----).

La Figura IV.1.a muestra la variación de volumen cuando el polímero había sido previamente estabilizado en $HClO_4$ 1 M y la Figura IV.1.d muestra los correspondientes voltamperogramas cíclicos. La curva de línea continua azul representa los cambios de volumen obtenidos en el primer ciclo, la curva de línea cortada negra es para el último ciclo (prácticamente estacionario), y las líneas punteadas rojas son las curvas de los ciclos intermedios.

Las características generales son las que se ya se observaron en el Capítulo III. En el primer ciclo no se observan cambios de volumen hasta $E \approx$ 0,45 V, a continuación el volumen se incrementa constantemente hasta un 6 % en el límite anódico. Luego, decrece hasta el valor inicial, presentando una notable histéresis, alcanzando un valor mínimo a $E \approx$ 0,25 V y finalmente se incrementa hasta alcanzar el límite catódico con un volumen menor al inicial. Se evidencia que el volumen comienza a incrementarse luego del pico voltamétrico (cuando una considerable cantidad de carga ya ha pasado), y el volumen mínimo corresponde a un potencial más catódico que el pico de reducción del polímero. Después del primer ciclo se observó una disminución neta cercana al 1,5 %. En los ciclos siguientes, el volumen comienza a incrementarse más cerca del límite catódico ($E \approx$ 0,30 V) en concordancia con el corrimiento del pico voltamétrico hacia potenciales más catódicos. La posición del mínimo también se corre a $E \approx$ 0,30 V y no hay una variación neta del volumen, en contraste con el primer ciclo. Por ello, la histéresis observada en el primer ciclo, prácticamente desapareció luego de 5-6 ciclos. En cambio, la respuesta voltamperométrica no presenta cambios apreciables después del segundo ciclo.

Las Figuras IV.1.b y c muestran los cambios de volumen observados cuando el polímero había sido previamente estabilizado en H_2SO_4 y HCl 1 M, respectivamente.

En el primer ciclo, la evolución del cambio de volumen fue similar al caso de la Figura IV.1.a, pero el incremento neto de volumen fue algo menor, principalmente cuando el electrolito previo fue HCl. En los ciclos subsiguientes, la histéresis no disminuyó como cuando el polímero había sido estabilizado en el mismo electrolito, especialmente ciclando en H_2SO_4; al menos en HCl, se observa una lenta tendencia a disminuir la histéresis. Como se puede notar, en

todos los casos el incremento de volumen comienza una vez transcurrido el pico voltamperométrico, tal como se había observado en el caso de la Figura IV.1.a.

La Figura IV.2 muestra los resultados correspondientes para *films* de PANI en H_2SO_4 1 M. Las Figuras IV.2.a, IV.2.b y IV.2.c presentan los resultados cuando el *film* había sido previamente estabilizado en H_2SO_4, $HClO_4$ y HCl, respectivamente. Las formas de las curvas son similares a las encontradas en la Figura IV.1, pero observándose algunas diferencias. En las Figuras IV.2.a, IV.2.b y IV.2.c, no se evidencian disminuciones significativas del valor inicial durante el ciclado de potencial.

Cuando el *film* de PANI fue previamente ciclado en H_2SO_4, se observa un pequeño cambio neto de volumen luego del primer ciclo, y la histéresis observada en el primer ciclo disminuye considerablemente en los ciclos siguientes, comparable al comportamiento observado en la Figura IV.2.a. Cuando el polímero había sido estabilizado en otro ácido, se observa un claro incremento neto de volumen luego de haber transcurrido el primer ciclo. También, se advierte una lenta evolución hacia valores mayores de volumen en el límite catódico. Este comportamiento es más evidente cuando el electrolito previo fue $HClO_4$.

La histéresis observada en estos casos tiene una pequeña disminución al transcurrir los ciclos. En todos los casos, el incremento de volumen en el primer ciclo comienza alrededor de 0,45 V, prácticamente coincidente con el pico voltamétrico (Figura IV.2.d). En los siguientes ciclos, el punto de comienzo del incremento se mueve hacia potenciales más catódicos al igual que sucedió con $HClO_4$. Nuevamente, las curvas de cambios de volumen presentan variaciones durante los diferentes ciclos, mientras que el perfil de la curva voltamperométrica estaba prácticamente estabilizado a partir del segundo ciclo.

Las Figuras IV.3.a a IV.3.c presentan los cambios de volumen en HCl 1 M cuando el polímero había sido previamente estabilizado en HCl, H_2SO_4 y $HClO_4$, respectivamente, y la Figura IV.3.d muestra los voltamperogramas correspondientes. El comportamiento en este caso parecería ser intermedio entre los dos electrolitos previos, pero con mayor similitud al comportamiento

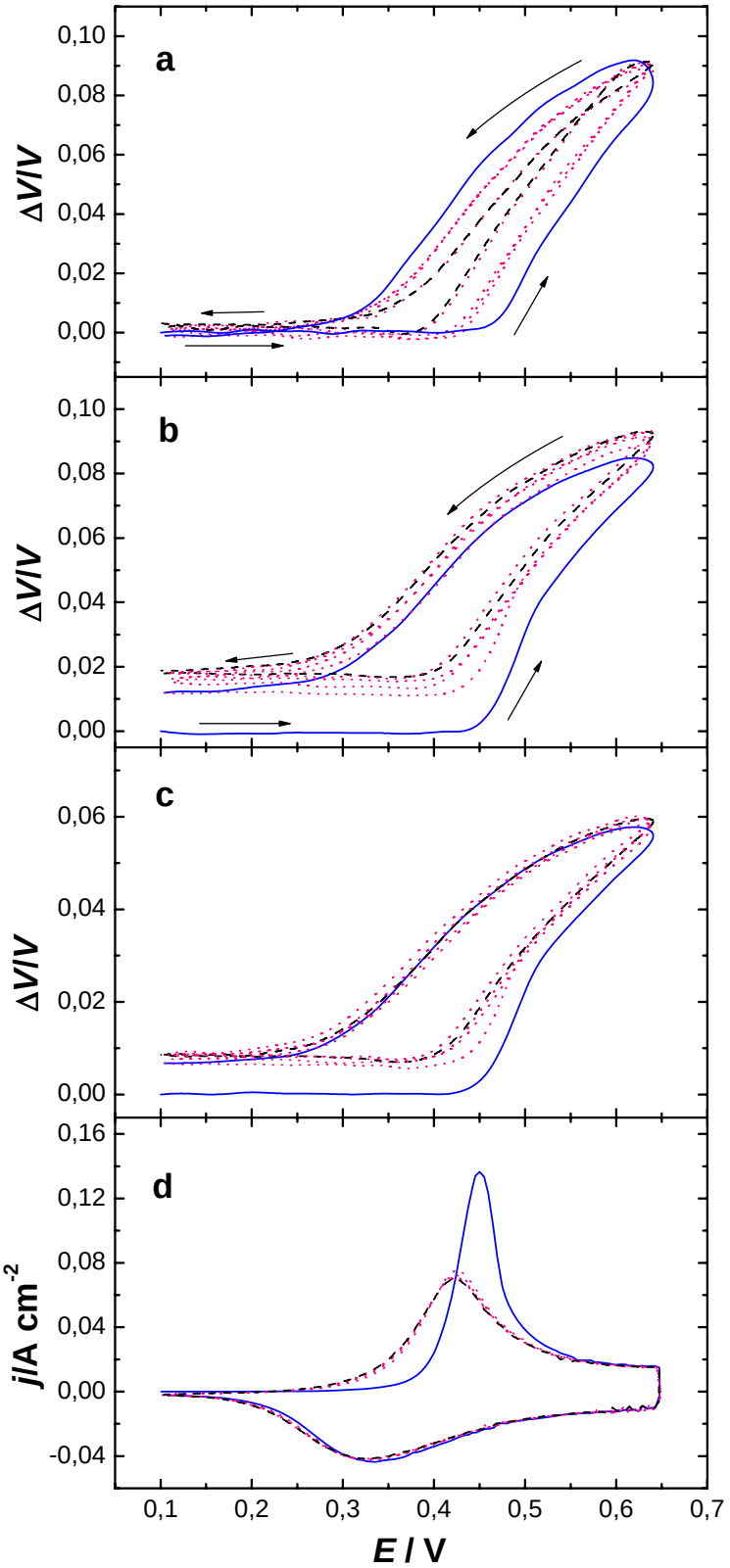


Figura IV.2. Cambios relativos de volumen de *films* de PANI en H_2SO_4 1 M durante voltametría cíclica, luego de mantener el potencial por 90 minutos en el límite catódico. El *film* fue previamente ciclado en: (**a**) H_2SO_4 1 M, (**b**) $HClO_4$ 1 M, (**c**) HCl 1 M. En (**d**) se muestran los correspondientes voltamperogramas cíclicos. Primer ciclo (——); ciclos intermedios (·····); último ciclo (----).

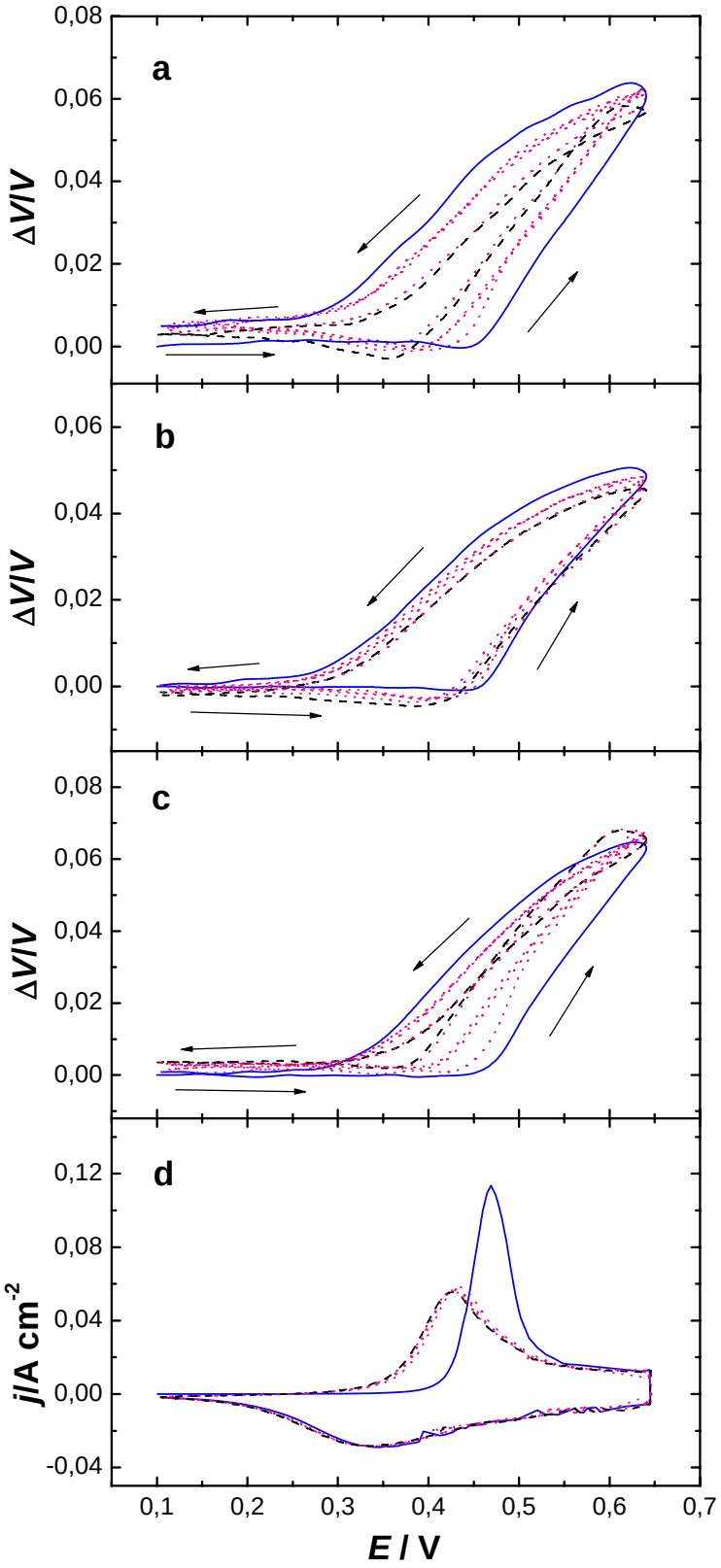


Figura IV.3. Cambios relativos de volumen de *films* de PANI en HCl 1 M durante voltametría cíclica, luego de mantener el potencial por 90 minutos en el límite catódico. El *film* fue previamente ciclado en: (**a**) HCl 1 M, (**b**) H_2SO_4 1M, (**c**) $HClO_4$ 1M. En (**d**) se muestran los correspondientes voltamperogramas cíclicos. Primer ciclo (——); ciclos intermedios (·····); último ciclo (----).

en $HClO_4$, observándose una pequeña disminución del volumen cerca de los 0,35 V, pero ningún o muy pequeño cambio neto de volumen.

Los experimentos de intercambio de aniones fueron realizados 5-6 veces con el mismo *film*, y fueron chequeados como mínimo por duplicado utilizando diferentes *films* sintetizados en las mismas condiciones. No se observaron diferencias significativas entre experimentos similares partiendo de diferentes *films*. Únicamente, se advirtió que cuando se realizaban sucesivos experimentos de intercambio con un dado *film*, los cambios de volumen totales presentaban una pequeña disminución.

IV.2.2. PANI 1.2 y 1.4

Si bien el comportamiento general de las películas de polianilina electropolimerizadas utilizando diferentes límites anódicos es cualitativamente similar a lo observado para PANI 1.0 (Figuras IV.1 a IV.3), se observan algunas diferencias en cuanto a la evolución con el ciclado y la magnitud que alcanzan los cambios netos de volumen. La Figura IV.4 presenta resultados típicos del cambio neto de volumen ($\Delta V/V_{net}$, el cambio de volumen observado en el límite catódico luego de cada ciclo con respecto al volumen inicial) para películas PANI 1.2 en comparación con PANI 1.0. Los resultados corresponden al intercambio $H_2SO_4/HClO_4$ (Figura IV.4.a y b) y H_2SO_4/HCl (Figura IV.4.c y d). Para los intercambios entre ácido sulfúrico y ácido perclórico se observa que la evolución presenta el mismo sentido para los diferentes límites anódicos: ($\Delta V/V_{net}$ aumenta con el número de ciclos al pasar desde $HClO_4$ a H_2SO_4 mientras que disminuye en el caso contrario. Sin embargo, la magnitud del cambio es considerablemente menor en las experiencias realizadas con *films* de PANI 1.2 respecto a las realizadas con PANI 1.0; esto es debido principalmente a que no se observa un cambio marcado luego del primer ciclo. Cuando se lleva un *film* a H_2SO_4 luego de haberlo estabilizado en HCl (Figura IV.4.c) se observa un comportamiento parecido a cuando proviene de $HClO_4$, aunque con menor magnitud del cambio. Finalmente, *films* ciclados en HCl luego de estabilizarse en H_2SO_4 muestran un comportamiento atípico, con una cierta disminución neta

en PANI 1.2 que no se observa en PANI 1.0; sin embargo, debe notarse que los cambios son muy pequeños en este caso y se aproximan al límite del error experimental.

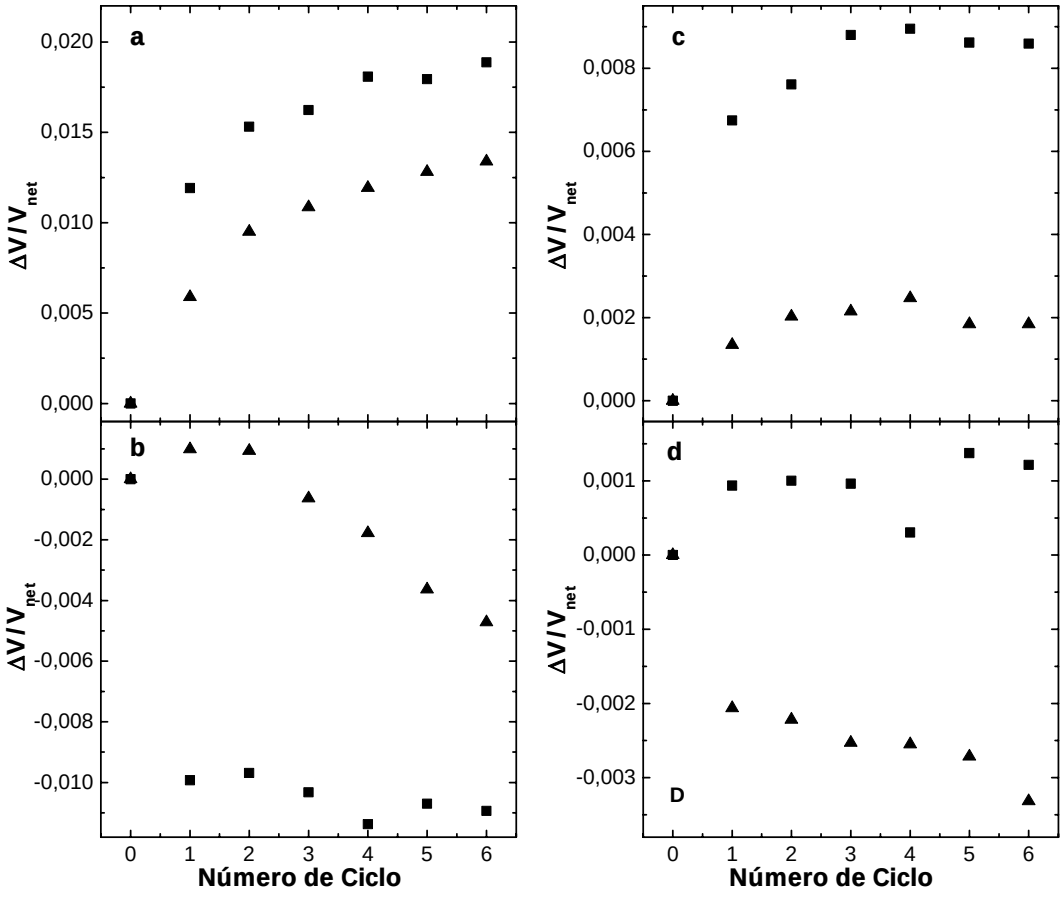


Figura IV.4. Cambios relativos netos de volumen de *films* de PANI en el límite catódico durante la voltametría cíclica, luego de mantener el potencial por 90 minutos en el límite catódico. El *film* fue ciclado en: (**a** y **c**) H_2SO_4 1M; (**b**) $HClO_4$ 1 M y (**d**) HCl 1 M. Previamente fueron estabilizados en: (**a**) $HClO_4$ 1 M; (**b** y **d**) H_2SO_4 1 M; y (**c**) HCl 1 M. (■) PANI 1.0; (▲) PANI 1.2.

Con PANI 1.4 se realizaron algunos experimentos (no mostrados) que resultan en menores cambios de volumen que con PANI 1.2; en general son de magnitud pequeña y puede considerárselos poco significativos. Por todo lo visto, resulta que el incremento en el límite anódico de potencial en la polimerización provoca que los cambios de volumen en el ciclado posterior sean menos marcados a medida que aumenta dicho potencial.

IV.2.3. POAN

Se realizaron también mediciones del cambio de volumen de *films* de poli(o-anisidina) con la misma metodología, preparados como se especificó en el Capítulo II. Las Figuras IV.5 a IV.7 muestran los resultados observados. En la Figura IV.5 se presentan los cambios de volumen de POAN en $HClO_4$ cuando ha sido previamente estabilizado en $HClO_4$ (a) y en H_2SO_4 (b).

En el primer caso, se observan variaciones de volumen relativamente pequeñas, con muy poco cambio entre el primer ciclo y los subsiguientes, e histéresis en el primer ciclo que desaparece en pocos ciclos. Si bien la forma de las curvas es distinta, la mayoría de las características son similares a las de la Figura IV.1.a. En cambio, la Figura IV.5.b es muy distinta a todas las observadas con PANI: hay una marcada disminución de volumen en el primer ciclo, que continúa en sucesivos ciclos, hasta alcanzar una curva estacionaria con una disminución neta del orden del 4 % respecto del volumen inicial. La magnitud de la variación en un ciclo (~ 1 %) es menor que la observada en la Figura IV.5.a (3 %).

Para cambios de volumen de POAN en presencia de H_2SO_4 (Figura IV.6) las diferencias con PANI son más notables. Cuando el polímero ha sido estabilizado en H_2SO_4 (Figura IV.6.a) se observa un cambio neto en el primer ciclo del orden del 4 % (notar que en PANI en ningún caso se observa un cambio neto importante cuando el *film* ha sido estabilizado en el mismo electrolito). Luego del segundo ciclo prácticamente se estabiliza con una curva que, comparada con la de PANI en las mismas condiciones (Figura IV.2.a), presenta histéresis pero una variación de volumen al extremo anódico algo menor. Cuando el polímero viene de ser estabilizado con $HClO_4$ (Figura IV.6.b), se observa un comportamiento llamativo: el volumen aumenta *constantemente* durante los sucesivos ciclos en ácido sulfúrico. Cuando alcanza el ciclo estacionario, éste es similar al de la Figura IV.6.a, pero se ha producido un cambio neto de volumen de alrededor del 18 %, lo cual es casi un orden de magnitud mayor a los observados en PANI.

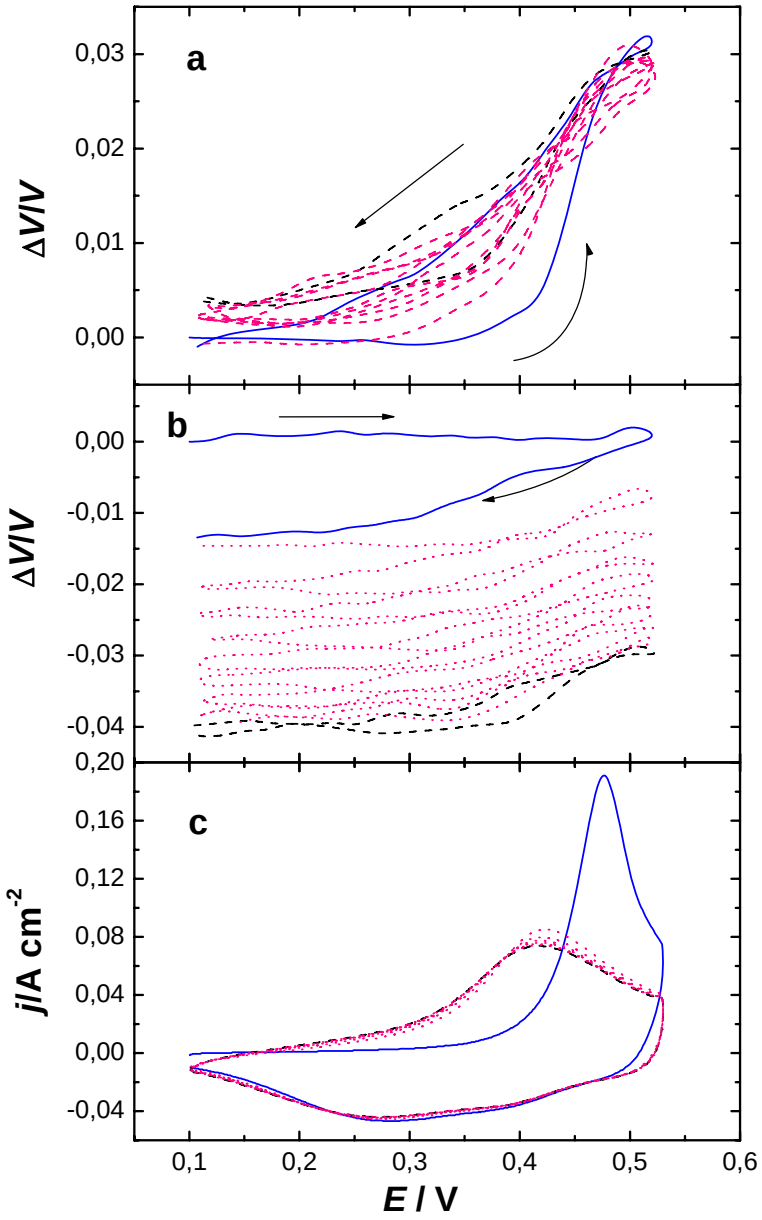


Figura IV.5. Cambios relativos de volumen de *films* de POAN en $HClO_4$ 1 M durante la voltametría cíclica, luego de mantener el potencial por 90 minutos en el límite catódico. El *film* fue previamente ciclado en: (**a**) $HClO_4$ 1 M, (**b**) H_2SO_4 1 M. En (**c**) se muestran los correspondientes voltamperogramas cíclicos. Primer ciclo (——); ciclos intermedios (·····); último ciclo (----).

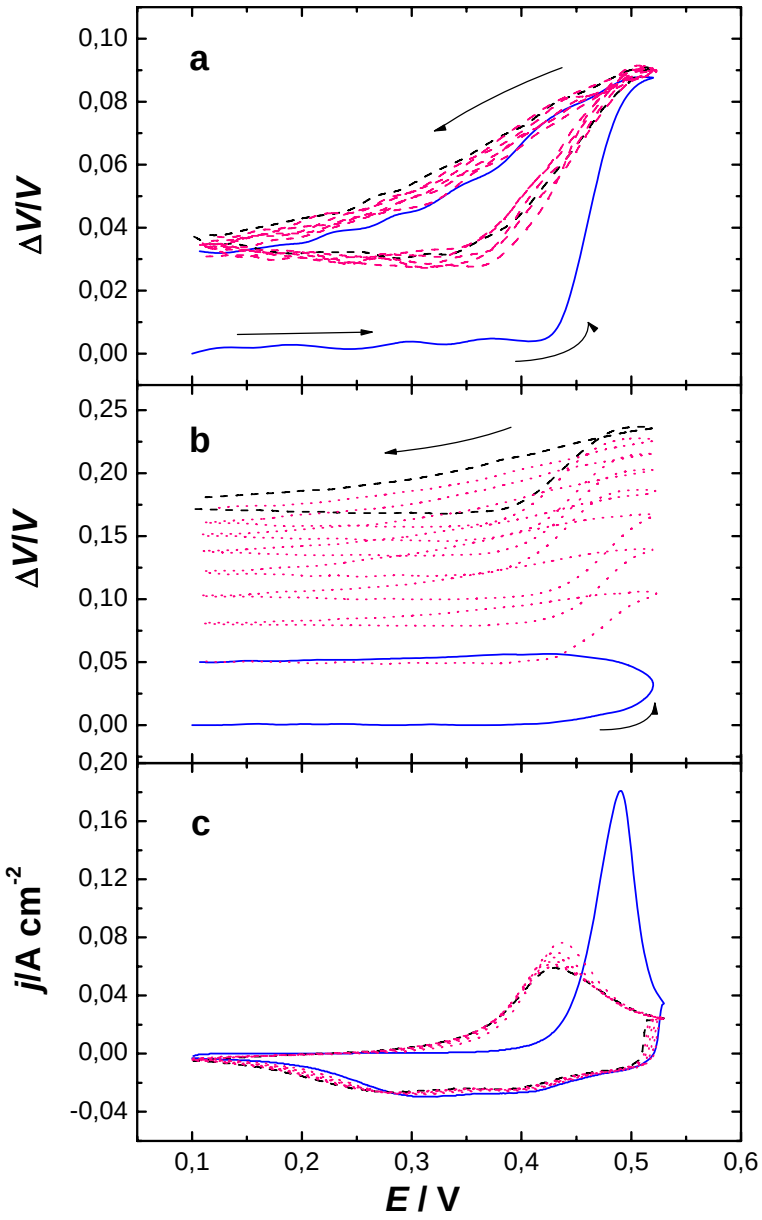


Figura IV.6. Cambios relativos de volumen de *films* de POAN en H_2SO_4 1 M durante voltametría cíclica, luego de mantener el potencial por 90 minutos en el límite catódico. El *film* fue previamente ciclado en: (**a**) H_2SO_4 1 M, (**b**) $HClO_4$ 1 M. En (**c**) se muestran los correspondientes voltamperogramas cíclicos. Primer ciclo (——); ciclos intermedios (·····); último ciclo (----).

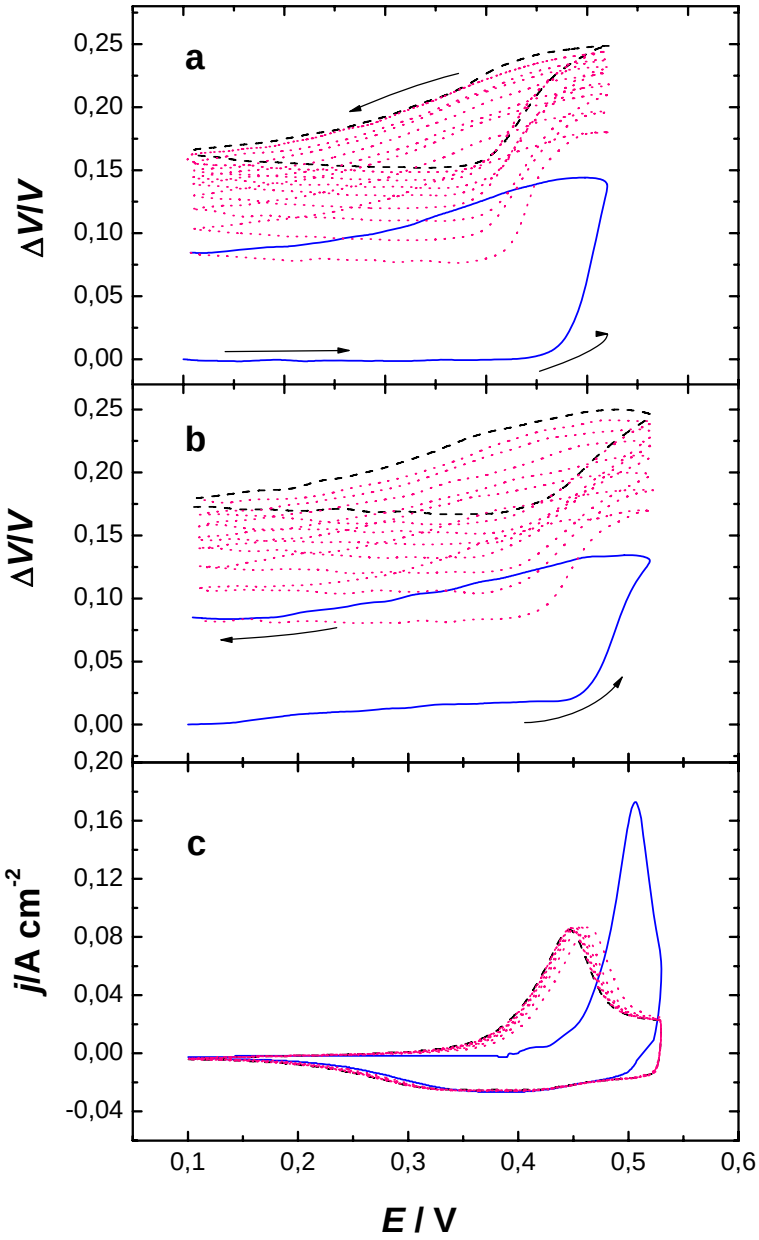


Figura IV.7. Cambios relativos de volumen de *films* de POAN en HCl 1 M durante voltametría cíclica, luego de mantener el potencial por 90 minutos en el límite catódico. El *film* fue previamente ciclado en: (**a**) HCl 1 M, (**b**) H_2SO_4 1 M. En (**c**) se muestran los correspondientes voltamperogramas cíclicos. Primer ciclo (——); ciclos intermedios (·····); último ciclo (----).

Finalmente, la Figura IV.7 muestra los resultados cuando la película de POAN es sometida a voltametría cíclica en HCl, previamente estabilizada en el mismo ácido (IV.7.a) y en H_2SO_4 (IV.7.b). En contraste con las Figuras IV.5 y IV.6, en ambos casos los resultados son bastante similares, es decir que al ciclar en HCl no hay una diferencia apreciable si el polímero estuvo previamente en el mismo ácido o en sulfúrico. Por otro lado, las curvas de cambio de volumen guardan alguna similitud con la Figura IV.6.b. En el primer ciclo se produce un aumento neto importante, del orden del 10 %, y en los ciclos sucesivos siguen observándose incrementos netos de volumen, hasta alrededor de un 18 %, como se observa en H_2SO_4, previamente en $HClO_4$. Sin embargo, aún en el primer ciclo, a pesar del importante cambio neto, se observa como en la mayoría de los casos (y en PANI) que luego de alcanzar un máximo en el límite anódico, el volumen muestra una cierta disminución durante el barrido catódico.

Una observación general es que la relación entre las curvas *V/E* y los voltamperogramas es siempre la misma: el volumen muestra un aumento apreciable desde un poco antes del pico anódico, pero cuando ya ha comenzado a circular una corriente faradaica apreciable.

Los resultados de POAN indican, así como los de PANI pero en forma más marcada, una clara influencia del anión sobre los cambios. Además, comparando ambos polímeros se ve que dicha influencia a su vez depende del polímero.

IV.3. Discusión

Los principales aspectos de los resultados experimentales indican que la respuesta volumen/potencial (*V/E*) de los *films* de polímeros de arilaminas en medio ácido muestran dependencia no solamente del anión del ácido del electrolito, sino también del anión que estuvo en contacto previamente con el *film*, como se indica a continuación:

(1) Cuando el barrido voltamétrico es iniciado desde un estado completamente reducido y relajado [1], la respuesta *V/E* muestra una evolución durante varios ciclos, siendo ésta más importante cuando el electrolito es H_2SO_4.

(2) La respuesta *V/E* es dependiente tanto del anión del electrolito presente en el ácido en que se realiza la experiencia como del anión que estuvo en contacto con el *film* antes de la reducción. Cuando el *film* es ciclado en H_2SO_4 1 M habiendo sido ciclado previamente en $HClO_4$ o HCl 1 M, el volumen presenta un incremento neto durante varios ciclos. Este comportamiento no es observado con $HClO_4$ y parcialmente con HCl.

(3) La respuesta electroquímica (curvas voltamétricas) no muestra una dependencia apreciable del anión previo como la respuesta *V/E*. La respuesta *j/E* sólo muestra una diferencia marcada entre el primer ciclo y los siguientes (efecto de primer ciclo, ver [1] y las referencias allí mencionadas).

(4) La respuesta depende marcadamente del polímero: los cambios de volumen en poli(o-anisidina) son mucho más dependientes del anión que en PANI, y para HSO_4^- y Cl^- son mucho más importantes en POAN que en PANI.

(5) La modificación de las condiciones de síntesis afecta a la respuesta *V/E*, observándose una disminución de la magnitud de los cambios de volumen al aumentar el potencial del límite anódico durante la síntesis del *film*, o sea al realizar la electropolimerización en condiciones más enérgicas.

Para analizar estos resultados, se considerará el comportamiento redox de PANI. Está generalmente aceptado que la conmutación redox de PANI entre los estados LE-EM puede ser descrita por dos etapas como se discutió en el Capítulo III, reacciones III.4 y III.5, reproducidas a continuación para mejor referencia:

$$[\text{-B-NH-B-NH-B-NH-B-NH}]_N(H^+)_{4\alpha N} \longrightarrow [\text{-B-NH-B-NH-B-N}^{\cdot}\text{-B-NH}]_N(H^+)_{4\alpha N} + N e^- + N H^+ \qquad \textbf{(III.4)}$$

$$[\text{-B-NH-B-NH-B- N}^{\cdot}\text{-B-NH}]_N(H^+)_{4\alpha N} \longrightarrow [\text{-B-NH-B-NH-B-NH}^+\text{=Q=NH}^+]_N(H^+)_{2\alpha N} + N e^- + N(2\alpha - 1)\, H^+ \qquad \textbf{(III.5)}$$

Se analizará primero el comportamiento ácido-base. Diversos autores han informado valores de pKa para las formas de PANI LE, pKa_{LE}, y EM, pKa_{EM}. Orata y Buttry [2] analizaron medidas de EQCM informando un valor de pKa_{LE} cercano a -0,3 y un valor de pKa_{EM} alrededor de 3. Sin embargo, estos valores fueron deducidos despreciando el transporte de agua durante la conversión redox. Chiang y MacDiarmid [3] realizaron análisis ex-situ indicando un pKa_{LE} en el rango de 0-1 (dependiente del pH); su interpretación, sin embargo, ha sido cuestionada [4]. Menardo *et al.*, [5, 6] a través de experimentos de titulación, encontraron un pKa_{LE} = 2,5 y un pKa_{EM} = 5,5. Este último valor esta en concordancia con lo reportado por Asturias *et al.* [7], considerando equilibrio Donan entre el *film* polimérico y la solución. Otros autores [8, 9] han comunicado valores mayores para pKa_{EM} basados en medidas de UV-Vis, pero estos no consideran propiedades de membrana de los *films* de PANI. En la mayoría de los casos, hay consenso en que $pKa_{EM} > pKa_{LE}$ sobre la base de consideraciones estructurales [10]. También, cabe señalar que estos valores de pKa deben ser considerados promedios, debido a que las interacciones a través de las cadenas poliméricas causarían una dispersión de los valores de pKa en los diferentes sitios de protonación, como ocurre con los valores de potenciales redox formales [11-13] (ver más adelante Capítulo VII).

Dado el valor de pH utilizado en el presente estudio, es esperable que los átomos de nitrógenos imínicos se encuentren completamente protonados mientras que los amínicos, en principio, tendrían $\alpha < 1$. Por supuesto que los aniones también estarían presentes en el medio interno para satisfacer la electroneutralidad del *film*. Las reacciones III.4 y III.5 liberarían protones y por ello se produciría transporte iónico entre el medio interno y el externo. Actualmente, hay consenso en que tanto los H^+ como los aniones se mueven durante la conmutación redox, pero también se ha observado movimiento de agua durante el proceso [2, 13, 14, 16-18]. En un reciente estudio de PANI en

$HClO_4$ 1 M con EQCM realizado por Hillman y Mohamoud [19], los resultados son interpretados utilizando un mecanismo que incluye la salida de protones durante la primera etapa de la conversión LE-EM y la entrada de aniones en la etapa posterior, con ingreso de agua en el proceso completo de oxidación. La descripción de Hillman y Mohamoud se encuentra en concordancia con los estudios realizados con la técnica de *Probe beam deflection* [16].

El comportamiento electroquimiomecánico de los polímeros conductores (principalmente polipirrol y similares) ha sido principalmente atribuido al intercambio de aniones, siendo considerado el ingreso de aniones durante la oxidación la causa del aumento de volumen observado en los *films* [20-23] a través de un simple efecto de volumen del ión, presumiblemente hidratado. Sin embargo, hay una fuerte dependencia también con la naturaleza del polímero, como se ve en las experiencias con POAN, y las diferencias observadas sugieren que el ingreso de aniones no sería la única causa del incremento de volumen, al menos no en los términos propuestos en la literatura. Por otra parte, como fue informado en el Capítulo III, la pendiente de la curva volumen *vs.* carga para la región donde se produce el crecimiento de volumen tiene un valor de 400-500 $cm^3.mol^{-1}$, que correspondería al ingreso de entre 21 y 26 moléculas de agua al *film* por anión incorporado. Estos valores, que se encuentran en cualitativa concordancia con los informados por Hillman y Mohamoud [18], son mayores que las esferas características de hidratación de los aniones. Este hecho sugiere que se produciría un transporte de agua independiente del, y adicional al, movimiento de los iones. Por otro lado, la lenta relajación encontrada a través de varios ciclos, independiente del transporte de iones, parecería ser similar a la encontrada por Rodriguez Presa *et al.* [1] en experimentos de relajación electroquímica, y por Inzelt [24] en estudios combinados de EQCM/cronoamperometrías. Nosotros atribuimos esta relajación a los lentos cambios conformacionales que se producen en las cadenas poliméricas. Durante la conmutación redox, ocurre un cambio en los ángulos de los átomos de nitrógeno, tal como se ilustra en la Figura VII.11 del Capítulo VII. Como es esperable la forma EM de PANI tiene una estructura más alargada, que puede llevar a una estructura más abierta del *film* de polímero.

Recapitulando lo encontrado en este capítulo y el anterior y teniendo en cuenta lo observado por Hillman [19] explicamos el comportamiento de las curvas de *V/E* como se indica a continuación:

1) Durante la primera parte del barrido anódico la reacción III.4 es el principal proceso, que no causa cambios significativos en la conformación de las cadenas poliméricas, o sea, los ángulos de enlace de los átomos de nitrógeno no varían. En esta primera parte, mientras los protones son expulsados, los aniones y las moléculas de aguas ingresan al *film*, produciendo un resultado neto de expulsión de protones y se observan eventualmente pequeños cambios de volumen.
2) En la siguiente etapa, se produce la reacción III.5 que origina cambios en los ángulos de enlace provocando estructuras conformacionales más rígidas en las cadenas poliméricas. También en esta etapa, se produce egreso de protones e ingreso de aniones y agua, pero la cantidad de agua que entra al *film* es considerablemente mayor en esta etapa que en la anterior (ver también [19]), produciéndose un importante cambio de volumen que es atribuido a los cambios conformacionales del polímero. La gran cantidad de agua que ingresa al *film* se asume como una consecuencia de la expansión y no una causa de la misma, debido a que la cantidad de agua que ingresa es mayor que la explicable por hidratación de los aniones.
3) La histéresis observada en las curvas *V/E* puede ser atribuida a la lenta relajación del *film* de polímero a escala microscópica, debido al entrecruzamiento y/o enrollamiento y no a la dinámica del intercambio de iones. Para corroborar esto, se realizaron experimentos con una velocidad de barrido de potencial de un orden de magnitud menor y se observó que las curvas de *V/E* presentaban los mismos perfiles (no presentados), independientemente de la velocidad de barrido. Los estudios de EQCM de Hillman y Mohamoud muestran características similares (Figura 2 de Ref. 18)
4) La disminución neta de volumen durante el primer ciclo, observada consistentemente con $HClO_4$ en PANI, es atribuida a la lenta relajación (con

la posibilidad de reacción incompleta), evitando que el *film* retorne a su volumen original en la escala de tiempo del ciclado de potencial.

5) Las marcadas diferencias observadas entre PANI y POAN serían atribuibles a que existen interacciones anión-polímero que dependen, naturalmente, de la naturaleza química del polímero.
6) La dependencia con el potencial anódico de polimerización se puede explicar considerando que en condiciones más enérgicas de síntesis se obtiene un polímero más entrecruzado y por lo tanto más rígido, lo que causaría menores cambios de volumen.

La presencia de una notable evolución del volumen de películas de PANI en H_2SO_4, y sobre todo de POAN, particularmente cuando el *film* había sido previamente ciclado en otro electrolito (Figuras IV.2.b-c y IV.5 a IV.7) indica que el comportamiento electroquimiomecánico del polímero no se adecua inmediatamente al nuevo anión sino que se relaja durante varios ciclos de potencial. Este comportamiento sugeriría, que el intercambio es lento y necesita varios ciclos, o bien la presencia de algún tipo de "efecto de memoria" cuando el electrolito es intercambiado.

Los efectos de memoria en polímeros electroactivos (también denominados "efectos de memoria de tamaño") han sido tema de interés por varios años [25-31]. Se ha propuesto [29] que un dado anión egresa del polímero durante la polimerización, dejando cavidades o poros que pueden ser solamente ocupadas por aniones de tamaño similar o menor. Este tipo de selectividad por tamaño ha sido observada e incluso aplicada en otro tipo de polímeros como el polipirrol [32]. En el caso de PANI, sin embargo, la existencia de este tipo de efecto de memoria de tamaño esta en desacuerdo con recientes estudios [30]. Aún cuando los tamaño de HSO_4^- y ClO_4^- son muy similares (HSO_4^- 0,221 nm *vs.* ClO_4^- 0,225 nm) varios investigadores (ver [30]) consideran que mientras que el ión perclorato promueve estructuras de polímeros compactas, el bisulfato (y también el cloruro) promueve estructuras abiertas. En los experimentos informados en este trabajo de Tesis, tanto los aniones HSO_4^- como los aniones ClO_4^- se encontraban presentes durante la

polimerización. Si el tamaño del anión fuera un parámetro relevante, los experimentos de intercambio de aniones mostrarían resultados similares para ambos aniones, situación que no fue observada. Además, en los experimentos (no mostrados) con *films* sintetizados en $HClO_4$ 3 M (sin presencia de HSO_4^- en la polimerización) se observaron resultados esencialmente iguales a los *films* sintetizados en presencia de ambos aniones.

Para confirmar la interpretación propuesta en este capítulo se requiere la aplicación de otras técnicas. En los próximos capítulos se presentan estudios por espectroscopía infrarroja y técnicas de espectrometría de masa para profundizar el entendimiento de los procesos estudiados.

IV.4. Bibliografía

1. M. J. Rodriguez Presa; D. Posadas; M. I. Florit, *J. Electroanal. Chem.*, **2000** 482, 117-124.

2. D. Orata; D. A. Butttry, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 3574-3581.

3. J. C. Chiang; A. G. MacDiarmid, *Synth. Metals*, **1986**, 13, 193-205.

4. H. Reiss, *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 3657-3662.

5. C. Menardo; F. Genoud; M. Nechtschein; J. P. Travers; P. Hani, *Electronic Properties of Conjugated Polymers*, Eds. Kuzmany, H.; Mehring, M.; Roth, S.,; Springer-Verlag, Berlin, **1987**, 244-248.

6. C. Menardo; M. Nechtschein; A. Rousseau; J. P. Travers; P. Hany, *Synth. Met.,* **1988**, 25, 311-322.

7. G. E. Asturias; G-W. Jang; A. G. MacDiarmid; K. Doblhofer; C. Zhong, *Berichte Bunsenges.*, **1991**, 95, 1381.

8. E. Pringsheim; E. Terpetshnig; O. S. Wolfbeis, *Anal. Chim. Acta*, **1997**, 357, 247-252.

9. H. Okamoto; T. Kotaka, *Polymer*, **1998**, 39, 4349-4358.

10. W. S. Huang; B. D. Humperey; A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1986**, 82, 2385-2400.

11. D. Posadas; M. Fonticelli; M. J. Rodriguez Presa; M. I. Florit, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 2291-2296.

12. D. Posadas; M. J. Rodriguez Presa; M. I. Florit, *Electrochim. Acta*, **2001**, 46, 4075-4081.

13. D. Posadas; M. I. Florit, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 15470-15476.

14. J. Desilvestro; W. Scheifele; O. Haas, *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, 139, 2727-2736.

15. H. N. Dinh; V. I. Birss, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 443, 63-71.

16. C. Barbero; M. C. Miras; O. Haas; R. Kötz, *J. Electrochem. Soc.*, **1991**,138, 669-672.

17. S. L. de Albuquerque Maranhão; R. M. Torresi, *J. Electrochem. Soc.*, **1999** 146, 4179-4182.

18. L. Bay; T. Jacobsen; S. Skaarup; K. West, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 8492-8497.

19. A. R. Hillman; M. A. Mohamoud, *Electrochim. Acta*, **2006**, 51, 6018-6024.

20. E. W. H. Jager; E. Smela; O. Inganäs, *Science*, **2000**, 290, 1540-1545.

21. P. G. A. Madden; J. D. W. Madden; P. A. Anquetil; N. A. Vandesteeg; I. W. Hunter, *IEEE J. Oceanic Eng.*, **2004**, 29, 696-705.

22. W. Takashima; M. Fukui; M. Kaneko; K. Kaneto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1995**, 34, 3786-3789.

23. E. Smela; W. Lu; B. R. Mattes, *Synth. Metals*, **2005**, 151, 25–42.

24. G. Inzelt, *Electrochim. Acta*, **2000**, 45, 3865-3876.

25. M. Kalaji; L. M. Peter; L. M. Abrantes; J. C. Mesquita, *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, 274, 289-295.

26. B. Villeret; M. Nechtschein, *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, 63, 1285-1287.

27. C. Odin; M. Nechtschein, *Synth. Metals*, **1991**, 41, 2943-2946.

28. C. Barbero; R. Kötz; M. Kalaji; L. Nyholm; L. M. Peter, *Synth. Metals*, **1993**, 55-57, 1545-1551.

29. M. Lapkowski; E. Vieil, *Synth. Metals*, **2000**, 109, 199-201.

30. A. Abd-Elwahed; R. Holze, *Synth. Metals*, **2002**, 131, 61-70.

31. A. A. Nekrasov; V. F. Ivanov; O. L. Gribkova; A. V. Vannikov, *Electrochim. Acta*, **2005**, 50, 1605-1613.

32. R. S. Hutchins; L. G. Bachas, *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 1654-1660.

CAPITULO V

ESTUDIOS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

CAPITULO V: Estudios por espectroscopía infrarroja

Los resultados de los dos capítulos anteriores muestran que los aniones juegan un papel importante en la electroquimiomecánica de polímeros de arilaminas, y sugieren fuertemente la existencia algún tipo de interacción anión-polímero. Para investigar acerca de dichas interacciones, así como el comportamiento de los aniones en los experimentos de intercambio, la espectroscopía infrarroja aparece como una técnica adecuada, y en consecuencia se la aplicó en este trabajo de Tesis. Dadas las condiciones de trabajo de los experimentos (medios fuertemente ácidos) resulta muy difícil emplear técnicas *in-situ* como ATR y por lo tanto se debió estudiar *ex-situ*.

V.1. Métodos

V.1.1. Polimerización

Las películas de polianilina fueron electropolimerizadas sobre discos de Pt de 1 cm de diámetro montados en un frente de teflón, utilizando una celda convencional de 3 electrodos en compartimientos separados, estando el electrodo de referencia de hidrógeno en la misma solución (como se describió en el Capítulo II); mientras que como contraelectrodo se utilizó una lámina de platino que se encontraba también en la misma solución.

Los espectros de IR fueron registrados *ex situ* con *films* finos y gruesos. En el primer caso, se utilizaron *films* de 1 $mC.cm^{-2}$ usando la técnica de reflectancia difusa (DRIFT). Se empleó un espectrómetro FTIR Nicolet modelo 510P equipado con un accesorio de reflectancia difusa SpectraTech Baseline, donde se insertaba el frente de teflón con el disco de Pt. La resolución fue de 2 cm^{-1}. [1].

Los *films* gruesos de PANI, que se obtuvieron como se explica en la sección II.3, presentaron una excesiva absorción para ser estudiados por la técnica de reflectancia difusa. Por ello, estos *films* fueron mecánicamente removidos del electrodo (previamente enjuagados en una solución de

hidroxilamina), dando lugar a finas partículas de polvo. Luego, se prensó el *film* pulverizado de PANI con exceso de KBr para formar pastillas a las cuales se les registraron los espectros de IR.

V.1.2. PANI en presencia de distintos aniones

Los espectros fueron obtenidos con el polímero en su estado completamente reducido sobre *films* delgados. Para ello, se utilizó el siguiente procedimiento:

(i) El potencial del electrodo de trabajo que tenía depositado el *film* de polímero se cicló desde 0,10 a 0,65 V, en alguno de los tres ácidos empleados, H_2SO_4, HCl o $HClO_4$ respectivamente, hasta la obtención de un ciclo estacionario (aproximadamente 5 o 6 ciclos). Luego, se mantuvo el potencial en el límite catódico (0,10 V) hasta que el transitorio de corriente catódica cayera hasta prácticamente a cero.

(ii) Inmediatamente después se retiró el electrodo de trabajo fuera de la celda y se lo enjuagó por inmersión en agua de Milli-Q aproximadamente 2 s [1]. Para evitar la oxidación del *film* polimérico en el aire, una pequeña cantidad de hidroxilamina fue disuelta en el agua de enjuague. Luego se secó con una corriente de aire con ocasional calentamiento ($T < 50$ ºC) y se capturó el espectro de IR.

Este procedimiento fue realizado con cada uno de los electrolitos empleados (H_2SO_4, HCl y $HClO_4$)

Para obtener el espectro IR de la forma base, luego de retirar el electrodo, éste fue sumergido en una solución diluida de NH_3 y luego se continuó con el procedimiento (ii).

V.1.3. Intercambio de aniones

Los experimentos de intercambio fueron realizados utilizando tanto *films* delgados como gruesos. En este último caso los espectros fueron obtenidos en similares condiciones que con los *films* delgados, utilizándose un nuevo *film* para cada pastilla, debido a que el procedimiento era obviamente destructivo.

Los experimentos de intercambio se realizaron como se describen en la sección IV.1 y los espectros fueron registrados en las siguientes instancias:

i) cuando el polímero se encontraba completamente reducido justo antes de comenzar el barrido en el nuevo electrolito, y

ii) después de obtener un voltamperograma estacionario.

Luego, el polímero fue estabilizado nuevamente en el otro electrolito. Se mantuvo el potencial, y se repitieron los pasos i y ii. En todos los casos, el electrodo con el *film* depositado fue removido desde la celda en el límite catódico (E = 0,1 V) con el potencial aplicado, cuidadosamente enjuagado y secado con aire a 45 ºC. Para mantener el *film* en el estado reducido, se agregó hidroxilamina al agua de lavado.

V.2. Resultados y discusión

V.2.1. Interacción de polianilina con aniones

La Figura V.1 muestra los espectros obtenidos para PANI en forma base, y en forma sal con los tres electrolitos empleados. El espectro de la forma base de PANI (Figura V.1.a) está en concordancia con estudios previos sobre PANI y polímeros similares [2-4]. El mismo presenta, entre otras, las siguientes bandas relevantes: el estiramiento del enlace N-H alrededor de 3380 cm^{-1}, el estiramiento C-H a 2960 cm^{-1} y las dos bandas de deformación del anillo bencénico a ~ 1600 y 1500 cm^{-1}.

El espectro de PANI ciclado en $HClO_4$ (Figura V.1.b) muestra las dos banda activas de IR del ión ClO_4^- a 1120 y 625 cm^{-1} (marcadas con flechas) [5], confirmando la presencia de los aniones en el *film*. A altos números de onda, se observa que la banda del estiramiento N-H aparece desplazada a 3320 cm^{-1} y ensanchada, lo cual es un indicativo de la presencia de uniones hidrógeno. También, dos nuevas bandas se observan a 2930 y 2850 cm^{-1}, indicando la presencia de grupos NH_2^+. Además de las excepciones enunciadas, no hay diferencias significativas con el espectro respecto de la forma base.

En el espectro de PANI en presencia de H_2SO_4 (Figura V.1.c), las bandas del ión HSO_4^- aparecen a 570, 880 (como un hombro), 1020, 1240 y 1340 cm^{-1} (también como un hombro). Estos números de onda son similares a los que presenta el ión HSO_4^- en solución acuosa [6,7]. Además, se observa un notable desplazamiento de las bandas de deformación del anillo hacia números de ondas menores, apareciendo las mismas a 1560 y 1470 cm^{-1} respectivamente. En la región de altos números de ondas, las bandas del grupo NH_2^+ se encuentran en la misma posición que en presencia de ClO_4^-, mientras que la banda del estiramiento N-H está bastante desplazada en comparación con la Figura V.1.b, apareciendo en torno a 3230 cm^{-1} de manera ensanchada, lo cual es indicativo de una fuerte interacción unión hidrógeno. Este hecho sumado al desplazamiento de las bandas torsionales del anillo, sugieren una relativamente fuerte interacción entre el ión HSO_4^- y la cadena polimérica, posiblemente debido a la formación de puentes hidrógeno entre el átomo de hidrógeno en HSO_4^- y el átomo de nitrógeno del polímero.

La Figura V.1.d muestra el espectro de PANI en presencia de iones Cl^-. En la región de altos números de ondas, es muy similar al caso de HSO_4^-, mientras que en la región de bajos números de ondas, las bandas de deformación muestran una muy pequeña intensidad. Estos hechos sugieren, como en el caso previo, la presencia de fuertes interacciones polímero-anión. Hasta el momento es muy difícil de establecer la naturaleza de las interacciones. Sin embargo, es de esperar que ellas debieran influir en los cambios dimensionales.

Estas medidas sugieren que los aniones interaccionan con la cadena polimérica con diferentes intensidades, en el orden $HSO_4^- \approx Cl^- > ClO_4^-$. Orden comparable al observado durante los cambios de volumen, principalmente en POAN, aún cuando las medidas *ex situ* de FTIR fueron realizadas en diferentes condiciones que los experimentos de determinación de los cambios de volumen durante la conmutación redox.

Considerando el primer ciclo en diferentes soluciones de los electrolitos, que se mostraron en los Capítulos III y IV, ya se ha mencionado que PANI muestra mayores cambios de volumen en presencia de HSO_4^- y Cl^-. Dichos iones mostraron interacciones más intensas en los experimentos de FTIR con el

polímero. Por ello, la magnitud del cambio de volumen puede ser correlacionada con estas interacciones. Posiblemente, cuando el polímero se encuentra oxidado los aniones HSO_4^- y Cl^- formen algún tipo de estructura con los anillos quinónicos, la cual relaja despacio y no es completamente revertida al final del ciclo. En las soluciones 1 M, esto es consistente con la histéresis observada en las curvas estacionarias $\Delta V/V$ vs. Q.

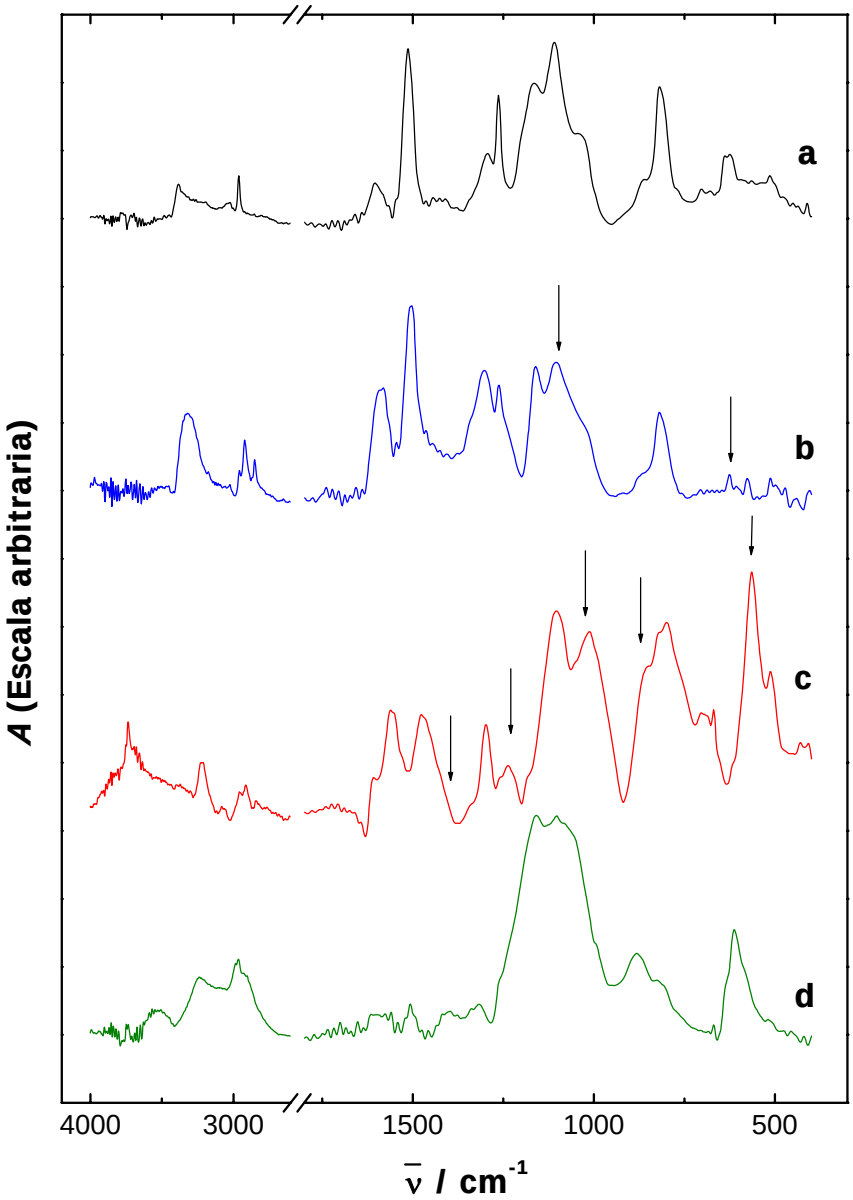


Figura V.1 Espectros FTIR de films de PANI: **(a)** en forma base (——); **(b)** dopado en $HClO_4$ 1 M (——),**(c)** dopado en H_2SO_4 1 M (——); **(d)** dopado en HCl 1 M (——).

V.2.2. Intercambio de aniones

La Figura V.2 sintetiza los resultados obtenidos a partir de *films* delgados de PANI, mientras que la Figura V.3 resume los resultados obtenidos a partir de los *films* gruesos de PANI (pastillas de PANI y KBr). En ambos casos, la secuencia realizada fue la siguiente:

i) El polímero fue estabilizado por medio de ciclados repetitivos en H_2SO_4, situación en la cual se registró el espectro **a**.

ii) El *film* fue transferido a una solución de $HClO_4$ y el potencial fue mantenido, como se describió anteriormente, por 90 minutos para un *film* grueso y 15 minutos para uno delgado. Después del tiempo apropiado, el electrodo fue removido antes de iniciar el ciclado de potencial y se registró el espectro **b**.

iii) A continuación, el potencial del electrodo fue ciclado en solución de $HClO_4$ hasta observar un voltamperograma estacionario y se capturó el espectro **c**.

iv) Finalmente, el *film* fue transferido nuevamente a H_2SO_4, y se mantuvo el potencial y antes de comenzar el ciclado se obtuvo el espectro **d**.

En presencia de H_2SO_4 (Figuras V.2.a y V.3.a), se observaron las bandas del ión HSO_4^- a 570, 880, 1020,1240, 1340 cm^{-1} (marcadas con flechas, algunas evidenciadas como hombros). Las posiciones de estas bandas son similares a las que presenta el ión HSO_4^- en solución acuosa [6,7]. Después de que el *film* fuera transferido a la solución de $HClO_4$ y catodizado pero no ciclado (Figuras V.2.b y V.3.b), las bandas de HSO_4^- desaparecieron y en su lugar, se observó la presencia de dos bandas activas en IR del ión ClO_4^- a 1120 y 625 cm^{-1} (indicadas con flechas en las figuras) [5], manifestando la presencia de estos aniones en el *film*.

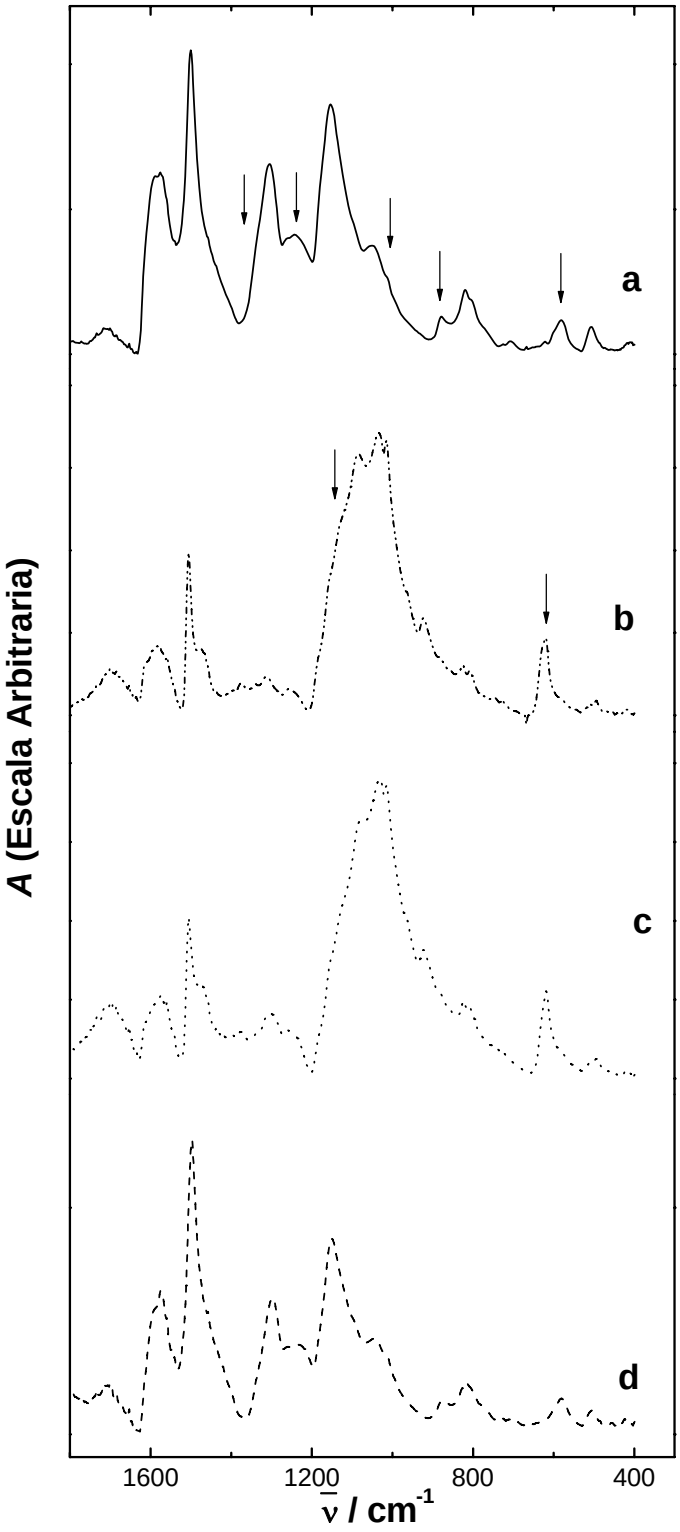


Figura V.2 Espectros de reflectancia difusa FTIR de *films* de PANI (10 mC.cm^{-2}) sobre superficie de Pt. (**a**) El *film* fue estabilizado por repetitivos ciclados en H_2SO_4 1 M; (**b**) el mismo *film* fue removido de H_2SO_4 e inmerso en $HClO_4$ 1 M y se le aplicó una espera de 90 min. en el límite catódico, sin ciclado; (**c**) Luego de varios ciclos en $HClO_4$ 1 M; (**d**) Luego de remover el *film* de $HClO_4$ 1 M, fue inmerso nuevamente en H_2SO_4 1 M y se aplicó un espera en el límite catódico de 90 min, sin ciclado.

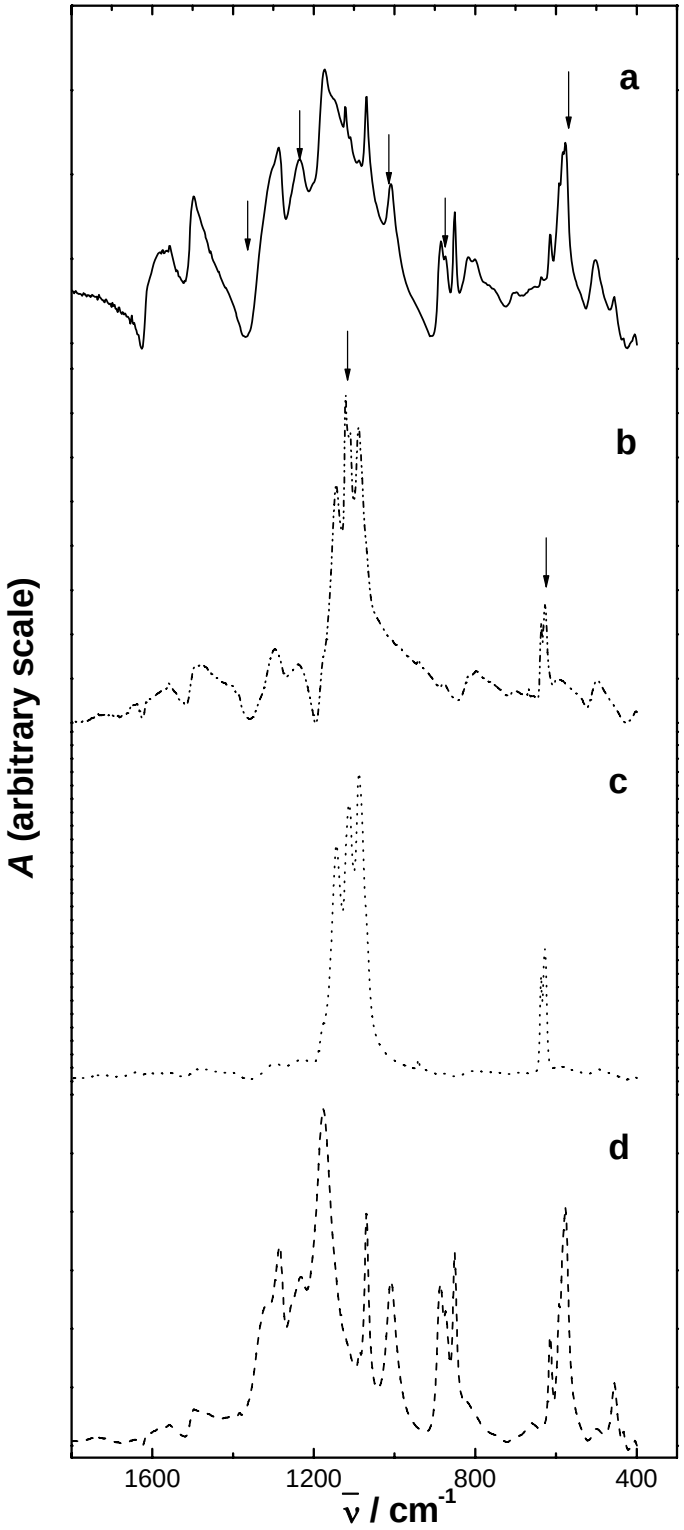


Figura V.3 Espectros de transmitancia de FTIR de *films* de PANI (0,5 C.cm^{-2}) en pastillas. (**a**) El *film* fue estabilizado por repetitivos ciclados en H_2SO_4 1M; (**b**) el mismo *film* fue removido de H_2SO_4 e inmerso en $HClO_4$ 1 M y se le aplicó una espera de 90 min. en el límite catódico, sin ciclado; (**c**) Luego de varios ciclos en $HClO_4$ 1 M; (**d**) Luego de remover el *film* de $HClO_4$ 1 M, fue inmerso nuevamente en H_2SO_4 1 M y se aplicó un espera en el límite catódico de 90 min, sin ciclado.

Los espectros que se muestran en las Figuras V.2.c y V.3.c corresponden a los *films* estabilizados por voltametría cíclica en $HClO_4$. Éstos son similares a los espectros presentados en las Figuras V.2.b y V.3.b respectivamente. Por lo tanto, se podría inferir que no se producen cambios significativos en los aniones presentes durante el ciclado.

Cuando el *film* fue transferido nuevamente al medio H_2SO_4 y reducido de manera potenciostática sin ciclado de potencial (Figuras V.2.d y V.3.d) las bandas de perclorato desaparecieron y las bandas de HSO_4^- fueron observadas nuevamente. Por ello, se puede concluir nuevamente que el intercambio de aniones de ClO_4^- a HSO_4^- fue completo, antes de que se inicie el ciclado de potencial.

Dado que los resultados de las Figuras V.2 y V.3 fueron muy similares, también se puede concluir que el intercambio de aniones es independiente del espesor del *film* en los experimentos realizados.

Las medidas presentadas muestran que los aniones son intercambiados completamente durante la reducción. Por ello, cuando se comienza el ciclado voltamétrico en los experimentos presentados en los Capítulos III y IV, el anión del electrolito anterior ya no se encuentra presente. Por ejemplo, comparando las Figuras IV.2.a y IV.2.b (PANI en H_2SO_4 1 M), la respuesta del volumen es diferente cuando el *film* ha sido previamente ciclado en $HClO_4$, y se observa un incremento de volumen durante varios ciclos, aún cuando el ión ClO_4^- ha sido completamente reemplazado por HSO_4^- en la espera catódica. Estas diferencias son más notables en el caso de POAN.

Se puede concluir entonces que el intercambio de aniones no es la causa de la evolución observada en los experimentos de intercambio del Capítulo IV.

V.3. Bibliografía

1. E .M. Andrade; F. V. Molina; M. I. Florit; D. Posadas, *J. Electroanal Chem*, **1996**, 419, 15-21.

2. E .M. Andrade; F. V. Molina; M. I. Florit; D. Posadas, *J. Electroanal Chem*, **1996**, 415, 153-159.

3. R. Baddour-Hadjean; F. Fillaux; P. Colomban; A. Gruger; A. Regis; S.F. Parker; L.T. Yu *, Synth. Metals*, **1996**, 81, 211-214.

4. S. Folch; A. Gruger; A. Regis; P. Colomban, *Synth. Metals*, **1996**, 81, 221-223.

5. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, fourth ed.*, Wiley, New York, **1986**.

6. P. A. Giguere; R. Savoie, *Can. J. Chem*, **1960**, 38, 2467-2476.

7. R. J. Gillespie; E. A. Robinson, *Can. J. Chem*, **1962**, 40, 644-657.

CAPITULO VI

ESTUDIOS POR METODOS BASADOS EN ESPECTROMETRIAS DE MASA

CAPITULO VI: Estudios por métodos basados en espectrometría de masas

VI.1. Introducción

En este capítulo se presentan estudios realizados a polímeros de PANI utilizando técnicas analíticas de última generación como Pirólisis-CG/EM (Pirólisis - Cromatografía Gaseosa/Espectrometría Masa) y la espectrometría de masa UV-MALDI-TOF (*ultraviolet – matrix assisted laser desorption ionization-time of flight*) con la finalidad de obtener información estructural de los polímeros. Para ello, se compararon y discutieron los resultados de las señales obtenidas a través de estas técnicas para polímeros de PANI que fueron sintetizados utilizando diferentes potenciales en el límite anódico durante su electropolimerización; y aplicando diferentes tratamientos posteriores a la síntesis de los polímeros.

La pirólisis analítica de un compuesto seguida por cromatografía gaseosa y detección por espectrometría de masa es, como todas las técnicas termoanalíticas, apropiada para caracterizar polímeros entrecruzados, debido a su gran capacidad para detectar y discriminar fragmentos moleculares. También se aplica extensamente a productos naturales como sustancias húmicas, y a materiales biológicos [1].

La espectrometría de masa UV-MALDI-TOF es una técnica que se ha iniciado en 1987 y se ha aplicado extensamente a polímeros y moléculas biológicas, ya que ha llevado el límite superior de la espectrometría de masa a 300000 Da [2-5]. También, se ha demostrado su gran utilidad en el secuenciamiento de proteínas y sustancias poliméricas en general, y últimamente se han realizado análisis de polímeros sintéticos a través de UV-MALDI-TOF [6,7]. En la espectrometría de masa MALDI-TOF, el analito es mezclado con un compuesto matriz que es usualmente una pequeña molécula orgánica, a fin de obtener una señal. Esta mezcla cristaliza por evaporación del solvente y es sujeta a un pulso de un láser, cuya longitud de onda está en el

rango del UV. La energía del láser es absorbida por la matriz y transferida al analito, el cual es desorbido y ionizado para poder "*volar"* a lo largo del analizador de tiempo de vuelo, que se halla en condiciones de ultra alto vacío ($\sim 10^{-7}$ Torr) y luego ser detectado. En los experimentos de MALDI continuamente se busca optimizar la calidad de los resultados obtenidos modificando la elección de la matriz y las condiciones de trabajo. Un "buen" espectro de masas debería presentar una alta sensibilidad, una buena relación señal/ruido, buena resolución y ser representativo de la distribución real de pesos moleculares.

En cuanto al empleo de la técnica de Pirólisis-CG/EM existen estudios previos realizados en PANI por Bórros Gómez y Inma Folch [8] donde se informan diferencias estructurales entre los estados esmeraldina y pernigranilina, pero no hemos encontrado trabajos que informen estudios comparativos entre las formas de PANI de interés en nuestro estudio. La técnica de Pirólisis-CG/EM se utilizó con el fin de determinar la existencia de diferencias estructurales entre los estados leucoesmeraldina y esmeraldina; y también determinar la influencia de las condiciones de síntesis sobre la estructura de los polímeros. Para establecer las condiciones óptimas de análisis, se varió la temperatura de pirolización; y la rampa de temperaturas aplicadas al horno termostatizado en el cual se aloja la columna cromatográfica. La búsqueda de estas condiciones fue la tarea que demandó mayor tiempo experimental.

En cuanto al uso de la técnica de UV-MALDI-TOF, Dolan y Troy [9]; y Folch *et al.* [10] han realizados minuciosos estudios en la búsqueda de las condiciones óptimas para obtener el mejor espectro de masa de PANI. También, hay una gran cantidad de estudios que emplean la técnica UV-MALDI-TOF en conjunto con otras técnicas para la caracterización de *films* de PANI [11-13]. En el estudio que se presenta en este capítulo se investigó la influencia de las condiciones de síntesis sobre el entrecruzamiento de los polímeros de PANI utilizando el instrumental UV-MALDI-TOF.

VI.2. Materiales y métodos

VI.2.1. Polimerización

Los *films* de PANI fueron preparados como se describió en el Capítulo II sobre un electrodo de trabajo de 10 mm de diámetro. Se sintetizaron *films* utilizando como límite anódico (E_a) 1,00 V y 1,20 V para estudiar la influencia del mismo en la estructura del *film*.

El electrodo de trabajo cubierto con el *film* de PANI electropolimerizado fue sumergido en una solución amoniacal por 24 horas para que el polímero se encontrara en su forma base. Para obtener la forma esmeraldina, la solución amoniacal utilizada fue NH_3 1 M, mientras que para obtener la forma leucoesmeraldina se utilizó una solución de NH_3 1 M + hidroxilamina 0,1 M. Luego, el *film* fue enjuagado y secado cuidadosamente. Finalmente, el polímero fue removido mecánicamente del electrodo de trabajo para su posterior análisis.

VI.2.2. Medidas de pirólisis

Los experimentos de pirólisis fueron realizados con un Pirolizador Py 2020 (Frontier Laboratories Ltd., Koriyama, Japón) conectado directamente a un cromatógrafo gaseoso con detección por espectrometría de masa. El Pirolizador estaba compuesto por el portamuestra (con su respectivo émbolo para ser introducido), y por un micro horno. La pirólisis fue llevada a cabo con 0,4 mg de muestra. La temperatura de pirólisis se optimizó en 700 ºC. A temperaturas inferiores no se observaron productos de pirólisis, mientras que a temperaturas mayores se observó una excesiva fragmentación que conducía a fragmentos de bajo valor de m/z y de poca utilidad para inferir sobre la estructura del polímero. Los productos de la pirólisis fueron analizados en un cromatógrafo gaseoso Agilent 6890 equipado con una columna capilar DB5 (30 m de longitud × 0,25 mm de diámetro interno × 0,25 μm de espesor de la

película, J. & W. Scientific, Agilent, Palo Alto, USA). El detector utilizado consistió en un espectrómetro de masa Agilent 5973 (Impacto Electrónico a 70 eV) en el modo de barrido. El gas de transporte utilizado fue Helio con un flujo de 1,5 $mL.min^{-1}$.

Los productos de pirólisis fueron insertados en el modo *splitter* utilizando una temperatura de 250 ºC tanto en el inyector como en la interfase.

Las condiciones óptimas de temperatura halladas para realizar la cromatografía se indican a continuación:

1) La temperatura del horno fue mantenida a 50 ºC por 1 min.
2) Luego, fue aumentada hasta 100 ºC aplicando una rampa de temperatura de 30 $ºC.min^{-1}$.
3) Cuando la temperatura alcanzó los 100 ºC, se continuó aumentando la misma hasta 300 ºC, pero aplicando una rampa de 10 $ºC.min^{-1}$.
4) Una vez alcanzados los 300 ºC se mantuvo en este valor durante 10 min.

VI.2.3. Medidas de UV-MALDI-TOF

Las mediciones efectuadas en este trabajo de Tesis se realizaron con un equipo Bruker Daltonics OmniFLEX MALDI-TOF Mass Spectrometer (Bruker, USA) equipado con un láser de nitrógeno pulsado a 3 ns que emite un máximo de intensidad de λ_{em} = 337 nm y pulsos de una potencia de 157 μJ en los 3 ns, con tiempo variable de extracción de iones (PDE).

La muestra fue irradiada justo por encima de la potencia umbral, necesaria para obtener iones. Por lo tanto, la potencia necesaria para producir un espectro de masa era dependiente del analito; por ello, en este trabajo la potencia se fijó en el rango de 69-73 %. En el analizador de tiempo de vuelo (TOF) se trabajó con voltajes para las lentes de 9,2 kV y para las fuentes de iones 19,0 y 17,3 kV para la primera y segunda fuente, respectivamente. El tiempo de extracción de iones fue igual a 200 ns y el vacío generado dentro del analizador de tiempo de vuelo se mantuvo constante en 8,0 x 10^{-7} Torr.

En la mayoría de los casos se acumularon 60 espectros. Todas las muestras fueron medidas en modo lineal en el modo positivo. Dado que las señales de los iones correspondientes a los oligómeros no eran lo suficientemente intensas como para realizar experimentos en el modo reflectrón, no se realizaron experimentos de PSD (Post Source Decay) para analizar la genética de los iones padres.

Para la preparación de muestra, se trabajó con las siguientes matrices: ácido 2,5 dihidroxibenzoico (2,5-DHB), ácido 2´-(4-hidroxiphenilazo) benzoico (HABA), ácido *trans*-α-ciano-4-hidroxicinámico y ácido sinapínico; basándonos en trabajos previos. A fin de mejorar la calidad de los espectros de masa, se probó la utilización de la técnica eliminando el uso de la matriz. Es decir, se trabajó con el método denominado desorción por láser, donde éste impacta directamente sobre el analito sin la presencia de una matriz. De esta forma, se obtuvieron mejores espectros; dado que la ausencia de fragmentos provenientes de la matriz permitió una mejor visualización de los fragmentos de interés correspondientes a los polímeros de PANI. Por lo tanto, se utilizó el método desorción láser (LD) para realizar el estudio, o sea, sin matriz. En particular, no fue necesaria la utilización de una matriz para obtener buenos espectros de polímeros de PANI porque a la longitud de onda de excitación del láser (λ_{ex}) del láser (337 nm) estos polímeros presentan una gran absorción y por ello no necesitan la presencia de una matriz para absorber y transferir la energía [14]. Entonces, la técnica empleada finalmente fue UV-LD-TOF.

Se prepararon soluciones de PANI utilizando los polímeros electrosintetizados previamente con 1-metil-2-pirrolidona (NMP). Se utilizó NMP debido a que es el solvente óptimo para la disolución de polímeros de PANI y se observó mayor cantidad de señales respecto a la muestra disuelta en otros solventes [10]. La solución se preparó disolviendo 1 mg de polímero de PANI en 400 μL de NMP. Se colocaron 0,5 μL de esta solución sobre uno de los *spots* del portamuestras que posee el instrumental para el proceso de siembra y se dejó evaporar el solvente a temperatura ambiente. Fue necesario esperar entre 2 y 4 hs por la baja presión de vapor que posee la solución. Esta operación se realizó tres veces en cada spot sembrado de manera de obtener una cantidad

apreciable de PANI en cada *spot*.

Para la calibración se utilizó β-ciclodextrina como calibrante, dado que posee un masa molecular de 1530,2 Da, que es del orden de la masa de los fragmentos de PANI que se obtuvieron en los espectros. El compuesto *nor*-harmano se empleó como matriz para el calibrante [15,16]. Para el sembrado del calibrante se empleó el método denominado *sándwich* [17] que consistió en colocar 0,5 μL de solución de matriz sobre el *spot* del portamuestras y dejar evaporar espontáneamente el solvente a temperatura ambiente. A continuación, se colocaron sobre el mismo *spot* 0,5 μL de la solución de analito, cubriendo y disolviendo parcialmente la matriz y nuevamente se dejó evaporar el solvente. Por último, se repitió esta operación con otros dos agregados de 0,5 μL de solución de matriz. De esta manera, se realizó el sembrado por capas que presenta una relación calibrante: matriz 1:3, en el siguiente orden:

MATRIZ - CALIBRANTE - MATRIZ - MATRIZ

VI.3. Resultados y Discusión

VI.3.1. Pirólisis GC/MS

En la Figura VI.1 se muestran los gráficos obtenido de la corriente iónica total (CIT) del análisis de los productos de pirólisis a través de CG-EM. Estos pirogramas fueron generados a partir de los diferentes estados de PANI, obtenidos usando distintos límites anódicos (E_a = 1,00 y 1,20 V) durante la electropolimerización. Los diferentes picos en los pirogramas de leucoesmeraldina y esmeraldina fueron identificados como el monómero, dímeros y trímeros de anilina y productos de reordenamiento. Para ello, se utilizaron diferentes librerías de espectros de masa.

Los picos señalados en la Figura VI.1 como I_1, I_2, I_3 e I_4 fueron identificados con los compuestos indicados en la Tabla VI.1. Los compuestos **1** y **3** corresponden, respectivamente, a las estructuras de dímero y trímero

completamente reducidas que presentan únicamente nitrógenos amínicos. Por otra parte, los compuestos **2** y **4** poseen nitrógenos imínicos y presentan estructuras quinónicas. Las estructuras **2** y **4** se encuentran solamente presentes en las formas oxidadas de PANI.

La intensidad de las señales en cada pirograma correspondientes a los dímeros que provienen de formas diferentes de PANI (**1** y **2**) fueron analizados de manera conjunta. Para ello, se calculó el cociente de las intensidades de sus señales (I_1/I_2) para los polímeros sintetizados en diferentes condiciones. El mismo procedimiento fue realizado para los trímeros, calculándose el cociente I_3/I_4. Los resultados obtenidos de este análisis se presentan en la Tabla VI.2.

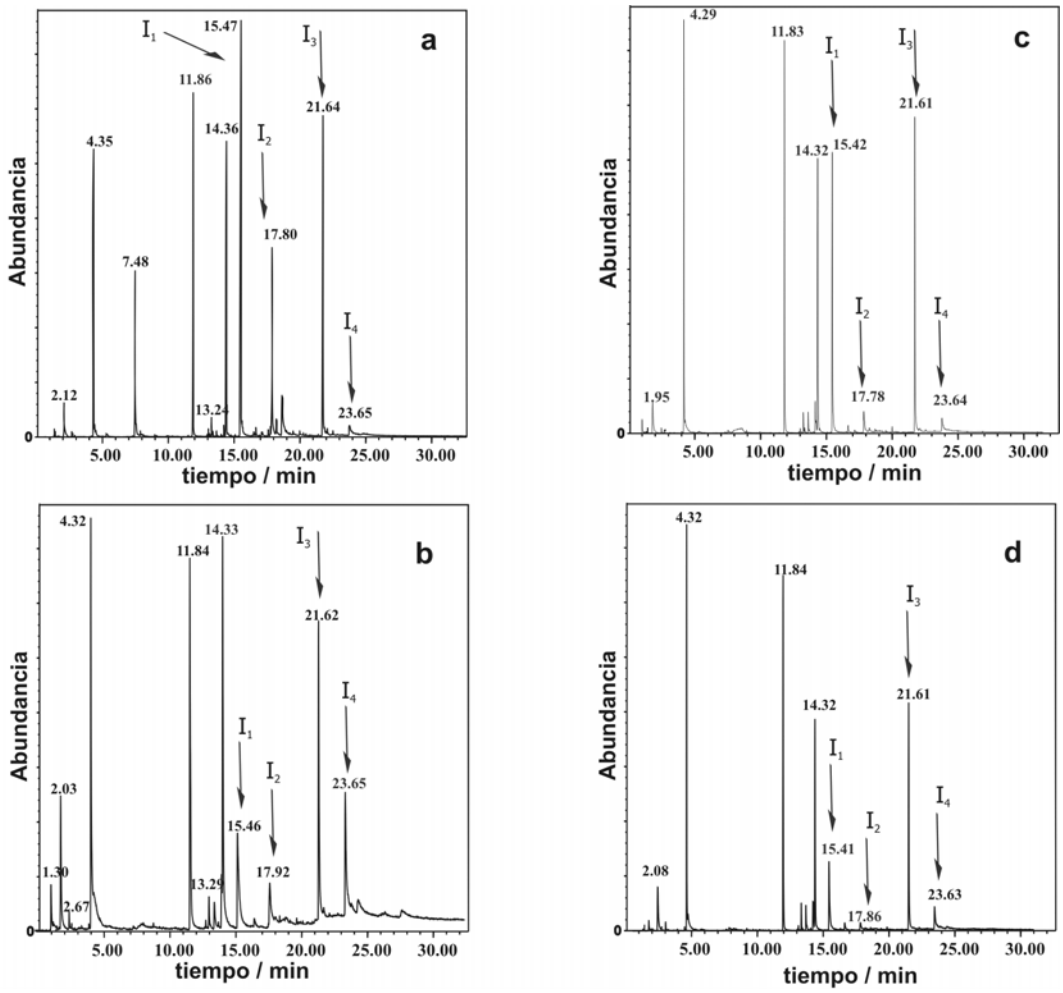


Figura VI.1. Pirogramas de PANI: (**a**) forma leucoesmeraldina sintetizada con E_a = 1,0 V; (**b**) forma esmeraldina sintetizada con E_a = 1,0 V; (**c**) forma leucoesmeraldina sintetizada con E_a = 1,2 V; (**d**) forma esmeraldina sintetizada con E_a = 1,2 V. Los picos señalados como I_1, I_2, I_3 e I_4 corresponden a los compuestos listados en la Tabla VI.1.

Tabla VI.1. Identificación de los picos señalados en los pirogramas.

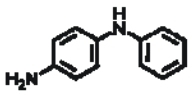
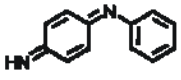
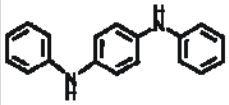
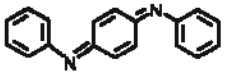
Pico	Compuesto	Tiempo de retención (min)	Iones prominentes
I_1	 1	15,5	184 (M^+), 107, 166 - $C_{12}H_{12}N_2$
I_2	 2	17,8	182 (M^+), 91, 154 - $C_{12}H_{10}N_2$
I_3	 3	21,6	260 (M^+), 183, 167 - $C_{18}H_{16}N_2$
I_4	 4	23,6	258 (M^+), 128, 129 - $C_{18}H_{14}N_2$

Tabla VI.2. Cocientes de intensidad de fragmentos reducidos sobre oxidados.

Forma de PANI	Compuestos	Intensidad Red. / Intensidad Ox.
Leucoesmeraldina	I_1 / I_2	2,38
(E_a = 1,0V)	I_3 / I_4	13,55
Esmeraldina	I_1 / I_2	2,73
(E_a = 1,0 V)	I_3 / I_4	1,34
Leucoesmeraldina	I_1 / I_2	6,50
(E_a = 1,2 V)	I_3 / I_4	9,92
Esmeraldina	I_1 / I_2	6,36
(E_a = 1,2 V)	I_3 / I_4	4,72

Los resultados presentados en la Tabla VI.2 muestran que la forma esmeraldina posee una mayor proporción de fragmentos que contienen grupos quinónicos y nitrógenos imínicos que la forma leucoesmeraldina. Sin embargo,

algunos de estos fragmentos se encuentran aún en la forma reducida del polímero; lo cual indica como es sabido, que una reducción cuantitativa de PANI es difícilmente alcanzable.

Por otro lado, se compararon los resultados obtenidos para los polímeros que habían sido electropolimerizados a diferentes valores de E_a. Era esperable que para límites de potencial más anódicos, los polímeros presentaran mayor entrecruzamiento (acoplamiento a través de posición *orto*) debido a la mayor reactividad de los intermediarios de reacción. Sin embargo, no se observaron diferentes fragmentos de pirólisis para polímeros de PANI preparados con E_a = 1,2 V respecto a cuando se utilizó E_a = 1,0 V. Este hecho indicaría que en los polímeros sintetizados con E_a = 1,0 V habría cierto grado de entrecruzamiento.

El cociente de las intensidades de los fragmentos quinónicos-imínicos y de los fragmentos de bencénicos-amínicos para la forma esmeraldina sintetizada con E_a = 1,2 V son menores que para la forma esmeraldina sintetizada con E_a = 1,0 V (ver Tabla V.2). Este hecho se debería a que las unidades poliméricas con acoplamiento *orto* son más difíciles de oxidar. La presencia de menor número de estos fragmentos es consistente con que al aplicar un límite anódico potencial mayor durante la electropolimerización, el polímero sintetizado presente un mayor grado de entrecruzamiento.

Por los resultados obtenidos, se podría afirmar que en los *films* de PANI preparados con E_a = 1,2 V, el grado de entrecruzamiento presente sería mayor.

VI.3.2. UV-MALDI-TOF

En la Figura VI.2 se muestran los espectros de masa obtenidos para los polímeros de PANI. Ambos espectros corresponden a la forma leucoesmeraldina, el espectro **a** proviene del *film* que había sido polimerizado con E_a = 1,0 V; mientras que el espectro **b** pertenece a la forma leucoesmeraldina sintetizada con E_a =1,2 V. Los espectros obtenidos para la forma esmeraldina para ambos E_a no se presentan ya que no tuvieron diferencias importantes con respecto a los de la forma leucoesmeraldina.

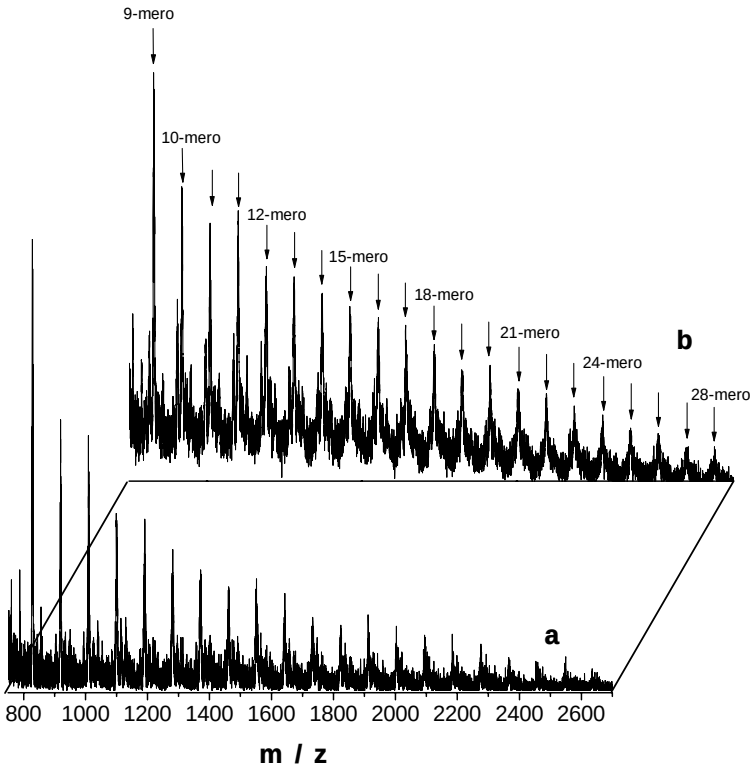


Figura VI.2. Espectros de UV-LDI-TOF de PANI: (**a**) forma leucoesmeraldina sintetizada con E_a = 1,0 V; (**b**) forma leucoesmeraldina sintetizada con E_a = 1,2 V.

Los picos principales, que son los señalados en el espectro **b**, se encuentran equiespaciados en 92 Da, que corresponde a la masa molecular de la anilina (un comportamiento idéntico se observa para el espectro **a**). En los picos principales se indica cuántas unidades monoméricas de anilina representan el valor de m/z señalado (suponiendo z=1) a través de la nomenclatura X-mero, donde X representa el número de monómeros de anilina. A partir de los espectros, podemos asegurar que fragmentos que poseían hasta 28 monómeros (28-mero) de anilina fueron detectados por el detector del UV-MALDI-TOF en las condiciones empleadas.

Además de los picos marcados en la Figura VI.2 se observaron picos de menor intensidad separados con diferencias de 15 Da respecto de los picos principales, valor que corresponde a la masa molecular del grupo NH. En las Figuras VI.3.a y VI.3.b que son ampliaciones de los espectros **a** y **b** de la Figura VI.2 alrededor de los picos correspondientes a 13-mero, 14-mero y 15-

mero, se pueden visualizar de mejor manera las señales de menor intensidad con diferencias de 15 Da.

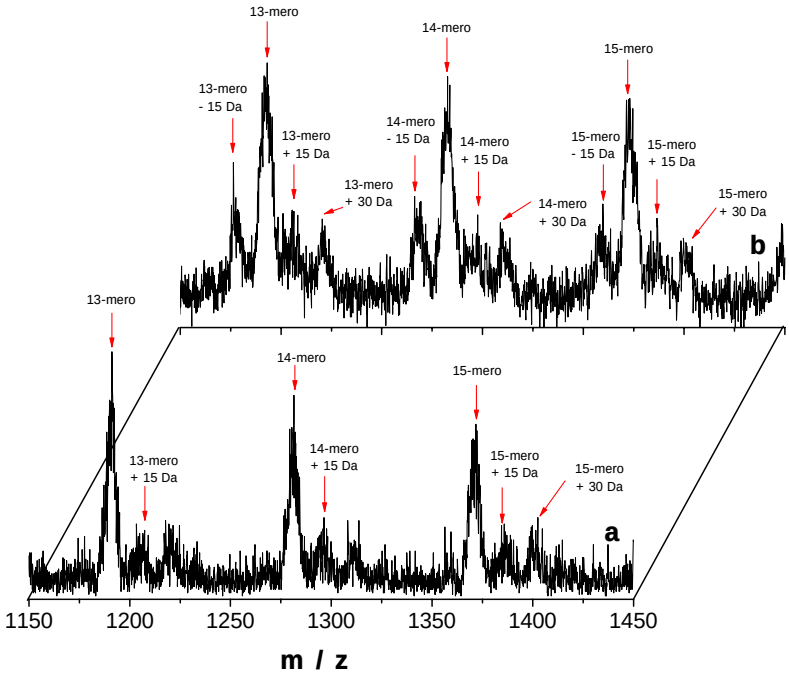


Figura VI.3. Ampliaciones de los espectros de UV-LD-TOF de PANI de la Figura VI.2 entre 1150-1450 m/z: (**a**) forma leucoesmeraldina sintetizada con E_a = 1,0 V; (**b**) forma leucoesmeraldina sintetizada con E_a = 1,2 V.

En la Figura VI.3, el espectro **b** presenta mayor cantidad de picos de menor intensidad alrededor de los picos principales respecto del espectro **a**. Como ya se ha mencionado, estas señales de baja intensidad provendrían de diferencias de masas correspondientes a la pérdida de grupos NH. Por otra parte, los picos de menor intensidad del espectro **b** son más intensos que los picos de intensidad baja del espectro **a.** Estos dos resultados podrían ser consecuencia del mayor grado de entrecruzamiento que presentan los polímeros de PANI cuando son sintetizados en condiciones más drásticas; que en este caso corresponderían a un mayor valor aplicado de E_a. Cuando los fragmentos provienen de una sección del polímero que presenta entrecruzamiento en su estructura por acoplamiento a través de la posición *orto*, tal como se muestra en el ejemplo de la Figura VI.4 para fragmentos

formados por 4 unidades monoméricas, por la técnica UV-LD-TOF, se formarían fragmentos que tendrían mayor número de grupos terminales NH_2 y por lo tanto mayor variabilidad en el valor de m/z.

En el ejemplo mostrado en la Figura VI.4, el fragmento **a** podría formarse a partir de una sección de la cadena polimérica que no presenta entrecruzamiento y por ello, sólo podría tener como máximo dos grupos terminales NH_2, que también podrían estar reemplazados por uno o dos átomos de H. Por lo tanto, para fragmentos tetrámeros lineales sólo existirían 3 posibilidades: que tenga los dos grupos terminales NH_2, que presente solamente átomos de H en sus grupos terminales o que un grupo terminal fuera un átomo de H y el otro el grupo NH_2. En cambio, para el otro fragmento tetrámero representado en la Figura VI.4.b; que provendría de una sección de la cadena polimérica que posee entrecruzamiento por acoplamiento *orto*; podría presentar como máximo tres grupos terminales NH_2. Por lo tanto, existirían 4 posibles fragmentos formados por tetrámeros a diferencia de las 3 posibilidades que presentan los fragmentos lineales formados por tetrámeros. Esta diferencia sería la responsable de que los espectros de polímeros sintetizados en condiciones más drásticas exhiban mayor cantidad de picos y menor diferencia entre sus intensidades por presentar mayor grado de entrecruzamiento.

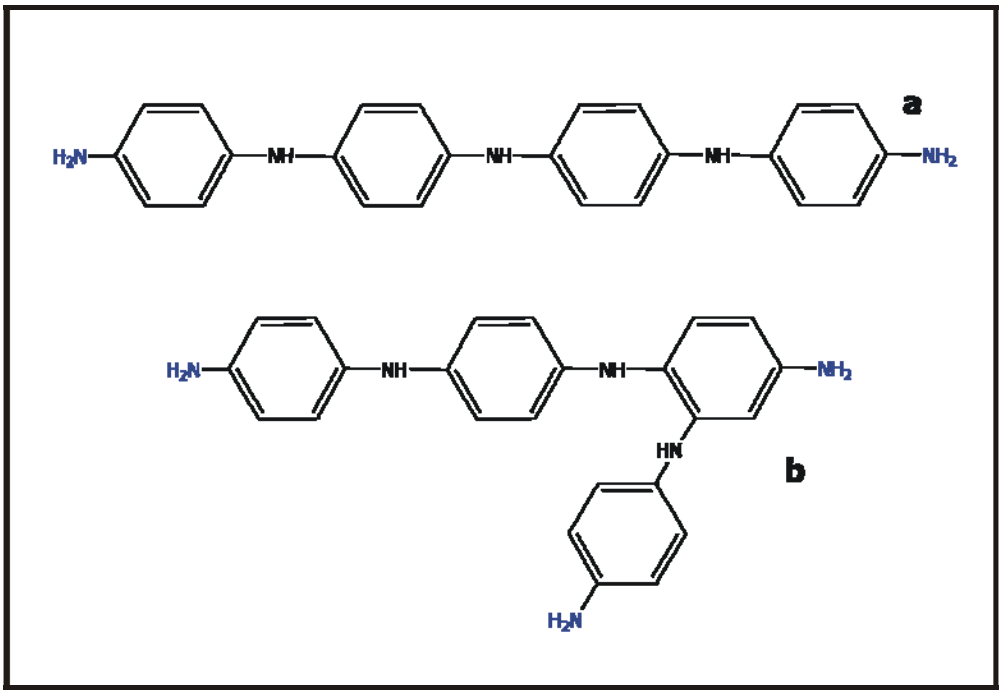


Figura VI.4. Representación de fragmentos de 4-mer: (**a**) líneales (ausencia de acoplamiento *orto*); (**b**) con acoplamiento *orto* (provenientes de cadenas con entrecruzamiento).

A través de las diferencias observadas en los espectros masa UV-MALDI-TOF y Pirólisis-CG/EM de polímeros de PANI electropolimerizados por barrido de potencial con diferentes límites anódicos, se infiere que cuando se aplican límites anódicos mayores, el polímero presenta un mayor grado de entre-cruzamiento.

VI.4. Bibliografía

1. Véase el número especial del Journal of Analytical and Applied Pyrolysis dedicada el Congreso Internacional "Pyrolysis 2000", **2001**, Vol. 58-59.

2. K. Tanaka; H. Waki; Y. Ido; S. Akita; Y. Yoshida; T. Yoshida, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1988**, 2, 151.

3. M. Karas; F. Hillenkamp, *Anal. Chem.*, **1988**, 60, 2299-2301.

4. D. C. Liebler; J. R. Yates, *Introduction to proteomics: tools for the new biology*, Humana Press Inc., New Jersey, USA, **2002**.

5. R. J. Cotter, *Time-of-flight mass spectrometry: instrumentation and applications in biological research*, ACS professional reference books, Washington DC, USA, **1997**.

6. H. J. Räder; W. Schrepp, *Acta Polymer*, **1998**, 49, 272-293

7. R. Murgasova; D. M. Hercules, *Int. J. Mass Spectrom.*, **2003**, 226, 151-162.

8. S. Borrós Gómez; I. Folch E., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2000**, 55, 247-253.

9. A. R. Dolan; T. D. Wood, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2004**, 15, 893-899.

10. I. Folch; S. Borrós; D. B. Amabilino; J. Veciana, *J. Mass Spectrom.*, **2000**, 35, 550-555.

11. J.L. Camalet; J.C. Lacroix; S. Aeiyach; K. Chane-Ching; P.C. Lacaze, *Synthetic Metal*, **1998**, 93, 133-142.

12. J.L. Camalet; J.C. Lacroix; S. Aeiyach; P.C. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.,* **1998,** 445, 117-124.

13. J. Laska; J. Widlarz, *Polymer*, **2005**, 45, 1485-1495.

14.P.S. Antonel; E.M. Andrade; F.V. Molina, *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 3687-3692.

15. H. Nonami; K. Tanaka; Y. Fukuyama; R. Erra-Balsells, *Rapid Comm. Mass Spectrom.* **1998**, 12, 285-296.

16. R. Erra-Balsells, A.A. Kolender, M.C. Matulewicz, H. Nonami, A.S. Cerezo, Carbohydr. Res. **2000**, 329, 157-167.

17. M.E. Monge, R.M. Negri, A. A. Kolender, R. Erra-Balsells, *Rapid Comm. Mass Spectrom.* **2007**, 21, 1-10.

CAPITULO VII

CAMBIOS DE VOLUMEN EN CONDICIONES ESTACIONARIAS.

MODELADO ESTADISTICO

CAPITULO VII: Cambios de volumen en condiciones estacionarias. Modelado estadístico

VII.1. Introducción

En este capítulo se presenta el comportamiento electroquimiomecánico de *films* de PANI en ácido sulfúrico y perclórico en condiciones de cuasi-equilibrio. Los resultados son interpretados a través de un modelo teórico que estudia el comportamiento tanto electroquímico como morfológico de *films* de PANI durante la conmutación redox entre los estados LE y EM.

Para ello, se efectuaron experimentos cronoamperométricos con los *films* de PANI a diversos potenciales en el rango que ocurre la transformación entre los estados LE y EM; y a cada potencial se esperó hasta que la corriente fuera constante y prácticamente nula para asegurar un estado estacionario lo más cercano posible al equilibrio electroquímico del polímero a ese potencial. En ese instante, se capturaron imágenes del *film* con las cuales se calculó el volumen del *film* como se explicó en el Capítulo III, a los diferentes potenciales en condiciones de cuasi-equilibrio. Además, se registró el transitorio de corriente de cada salto de potencial que fue utilizado para calcular la carga que circuló en cada salto cronoamperométrico.

Los resultados de volumen del *film* junto con los valores de carga inyectada al *film* para cada potencial fueron analizados a través de un modelo teórico, cuyo desarrollo se presenta en este capítulo. Los cambios de volumen fueron analizados por medio de un modelo termodinámico-estadístico que está basado en modelos previos de Hill y Flory [1,4]. Además, se supuso que el comportamiento electroquímico del polímero era de tipo *nernstiano*, introduciéndose el concepto de distribución de potenciales formales [5-7].

Con este tratamiento se obtuvieron parámetros de interés del *film*, como: parámetros de interacción, volumen parcial molar del monómero en el polímero hinchado y cantidad de moléculas de polímero en el *film*. Además, el modelo desarrollado predice que la principal causa del cambio de volumen del *film*

corresponde a cambios conformacionales del polímero en el proceso redox. El modelo y los resultados son asimismo consistentes con la existencia de protoesmeraldina en forma relativamente estable en la conmutación redox entre los estados leucoesmeraldina y esmeraldina.

VII.2. Experimental

VII.2.1. Preparación de los *films* y observación microscópica

Los cambios de volumen en condiciones de cuasi-equilibrio fueron determinados en *films* de PANI 1.0 electropolimerizados sobre el electrodo de trabajo de 0,5 mm de diámetro, utilizando también la celda electroquímica para observación microscópica, ambos descritos en el Capítulo III. El equipamiento y demás electrodos fueron también como se describió en los Capítulos II y III.

Luego de la polimerización, los *films* fueron introducidos en la celda utilizada. En todas las experiencias realizadas en este capítulo la celda de observación microscópica fue llenada con soluciones de H_2SO_4 y $HClO_4$ 1 M. Para las experiencias realizadas en este capítulo fue necesario aplicar los procedimientos descritos en los puntos i) y ii) de la sección III.1.4 con el propósito de asegurar un correcto equilibrio entre el *film* y la solución.

Una vez ya equilibrados los *films* poliméricos con la solución de $HClO_4$ o H_2SO_4 1 M, al electrodo de trabajo se le aplicó un potencial en el límite catódico (0,10 V vs. ERH) manteniendo este potencial durante 90 minutos de manera tal que el polímero se encuentre en el estado completamente reducido y relajado [8]. Después de este tiempo, se capturó una imagen del *film* polimérico que se encontraba completamente reducido y relajado, y procesando esta imagen se determinó el valor de la proyección del área inicial A_i.

VII.2.2. Experimentos cronoamperométricos con captura de imágenes

Luego, se realizaron medidas cronoamperométricas a los siguientes potenciales: 0,10; 0,25; 0,30; 0,33; 0,36; 0,40; 0,45; 0,55 y 0,65 V. Las

cronoamperometrías se realizaron en una secuencia, manteniendo siempre el electrodo de trabajo a circuito cerrado. Se varió el potencial entre las cronoamperometrías en forma de saltos de potencial ascendente (en sentido anódico), comenzando por 0,10 V, siguiendo por 0,25 V, luego a 0,30 V y continuando de esta manera hasta llegar al potencial del límite superior 0,65 V. Luego de realizar la cronoamperometría a 0,65 V, se replicaron las cronoamperometrías pero en saltos descendentes de potencial (en sentido catódico) hasta llegar nuevamente al límite inferior de potencial de 0,10 V. En cada caso, el potencial fue mantenido hasta que el valor de corriente alcanzara un valor estacionario, prácticamente igual a cero, para garantizar que el *film* polimérico se encontrara en equilibrio con el potencial del electrodo. De esta forma, la corriente faradaica ya habría circulado en su totalidad. Este requisito hizo que fuera necesario realizar cada cronoamperometría por un tiempo de 90 min. Luego del tiempo de espera a cada potencial, se tomó una imagen del *film* de la cual se obtuvo el valor del área proyectada a cada potencial, A_E.

Los transitorios de corriente a cada potencial fueron registrados tanto en sentido anódico como catódico. En la Figura VII.1 se presentan los transitorios de corriente de las cronoamperometrías realizadas a 0,33 V; en sentido anódico (Figura VII.1.a) y en sentido catódico (Figura VII.1.b). En el primer caso, el *film* había estado previamente sometido a 0,30 V mientras que en sentido catódico el *film* había estado sometido a 0,36 V.

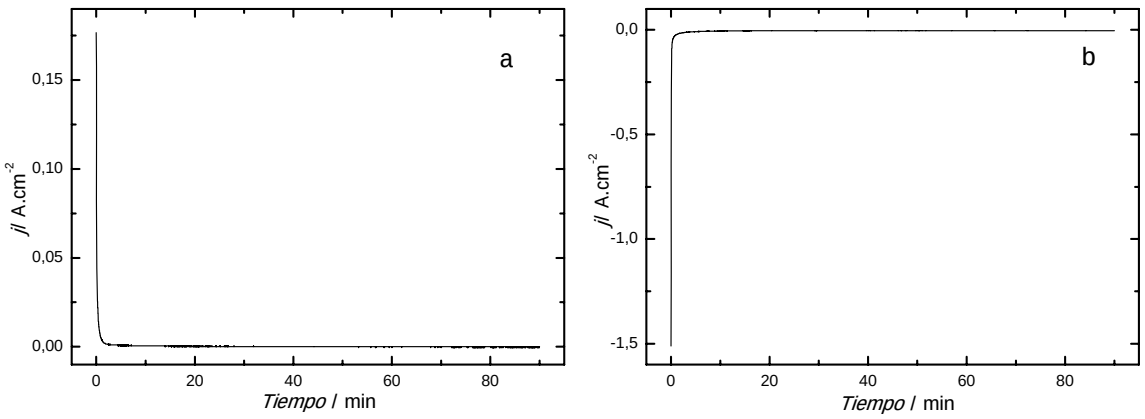


Figura VII.1: Transitorios de corriente de las cronamperometrías realizadas a 0,33 V: **a**. sentido anódico y **b**. sentido catódico.

A partir de la integración de los transitorios de corriente de las cronoamperometrías a cada potencial se calculó el valor de carga que circuló por el *film* en cada salto potencial (q_i). Esta operación se realizó tanto para los saltos de potencial en sentido anódico como para los saltos en sentido catódico.

A partir de los valores de q_i calculados en cada salto de potencial en el sentido anódico se determinó el valor de "carga total inyectada" para cada potencial (Q_E) respecto del estado completamente reducido y relajado en el límite inferior de potencial de 0,10 V. Para ello como se muestra en la ecuación VII.1., se sumaron los valores de q_i y se obtuvo Q_E para cada potencial.

$$Q_E = \sum_{i=0,25\ \mathrm{V}}^{E} q_i \qquad \textbf{(VII.1)}$$

El valor de Q_E en el potencial del límite superior (E = 0,65 V) se denominará "carga máxima inyectada" al *film* (Q_m). Además para comprobar la

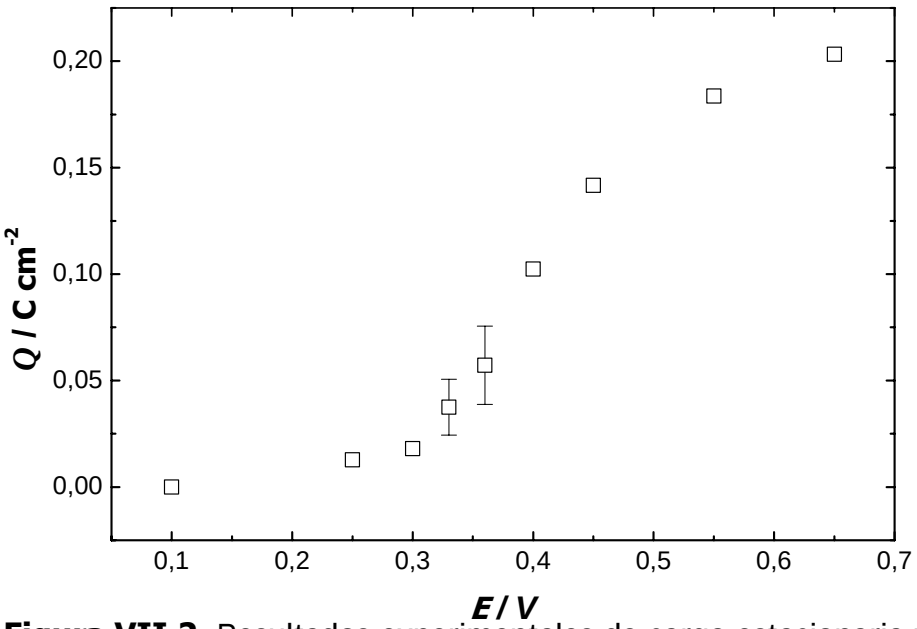


Figura VII.2. Resultados experimentales de carga estacionaria vs. potencial del electrodo para PANI en H_2SO_4 1 M.

reversibilidad de las condiciones, a Q_m se le restaron los valores de q_i calculados en cada salto de potencial catódico y se obtuvo nuevamente Q_E

para cada potencial. La Figura VII.2 muestra los valores de Q_E para el caso del H_2SO_4, donde las barras de error presentan la diferencia entre los valores calculados a partir de los saltos en sentido anódico y sentido catódico. Únicamente se muestran las barras de error para dos valores ya que a los demás potenciales no se observaron diferencias significativas entre los valores de Q_E obtenidos en el sentido anódico y el catódico. Estas diferencias se deberían a la dificultad de establecer el equilibrio como consecuencia del carácter no-conductor del polímero a esos potenciales.

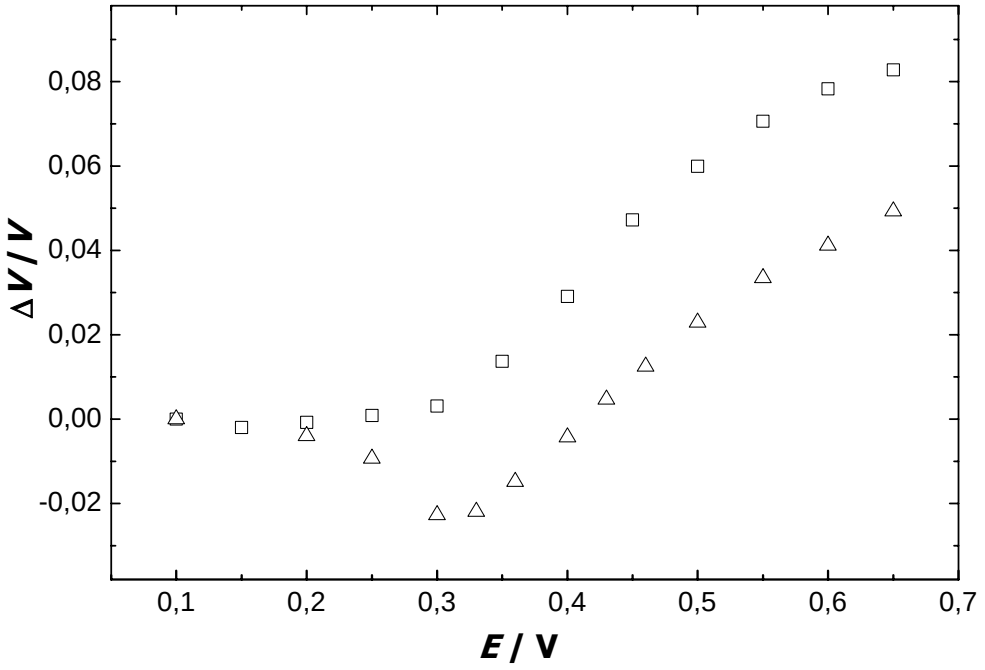


Figura VII.3. Resultados experimentales de Variación relativa de volumen de *films* de PANI vs. potencial de electrodo en: **(□)** H_2SO_4 1 M; **(Δ)** $HClO_4$ 1 M.

A partir de las imágenes capturadas del *film* a cada potencial se obtuvieron los cambios relativos del área observada de los *films*, y a partir de éstos, los cambios relativos de volumen, tal como se describió en el Capítulo III.

En la Figura VII.3 se presentan los resultados de $\Delta V/V$ calculados en función del potencial. Si se compara la forma de las curvas estacionarias de la Figura VII.3 con las obtenidas con barrido lento de potencial en los Capítulos III y IV, se observan similares características: en el caso del H_2SO_4 el volumen se mantiene constante hasta aproximadamente 0,30 V donde comienza a

aumentar, mientras que en presencia de $HClO_4$ se produce una disminución del volumen alrededor de 0,30 V para luego aumentar, con pendiente similar pero con valor límite más bajo. En la Figura VII.4 se presenta también como ejemplo la relación experimental entre la carga inyectada y el volumen del *film* polimérico para H_2SO_4 1 M. La relación aquí es más lineal que la observada en el Capítulo III (Figuras III.8 y III.9), pero observando con atención se distingue un cambio de pendiente a la mitad de la carga total. Esta similitud indicaría que el volumen depende de la carga faradaica circulada, pero con distinta dependencia para cada una de las etapas de la transformación LE-EM (reacciones III.4 y III.5); y que existen efectos cinéticos y/o en condiciones de voltametría cíclica.

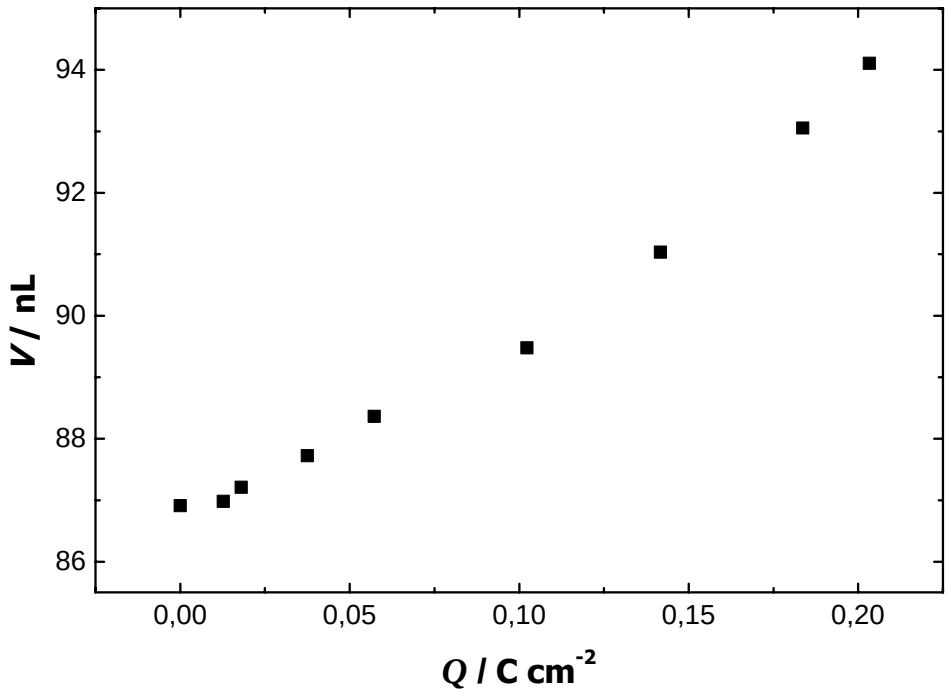


Figura VII.4. (■) Resultados experimentales de Volumen del *film* vs. carga inyectada para PANI en H_2SO_4 1 M.

El modelo teórico desarrollado para interpretar los resultados obtenidos de cambios de volumen requirió del valor del volumen del *film* no perturbado del estado LE, V_{0r}. El volumen no perturbado representa el volumen que posee el *film* seco, es decir el volumen de polímero del *film* sin nada de solvente en su interior. Para estimar V_{0r} se realizó el procedimiento ya explicado en el Capítulo

III: i) luego de haber realizado las experiencias potensiostáticas, el potencial del electrodo de trabajo con el *film* polimérico depositado fue nuevamente mantenido en el límite catódico de potencial de 0,10 V, hasta obtener el estado completamente reducido y relajado del polímero; ii) inmediatamente, se retiró el electrodo de la celda y se lo trató con solución de NH_3 1 M para obtener la forma base de PANI del estado LE, iii) luego fue cuidadosamente enjuagado y secado bajo presión reducida a 45 ºC. Para mantener el *film* reducido, se agregó hidroxilamina a la solución amoniacal y al agua de enjuagado; iv) después del proceso de secado, se capturó una imagen del *film* y se procesó para determinar V_{0r}.

En la Figura III.5 se evidenció la gran diferencia de volumen en el *film* de PANI cuando se le aplicó el tratamiento con NH_3 y posterior secado, respecto al *film* estabilizado en solución de H_2SO_4 1 M.

VII.3. Modelo Teórico

El modelo se presenta en dos secciones: la primera muestra el modelo diseñado para interpretar el comportamiento electroquímico del *film* durante el proceso redox, y la segunda presenta el modelo termodinámico-estadístico empleado para explicar los procesos de cambios de volumen en el *film* polimérico.

En la primera sección, se utilizó un modelo *nerstiano* para la interpretación de los procesos electroquímicos que suceden durante conmutación redox de PANI entre los estados LE y EM; y se propuso un estado intermedio estable en la conmutación redox. Por ello, se plantea la transformación como un proceso de dos pasos. Además, se recurre al empleo de distribución de potenciales formales para el segundo paso para logar un correcto ajuste de los datos experimentales.

En la segunda sección se presenta un modelo termodinámico-estadístico que fue diseñado con la finalidad de interpretar los cambios de volumen de los *films* de PANI durante la conmutación redox entre los estados LE y EM. Para ello, en primer lugar se estudiaron los procesos que originan el hinchamiento de

los *films* de PANI cuando son colocados en contacto con un solvente. Una vez evaluados estos procesos, se interpretó la causa del cambio de hinchamiento en los *films* entre los estado LE y EM en función de los mismos.

En la Figura VII.5 se presenta un corte longitudinal del sistema estudiado, formado por tres fases: electrodo metálico (Pt), el *film* polimérico y la solución. La fase correspondiente al *film* de polímero se encuentra entre el electrodo metálico y la solución, y se la considera separada de las otras dos fases y en equilibrio electroquímico con ellas.

El modelo utilizado considera que el *film* está compuesto por N_1 moléculas de electrolito y N_2 moléculas de polímero. Las N_1 moléculas de electrolito se consideran como moléculas de agua con propiedades de agua *bulk*. Las N_2 moléculas de polímero se encuentran formadas en promedio por n_m unidades monoméricas. Por lo tanto, el *film* está constituido por un total de $M = n_m N_2$ unidades de monómero. Además, desde el punto de vista del proceso redox involucrado, se considera al *film* de polímero constituido por un total de $n=M/4$ unidades tetraméricas redox.

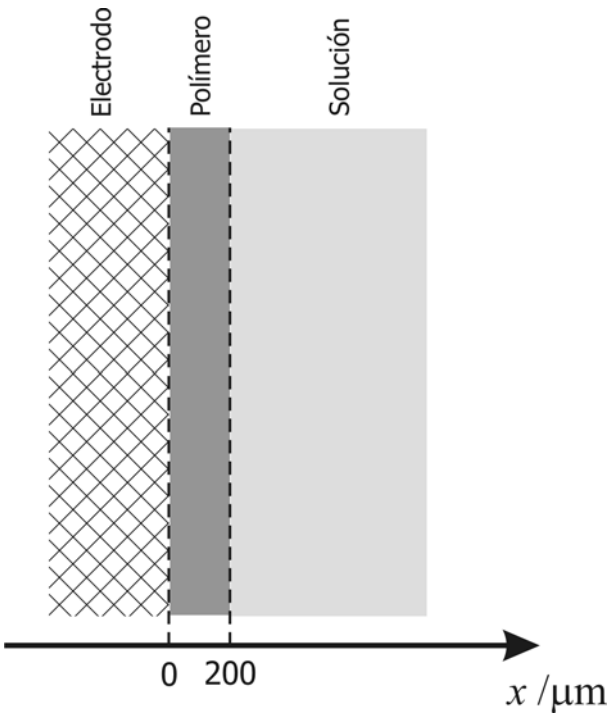


Figura VII.5. Corte longitudinal del sistema electrodo, polímero y solución

VII.3.1. Comportamiento Electroquímico

En el modelo se supone que cada unidad tetramérica redox de PANI se encuentra en alguno de los tres estados redox siguinetes: 1) el estado completamente reducido, Leucoesmeraldina (LE), 2) el estado intermedio, Protoesmeraldina (PE), y 3) el estado parcialmente oxidado, Esmeraldina (EM). En principio, se supone que estos estados están protonados, aunque en diferentes grados.

En el modelo no se consideró la oxidación adicional a Pernigranilina (estado más oxidado de PANI), debido a que nuestros estudios experimentales se realizaron en un rango de potenciales donde el estado Pernigranilina no se alcanza debido a que la PANI en dicho estado presenta reacciones de degradación.

Los cambios redox en el polímero fueron descriptos por las siguientes reacciones ya presentadas en los capítulos anteriores:

$$[\text{-B-NH}_2^{+}\text{-B-NH}_2^{+}\text{-B-NH}_2^{+}\text{-B-NH}_2^{+}]_n \rightleftharpoons [\text{-B-NH}_2^{+}\text{-B-NH}_2^{+}\text{-B-NH}^{\bullet+}\text{-B-NH}_2^{+}]_n + n\text{e}^- + n\text{H}^+ \qquad \textbf{(VII.2)}$$

$$[\text{-B-NH}_2^{+}\text{-B-NH}_2^{+}\text{-B-NH}^{\bullet+}\text{-B-NH}_2^{+}]_n \rightleftharpoons [\text{-B-NH}_2^{+}\text{-B-NH}_2^{+}\text{-B-NH}^{+}\text{=Q=NH}^{+}]_n + n\text{e}^- + n\text{H}^+ \qquad \textbf{(VII.3)}$$

donde $-NH_2^+-$ representa grupos amino protonados, $-NH^+=$ a los grupos imino protonados, B representa anillos bencénicos, Q anillos quinónicos y $B\text{-}NH^{\cdot+}\text{-}B$ representa el catión radical (polarón) protonado, estado PE. Las reacciones VII.2 y VII.3 son los dos pasos propuestos en que procede la conversión de LE a EM, siendo el estado PE el intermediario de la conversión. En la Figura VII.6 se esquematizan las reacciones VII.2 y VII.3, que son parte del esquema más completo presentado en el Capítulo I.

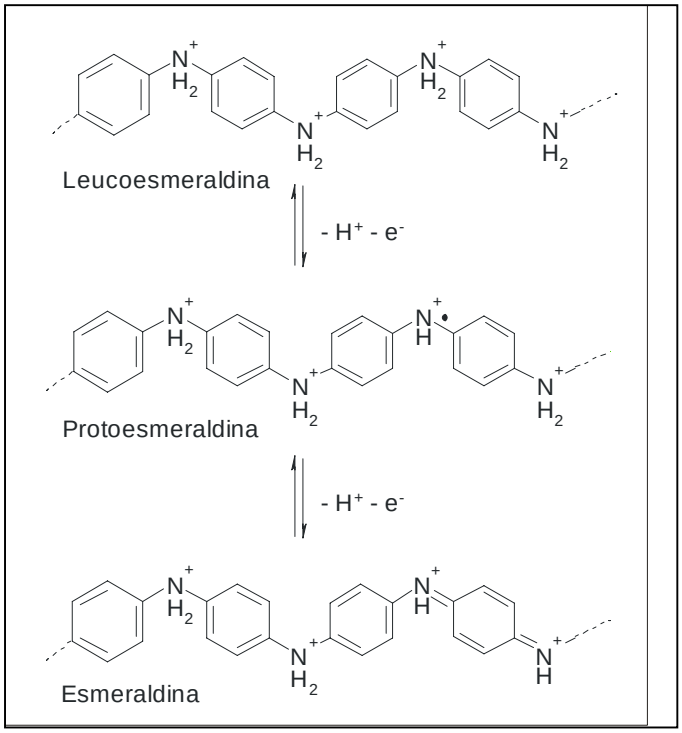


Figura VII.6. Esquema del mecanismo propuesto para la conmutación redox entre los estado Leucoesmeraldina y Esmeraldina

Considerando que el sistema se encuentra en equilibrio electroquímico (o cuasi-equilibrio), las reacciones VII.2 y VII.3 tendrían idealmente un comportamiento *nernstiano* que puede ser descrito de la siguiente manera:

$$E = E_1^{0\prime} - \frac{kT}{e} \ln \frac{x_{\mathrm{LE}}}{x_{\mathrm{PE}}} \qquad \textbf{(VII.4)}$$

$$E = E_2^{0\prime} - \frac{kT}{e} \ln \frac{x_{\mathrm{PE}}}{x_{\mathrm{EM}}} \qquad \textbf{(VII.5)}$$

donde x_{LE}, x_{PE}, y , x_{EM} son las fracciones de unidades redox en los estados LE, PE y EM, respectivamente; $E_1^{0\prime}$ y $E_2^{0\prime}$ son los potenciales formales de las reacciones VII.2 y VII.3 en el medio empleado; y *e*, *k* y *T* son la carga del electrón, la constante de Boltzmann y la temperatura, respectivamente.

A partir de las ecuaciones VII.4 y VII.5 y considerando que

$$x_{\mathrm{LE}} + x_{\mathrm{PE}} + x_{\mathrm{EM}} = 1$$

se obtuvieron las siguientes expresiones:

$$x_{\mathrm{PE}} = \frac{1}{1 + K_2 w + \dfrac{1}{K_1 w}} \qquad \textbf{(VII.6)}$$

$$x_{\mathrm{EM}} = \frac{K_2 w}{1 + K_2 w + \dfrac{1}{K_1 w}} \qquad \textbf{(VII.7)}$$

$$Q = Q_m \left(\frac{x_{\mathrm{PE}}}{2} + x_{\mathrm{EM}} \right) \qquad \textbf{(VII.8)}$$

donde Q es la carga eléctrica del proceso de oxidación del estado LE al estado EM según el grado de avance de este proceso, K_1 = exp(-e $E_1^{0'}$/k T) , K_2 = exp(-e $E_2^{0'}$/k T), w = exp(e E/k T), y Q_m es la carga total pasada durante la oxidación completa del polímero desde LE a EM, es decir cuando $x_{\mathrm{EM}} = 1$.

Cuando se utilizaron las ecuaciones VII.6-VII.8 para interpretar los datos experimentales de Q versus E (Figura VII.7) no se obtuvo un ajuste satisfactorio del sistema. En particular, los valores de carga mayores no pudieron ser descriptos adecuadamente con el conjunto de ecuaciones empleado.

Con la finalidad de mejorar el modelo se consideró la presencia de una distribución aparente de potenciales formales redox en la reacción VII.2, siguiendo otros trabajos recientes [5-7]. La distribución de potenciales formales se puede atribuir a las fuertes interacciones entre grupos quinónicos que están presentes en el estado EM. Estas interacciones son causadas por la deslocalización electrónica de la forma EM sal. El hecho de suponer una distribución de potenciales formales redox es equivalente a considerar cambios en los coeficientes de actividad en función del potencial de electrodo aplicado, E.

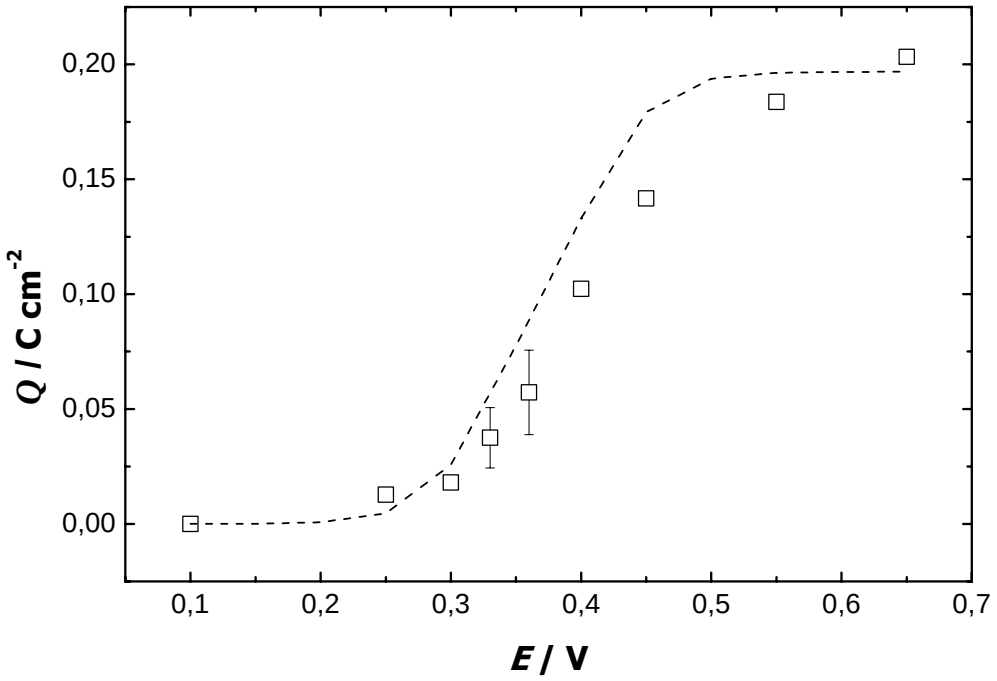


Figura VII.7. (□) Resultados experimentales de carga estacionaria vs. potencial para PANI en H_2SO_4 1 M; (----) resultado del ajuste de ecuaciones VII.6, VII.7 y VII.8

Para resolver el problema, los siguientes pasos (hipotéticos) fueron considerados: (i) Inicialmente, el polímero en el estado LE se oxida desde LE a PE a un dado valor de *E*, alcanzando un valor de equilibrio de x_{LE} a *E* y la parte restante del polímero, x'= 1- x_{LE}, es PE. (ii) La fracción x' evoluciona, durante la oxidación hasta alcanzar los valores de equilibrios de x_{PE} y x_{EM}. En este último paso, las unidades reaccionan según una distribución de potenciales formales, $g(E_2^{0'})$.

Suponiendo que en una pequeña fracción del polímero, dx', tiene un potencial formal uniforme, la ecuación VII.5 puede ser escrita como

$$E = E_2^{0}{}' - \frac{kT}{e}\ln\frac{\mathrm{d}x' - \mathrm{d}x_{\mathrm{EM}}}{\mathrm{d}x_{\mathrm{EM}}} = E_2^{0}{}' - \frac{kT}{e}\ln\frac{1-\mathrm{d}x'_{\mathrm{EM}}}{\mathrm{d}x'_{\mathrm{EM}}} \qquad \textbf{(VII.9)}$$

donde dx'_{EM} = dx_{EM}/dx'. Esta ecuación (VII.9) puede reordenarse a una forma tipo Langmuir:

$$\mathrm{d}x'_{\mathrm{EM}} = \frac{1}{1+\dfrac{1}{K_2 w}} \qquad \textbf{(VII.10)}$$

La fracción total x'_{EM} (la fracción de la forma EM respecto a x') se obtiene por integración de la ecuación VII.10, teniendo en cuenta la función de distribución g:

$$x'_{\mathrm{EM}} = \int_{-\infty}^{\infty} g(E_2^{0\,\prime}) \frac{1}{1+\dfrac{\exp(eE_2^{0\,\prime}/kT)}{w}} \mathrm{d}E_2^{0\,\prime} \qquad \textbf{(VII.11)}$$

La ecuación VII.11 es bastante conocida, por ejemplo en superficies químicas y catálisis [9] y en la química de sustancias naturales heterogéneas [10,11]. En estos ejemplos, al igual que aquí, se empleó una isoterma de Langmuir (que no tiene en cuenta las interacciones) como una isoterma local y las interacciones son tenidas en cuenta por la función de distribución g. Dependiendo de la funcionalidad de g, la ecuación VII.11 puede tener o no solución analítica. Posadas *et al.* [5,6] encontraron una distribución que, en su forma diferencial, produce resultados muy similares a una Gaussiana, pero no produce una solución analítica en la ecuación VII.11. Sips introdujo una función de distribución cuasi-Gaussiana para estudiar el proceso de adsorción sobre diferentes tipos de sitios [9] que aquí se adapta para modelar la distribución de potenciales redox, presentando la siguiente forma:

$$g(E_2^{0'}) = \frac{\exp\left[\dfrac{m\cdot e}{kT}\cdot\left(E_{2,m}^{0'} - E_2^{0'}\right)\right]\cdot sen(\pi.m)}{1+2\cdot\cos(\pi.m)\exp\left[\dfrac{m\cdot e}{kT}\cdot\left(E_{2,m}^{0'} - E_2^{0'}\right)\right]+\exp\left[\dfrac{2\cdot m\cdot e}{kT}\cdot\left(E_{2,m}^{0'} - E_2^{0'}\right)\right]} \qquad \textbf{(VII.12)}$$

donde m ($0 < m \leq 1$) está relacionado con el ancho de la distribución (m=1 produce una función delta de Dirac) y $E^{0'}_{2,\mathrm{m}}$ es el valor de $E^{0'}_2$ correspondiente al máximo de la distribución.

En la Figura VII.8 se puede observar la curva de distribución cuasi-Gaussiana (Ecuación VII.12) junto a una función de distribución Gaussiana equivalente, cuyas formas son similares.

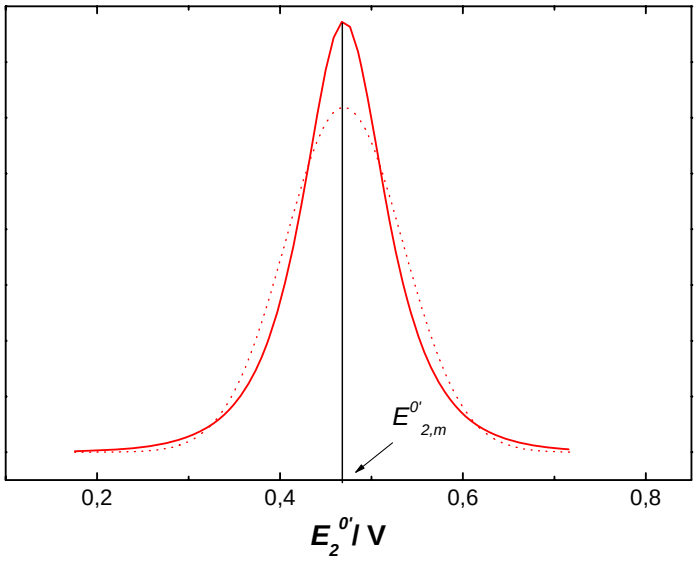


Figura VII.8. (——) Función de distribución de potenciales formales cuasi-Gaussiana; (·····) Función de distribución Gaussiana

La función de distribución VII.12, a diferencia de la distribución gaussiana, presenta solución analítica cuando es reemplazada en la integral VII.11. El resultado de dicha operación da como resultado la ecuación VII.13 que es una expresión del tipo Langmuir-Freundlich.

$$x'_{\mathrm{EM}} = \frac{(K_{2,m}w)^m}{1+(K_{2,m}w)^m} \qquad \textbf{(VII.13)}$$

donde $K_{2,m} = \exp\left[-(e/kT)E^{0'}_{2,m}\right]$ es el valor de K_2 correspondiente al máximo de la distribución. Reordenando la ecuación VII.13 se obtiene:

$$E = E^0{}_{2,m} - \frac{kT}{me}\ln\frac{1-x'_{\mathrm{EM}}}{x'_{\mathrm{EM}}} = E^0{}_{2,m} - \frac{kT}{me}\ln\frac{x_{\mathrm{PE}}}{x_{\mathrm{EM}}} \qquad \textbf{(VII.14)}$$

En la ecuación VII.14 se puede observar que m, el parámetro de dispersión de la distribución, es equivalente a un número efectivo de electrones en la transferencia de carga. Dado que m debe encontrarse en el rango numérico entre 0 y 1, se puede decir que la presencia de una distribución de

potenciales formales redox cuasi-Gaussiana es equivalente a que el número de transferencia de carga sea menor que 1 para la reacción VII.3.

Cuando la ecuación VII.14 se utiliza en lugar de VII.5, se obtienen las ecuaciones VII.15 y VII.16 que se presentan a continuación

$$x_{\mathrm{PE}} = \frac{1}{1+\left(K_{2,m}w\right)^{m}+\dfrac{1}{K_1 w}} \qquad \textbf{(VII.15)}$$

$$x_{\mathrm{EM}} = \frac{\left(K_{2,m}w\right)^{m}}{1+\left(K_{2,m}w\right)^{m}+\dfrac{1}{K_1 w}} \qquad \textbf{(VII.16)}$$

Las ecuaciones VII.15 y VII.16 junto con la ecuación VII.8 describieron de manera satisfactoria el comportamiento de la Q estacionaria vs. E, como se mostrará en la sección de resultados.

VII.3.2. Estadística Configuracional

En el modelo se consideró comportamiento de red para la estructura polimérica debido a que las moléculas de polímero se encuentran enredadas y/o entrecruzadas entre ellas mismas.

A la red polimérica se la consideró como una membrana que permite el ingreso y egreso de electrolito dentro de ella. Por lo tanto, se considera que la fuerza impulsora del hinchamiento de la red polimérica (con respecto al polímero seco, ver Figura III.5) es el ingreso del electrolito dentro de la red para igualar su potencial químico dentro y fuera de la misma. Además, el ingreso de moléculas de electrolito (principalmente moléculas de agua) provoca una tensión en la red polimérica. Por lo tanto, el ingreso de electrolito dentro del polímero se produce hasta que la presión osmótica (Π_{osm}) generada por la diferencia de potenciales químicos del electrolito dentro y fuera de la red es contrarrestada por la resistencia elástica (p_{elas}) a la expansión de la red polimérica por el ingreso de moléculas de electrolito [1, 12, 13]. Como en el

caso estudiado, las cadenas poliméricas se encuentran cargadas a través de unión hidrógeno, la repulsión electrostática entre las cargas produce también un hinchamiento de la red polimérica (Π_{ele}) para disminuir la repulsión.

$$p_{elas} = \Pi_{osm} + \Pi_{elec} \qquad \textbf{(VII.17)}$$

En resumen, el proceso de hinchamiento de la red polimérica posee tres contribuciones: 1) mezcla polímero-electrolito, 2) deformación de la red polimérica y 3) carga de la red polimérica a través de protones unidos a la misma [1]. Las contribuciones se consideran independientes y el hinchamiento se asume isotrópico.

Por ello, se consideró

$$\Delta F = \Delta F_{mez} + \Delta F_{el} + \Delta F_{def} \qquad \textbf{(VII.18)}$$

donde ΔF es la Energía Libre de Helmhotz total para el proceso de hinchamiento del polímero por el solvente; ΔF_{mez}, ΔF_{el} y ΔF_{def} son las contribuciones a la Energía Libre del Helmhotz de hinchamiento, de los procesos de mezcla, electrostático y deformación de la red polimérica, respectivamente.

La condición de equilibrio para el hinchamiento es

$$\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N_2} = 0 \qquad \textbf{(VII.19)}$$

Las derivadas parciales $\partial\Delta F_{mez}/\partial V$, $\partial\Delta F_{el}/\partial V$ y $\partial\Delta F_{def}/\partial V$ corresponden a Π_{osm}, Π_{ele} y $-p_{elas}$ [3], respectivamente. Por ello, las ecuaciones VII.17 y VII.19 son análogas.

A continuación se describe cómo se consideraron cada uno de los aportes al hinchamiento de la red polimérica.

VII.3.2.1 Contribución de Mezcla

Para tener en cuenta la contribución de ΔF_{mez} entre el solvente y el polímero en la energía libre Helmhotz se utilizó la teoría de disoluciones de

polímeros de Flory-Huggins [3]. La teoría utiliza un modelo de retículos y supone mezcla al azar, en la cual cada molécula de disolvente ocupa un sólo nodo de la red mientras que cada molécula de polímero ocupa n_m nodos a lo largo de una trayectoria al azar.

Para determinar la entropía de mezcla del electrolito y moléculas de polímero, $\Delta S_{mez,}$ se debe calcular el número de configuraciones o disposiciones posibles de N_1 y N_2 moléculas en $N_1 + n_m N_2$ nodos, $\Omega(N_1, N_2)$. Del mismo modo, se puede calcular el número de configuraciones posibles de N_2 moléculas de polímero en $n_m N_2$ nodos, $\Omega(0, N_2)$. Es decir, el polímero puro antes de la mezcla. Además, como Ω=1 para N_1 moléculas de electrolito en N_1 nodos (electrolito puro), la entropía de mezcla buscada es

$$\Delta S_{mez} = k \ln \frac{\Omega\left(N_1, N_2\right)}{\Omega\left(0, N_2\right)}$$

Por la gran diferencia de tamaño entre las dos moléculas se utilizan fracciones de volumen para el desarrollo

$$\varphi_1 = \frac{V_1}{V} = \frac{N_1 v_1}{N_1 v_1 + n_m N_2 v_2}, \quad \varphi_2 = \frac{V_2}{V} = \frac{M v_2}{N_1 v_1 + n_m N_2 v_2}, \qquad \textbf{(VII.20)}$$

$$\varphi_1 + \varphi_2 = 1$$

donde v_1 es el volumen parcial molar del electrolito, y v_2 es el volumen parcial molar del monómero en el *film* de polímero hinchado.

Realizando el desarrollo que se encuentra en la referencia [3] la expresión para el ΔS_{mez} tiene la siguiente funcionalidad

$$\Delta S_{mez} = k \left(-\frac{N_1 v_1}{v_2} \ln \varphi_1 - \frac{N_2 v_2}{v_1} \ln \varphi_2 \right) \qquad \textbf{(VII.21)}$$

pero como $N_1 >> N_2$, se obtiene

$$\Delta S_{mez} = k\left(-\frac{N_1\nu_1}{\nu_2}\ln\varphi_1\right) \qquad \textbf{(VII.22)}$$

El modelo de Flory-Huggins para determinar la Energía de mezcla del electrolito y con el polímero, ΔU_{mez}, realiza un promedio pesado entre las diferentes interacciones presentes en el sistema polímero-electrolito, obteniéndose la siguiente expresión:

$$\Delta U_{mez} = kT\chi\left(M + N_1\right)\varphi_1\varphi_2 \qquad \textbf{(VII.23)}$$

El parámetro χ es una correlación de las interacciones intermoleculares presentes entre las cadenas de polímero, entre las cadenas de polímero y las moléculas de solvente y entre las moléculas de solvente consigo mismas [3]. A χ se lo denomina frecuentemente "el calor de mezcla de Van Laar". Cuando $\chi > 0$ existe una repulsión y se dice que el solvente o electrolito es un "mal solvente", en cambio si $\chi < 0$ es un "buen solvente".

La expresión de ΔF_{mez} tiene la siguiente funcionalidad:

$$\begin{aligned}\Delta F_{mez} &= \Delta U_{mez} + T\Delta S_{mez} \\ &= kT\left[\frac{N_1\nu_1}{\nu_2}\ln\varphi_1 + \chi\left(M + N_1\right)\varphi_1\varphi_2\right]\end{aligned} \qquad \textbf{(VII.24)}$$

VII.3.2.2. Contribución Electrostática

La contribución electrostática a la energía libre fue tratada siguiendo el procedimiento descrito por Hill [1]. Como el espesor del *film* es suficientemente grande, se puede despreciar el perfil del potencial en las interfases, y por ello, se puede asumir que el potencial electrostático (potencial Donnan) es constante dentro del *film* como se muestra en la Figura VII.9.

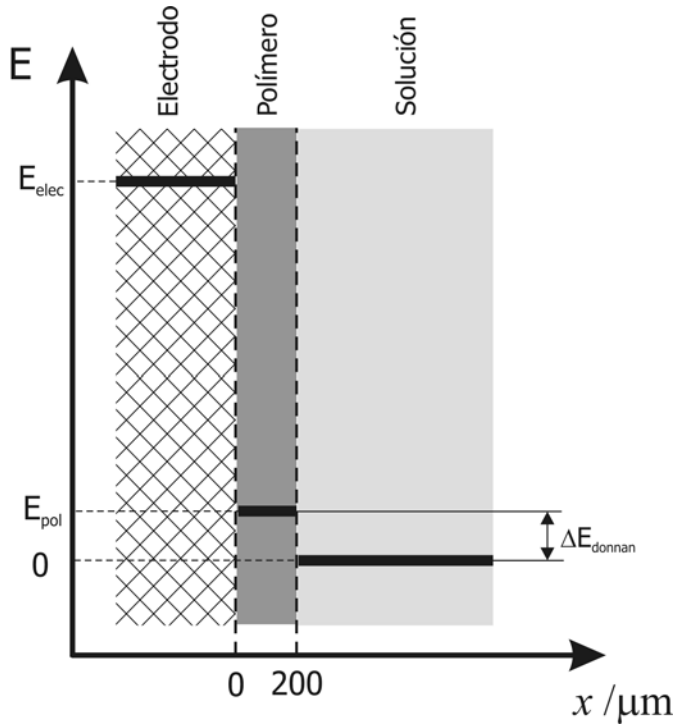


Figura VII.9. Corte longitudinal del sistema electrodo, polímero y solución donde se presentan los potenciales de cada fase

Una fracción considerable del *film* corresponde a electrolito que se encuentra en equilibrio Donnan con el electrolito fuera del *film* y, por ello, como se muestra en la Figura VII.9 el potencial dentro del *film* es mayor que fuera del mismo. Este hecho produce que la concentración de H^+ sea menor dentro del *film* respecto al medio externo. Los protones unidos a la red polimérica están en equilibrio con el pH interno del *film*.

Como las cargas de la red polimérica se producen a través de protonación, es necesario considerar los equilibrios de protonación dentro del *film*. Como se discutió en el Capítulo IV, se han informado distintos valores de pKa para LE y EM [14-20]. En general, se acepta que los átomos de nitrógeno imínicos poseen un mayor valor de pKa que los átomos de nitrogéno amínicos. Por ello, el número de cargas sobre las cadenas de polímero se incrementará durante la oxidación. Este incremento es menor proporcionalmente cuando el pH es menor. Si se asume que la protonación de cada átomo de N es independiente

del estado de protonación de sus vecinos, éste puede ser escrito de la siguiente forma:

$$\alpha_{\mathrm{i}} = \frac{c_{\mathrm{H^+}}^{\mathrm{int}}}{c_{\mathrm{H^+}}^{\mathrm{int}} + Ka_i} \qquad \textbf{(VII.25)}$$

donde α_{i} es la fracción protonada de cada estado LE, PE y EM (α_{LE}, α_{PE}, α_{EM}) $c_{\mathrm{H^+}}^{\mathrm{int}}$ es la concentración interna de protón, y Ka_i es la constante de equilibrio condicional de acuerdo con el electrolito empleado. Considerando las unidades tetraméricas, una unidad LE tendría en promedio $4\alpha_{\mathrm{LE}}$ y $4(1-\alpha_{\mathrm{LE}})$ átomos de nitrógeno amínicos protonados y desprotonados respectivamente; una unidad PE tendría α_{PE} y $(1-\alpha_{\mathrm{PE}})$ átomos de nitrógeno catión radical protonados y desprotonados más $3\alpha_{\mathrm{LE}}$ y $3(1-\alpha_{\mathrm{LE}})$ átomos de nitrógeno amínicos protonados y desprotonados respectivamente; y finalmente, una unidad EM tendría $2\alpha_{\mathrm{EM}}$ y $2(1-\alpha_{\mathrm{EM}})$ átomos de nitrógeno imínicos protonados y desprotonados sumado a $2\alpha_{\mathrm{LE}}$ y $2(1-\alpha_{\mathrm{LE}})$.

El número total de cargas positivas dentro del esqueleto polimérico, Z, se obtiene por medio de la siguiente expresión

$$Z = n\left[4x_{\mathrm{LE}}\alpha_{\mathrm{LE}} + x_{\mathrm{PE}}\left(3\alpha_{\mathrm{LE}} + \alpha_{\mathrm{PE}}\right) + x_{\mathrm{EM}}\left(2\alpha_{\mathrm{LE}} + 2\alpha_{\mathrm{EM}}\right)\right] \qquad \textbf{(VII.26)}$$

Aplicando la aproximación de potencial Donnan constante dentro del *film* la ecuación de Poisson-Boltzmann se puede expresar de la siguiente forma:

$$0 = \rho e + \sum\nolimits_i z_i e c_i (1-\varphi_2) \exp(-z_i e\psi / kT) \qquad \textbf{(VII.27)}$$

Donde $\rho = Z/V$ es la densidad numérica de la carga del esqueleto polimérico, z_i es la carga del ión i, c_i es su concentración (densidad numérica) y ψ es el potencial Donnan. Para un electrolito 1-1 de concentración c, asumiendo que los potenciales químicos estándar y los coeficientes de actividad son iguales en la solución interna y externa, la ecuación VII.27 resulta en

$$\psi = \frac{kT}{e}\operatorname{arcsenh}\left(\frac{\rho}{2c(1-\varphi_2)}\right) \qquad \textbf{(VII.28)}$$

con

$$c_i = c\exp\left(-\frac{z_i e\psi}{kT}\right) \qquad \textbf{(VII.29)}$$

Para calcular el ΔF_{el} se evaluó el trabajo de cargar gradualmente las Z cargas sobre la red molecular [1]:

$$\Delta F_{elec} = \int_0^1 Z \cdot e \cdot \psi\left(\rho\lambda\right) d\lambda \qquad \textbf{(VII.30)}$$

Resolviendo la ecuación VII.30 se obtiene

$$\Delta F_{el} = ZkT\left[\operatorname{arcsenh}\left(\frac{\rho}{2c(1-\varphi_2)}\right) - \sqrt{1+2\left(\frac{2c(1-\varphi_2)}{\rho}\right)} + \frac{2c(1-\varphi_2)}{\rho}\right] \qquad \textbf{(VII.31)}$$

VII.3.2.3. Contribución de la Deformación

La teoría de Wall [21-23] que estudia la elasticidad del caucho en conjunto con la modificación de Flory, se empleó para analizar la deformación de la red polimérica de los *films* de PANI por el hinchamiento de los mismos por inserción de solvente. Estas teorías habían sido utilizadas por Hill [1] para modelar el hinchamiento de fibras cilíndricas cargadas de comportamiento elástico inmersas en una solución de electrolito.

Para calcular ΔF_{def} en el hinchamiento se consideró que las moléculas de polímero que conforman la red polimérica cuando no se encuentran perturbadas, es decir sin solvente y/o electrolito en su interior y en su V_0 se encuentran en su configuración más probable. Pero cuando la red polimérica se somete a una tensión isotrópica por el ingreso de solvente, la red se estira llevando a que sus moléculas no se encuentren en la distribución más probable

y este proceso produce una disminución de la entropía de la red polimérica [23]. Por lo tanto, se consideró que el término ΔF_{def} es puramente entrópico.

La ecuación VII.32 fue la expresión que se utilizó para tener en cuenta la contribución de la deformación de la red polimérica

$$\Delta F_{def} = -N_2 kT\left[\frac{3}{2}\left(\frac{V}{V_0}\right)^{2/3} - \frac{3}{2} + \frac{2}{f}\ln\frac{V_0}{V}\right] \qquad \textbf{(VII.32)}$$

donde V_0 es el volumen no perturbado de la red polimérica seca correspondiente a la distribución configuracional en equilibrio, V es el volumen de la red polimérica perturbada por estar hinchada por la presencia de solvente en su interior y f es la funcionalidad de Flory [2,12] que se encuentra relacionada con el entrecruzamiento de las moléculas de polímero representando el número de cadenas que se enlazan en los puntos de entrecruzamiento.

Las estructuras quinónicas desarrolladas durante el proceso de oxidación de PANI desde LE a EM, tienen diferentes geometrías moleculares. Por lo tanto, diferentes configuraciones se formarán durante la oxidación respecto de las estructuras bencénicas que se encuentran en el estado completamente reducido del polímero, LE. En consecuencia, es de esperar que V_0 cambie durante la oxidación y por ello, se consideró a V_0 como función del potencial del electrodo de trabajo. Para estimar la dependencia de V_0 con el estado redox, se asumió V_0 proporcional a la tercera potencia del valor medio del radio de giro, r_G, que como se sabe esta relacionado con la longitud inicio-fin del polímero, r [4]. Por ello, V_0 esta determinado por la siguiente expresión:

$$V_0 = A\left(\overline{r_G^2}\right)^{3/2} = A\left(\frac{\overline{r^2}}{6}\right)^{3/2} \qquad \textbf{(VII.33)}$$

donde A es una constante geométrica, $\overline{r^2}$ es el valor cuadrático medio de r y puede ser deducido a partir de un modelo del polímero. El modelo de rotación

libre que se utilizó para aproximar el comportamiento del polímero se encuentra explicado de manera detallada en el Apéndice I [4].

Como se esquematiza en la Figura VII.10, se consideró que la red polimérica se encuentra constituida por *M* segmentos monoméricos de longitud *l* unidos por átomos de nitrógeno con los respectivos ángulos θ_i. Los estados internos de rotación de los anillos aromáticos no fueron considerados porque, en promedio, éstos tenderían a cancelarse. El parámetro relevante en el modelo de rotación libre son los ángulos de enlace, θ_i.

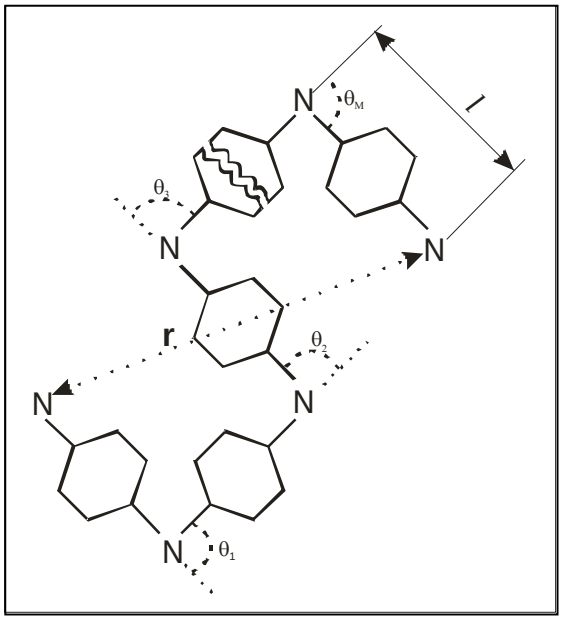


Figura VII.10. Esquema de la red polimérica para la determinación de $\overline{r^2}$

Se consideró que los valores de θ_i dependían del estado redox y de la protonación de cada segmento. Por ello, se supuso que cada segmento podría estar en alguno de los tres estados de oxidación y además cada átomo de nitrógeno podría estar protonado o desprotanado. Es decir, cada átomo de nitrógeno podría ser amínico (LE), catión-radical (PE) o imínico (EM) y encontrarse en su forma base o sal (ver Figura VII.11).

La ecuación A.11, [$\overline{r^2}/nl^2 = (1+\cos\theta)/(1-\cos\theta)$], que se presenta en el Apéndice I es una expresión para calcular $\overline{r^2}$ cuando una cadena polimérica

tiene todos los θ_i de su estructura iguales y además está constituido por un número grande de monómeros. Para extender está ecuación a la red polimérica se consideró que la misma se encontraba formada por: Mx_{LE} unidades reducidas, Mx_{PE} unidades de PE y Mx_{EM} unidades de EM. Además, se consideró que cada unidad se encontraba dividida en $\alpha_i Mx_i$ unidades protonadas y $(1-\alpha_i)Mx_i$ unidades desprotonadas, distribuidas en forma aleatoria.

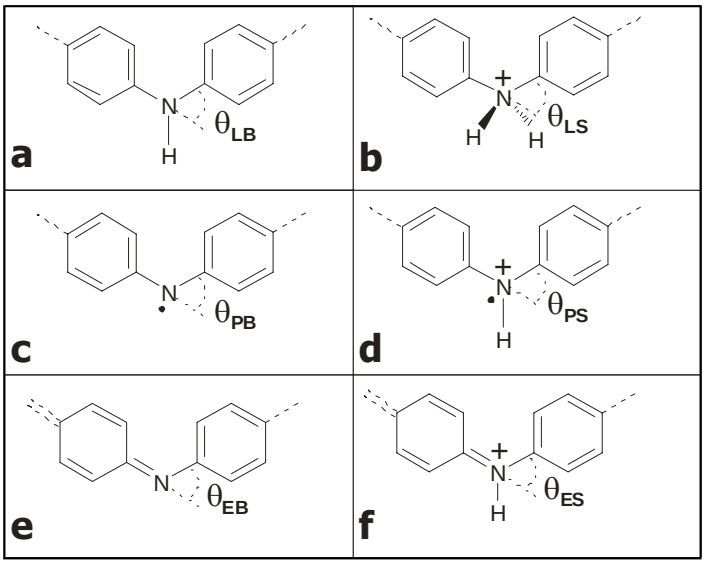


Figura VII.11. Definición de los ángulos de enlace en los átomos de N según el estado de oxidación en el modelo de rotación libre. (**a**) LE base, (**b**) LE sal, (**c**) PE base, (**d**) PE sal, (**e**) EM base, y (**f**) EM sal.

Para calcular $\overline{r^2}$ de la red polimérica se evaluó el valor de $\cos\theta$ de la ecuación A.11 como un promedio pesado teniendo en cuenta la fracción de cada una de las unidades de: $\cos\theta_{LB}$, $\cos\theta_{LS}$, $\cos\theta_{PB}$, $\cos\theta_{PS}$, $\cos\theta_{EB}$ y $\cos\theta_{ES}$. Además, se tuvo en cuenta que una unidad de PE contiene tres átomos de nitrógeno amínicos y un átomo de nitrógeno en el estado catión-radical, y una unidad EM está constituida por dos átomos de nitrógeno amínicos y dos imínicos. Teniendo en cuenta estas consideraciones, se obtuvo la ecuación VII.34 que permite determinar el valor de $\overline{r^2}$ en función de las fracciones de las especies mencionadas.

$$\overline{r^2} = Ml^2 \times \frac{\left\{1+\left[\cos(\theta_{LB})^{\alpha_{LE}}\cos(\theta_{LS})^{1-\alpha_{LE}}\right]^{x_{LE}+3x_{PE}/4+x_{EM}/2}\left[\cos(\theta_{PB})^{\alpha_{PE}}\cos(\theta_{PS})^{1-\alpha_{PE}}\right]^{x_{PE}/4}\times\left[\cos(\theta_{EB})^{\alpha_{EM}}\cos(\theta_{ES})^{1-\alpha_{EM}}\right]^{x_{EM}/2}\right\}}{\left\{1-\left[\cos(\theta_{LB})^{\alpha_{LE}}\cos(\theta_{LS})^{1-\alpha_{LE}}\right]^{x_{LE}+3x_{PE}/4+x_{EM}/2}\left[\cos(\theta_{PB})^{\alpha_{PE}}\cos(\theta_{PS})^{1-\alpha_{PE}}\right]^{x_{PE}/4}\times\left[\cos(\theta_{EB})^{\alpha_{EM}}\cos(\theta_{ES})^{1-\alpha_{EM}}\right]^{x_{EM}/2}\right\}}$$

(VII.34)

Cuando $\overline{r^2}$ es conocido, puede obtenerse a cualquier potencial el volumen no perturbado del film, V_0, por:

$$V_0 = V_{0r}\left(\frac{\overline{r^2}}{\overline{r_r^2}}\right)^{3/2} \qquad \textbf{(VII.35)}$$

donde V_{0r} es volumen del film no perturbado en su estado completamente reducido (x_{LE} = 1) y $\overline{r_r^2}$ es el valor correspondiente de la distancia cuadrática media cuando x_{LE} = 1.

VII.3.2.4. Condición de Equilibrio de Hinchamiento

En la ecuación VII.19 se reemplazaron las contribuciones de $\partial\Delta F_{mez}/\partial V$, $\partial\Delta F_{el}/\partial V$ y $\partial\Delta F_{def}/\partial V$ que fueron obtenidas realizando las derivadas parciales respecto de V de las ecuaciones VII.24, VII.31 y VII.32, respectivamente. De esta forma, se obtuvo la siguiente condición:

$$\frac{1}{v_2}\left[\chi\varphi_2^2+\varphi_2+\ln(1-\varphi_2)+\frac{N_2\varphi_2^{1/3}(Mv_2)^{2/3}}{MV_{0r}^{2/3}(\overline{r^2}/\overline{r_r^2})}-\frac{2N_2\varphi_2}{Mf}\right]+ \qquad \textbf{(VII.36)}$$

$$2c\left[1-\sqrt{1+\left(\frac{\rho}{2c(1-\varphi_2)}\right)^2}\right]=0$$

A partir de esta expresión, puede ser obtenido φ_2 para cada E, y utilizando la ecuación VII.20 se puede calcular el volumen del *film* (V) según el modelo.

VII.3.3. Resultados y Cálculos Numéricos

El modelo planteado fue examinado por ajuste de datos experimentales. Los datos de Q versus E fueron ajustados utilizando un algoritmo de cuadrados mínimos no lineales de Levenberg-Marquardat en las ecuaciones VII.8, VII.15 y VII.16. El ajuste obtenido tuvo una muy buena concordancia con los datos experimentales como se observa para el caso de H_2SO_4 1 M en la Figura VII.12. A partir del ajuste, también se obtuvieron los valores numéricos de los parámetros para lograr el mejor ajuste: $E_1^{0'}$ = 0,35 ± 0,01 V, $E_{2,m}^{0'}$ = 0,47 ± 0,02 V y m = 0,57 ± 0,20 y Q_m = 0,20 C cm^{-2}. En el caso de $HClO_4$, se obtuvo $E_1^{0'}$ = 0,28 ± 0,01 V, $E_{2,m}^{0'}$ = 0,39 ± 0,01 V y m = 0,71 ± 0,13.

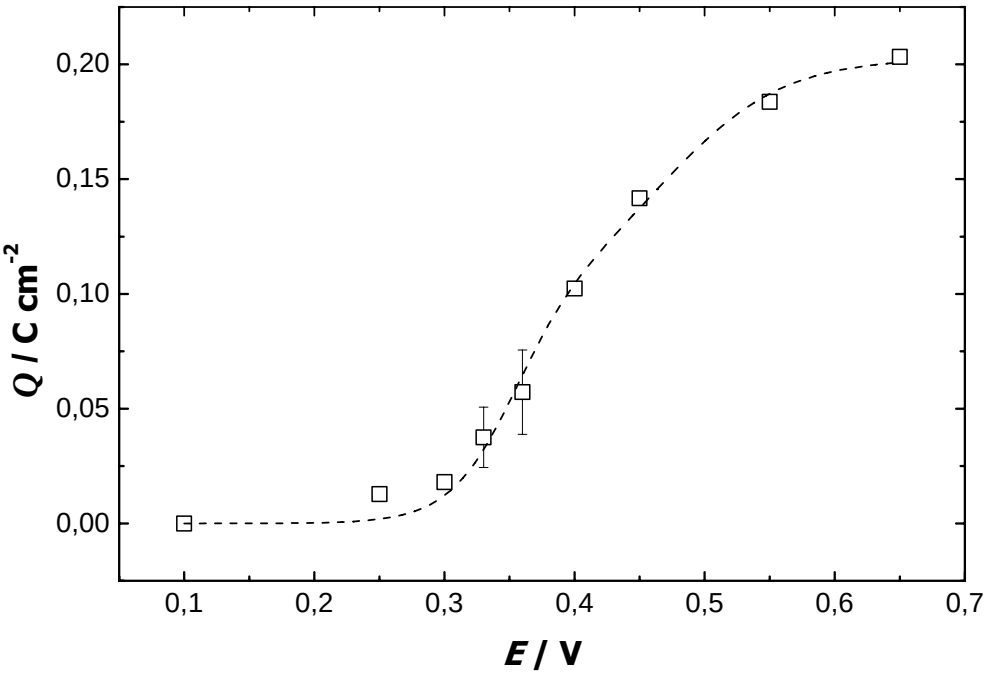


Figura VII.12. (□) Resultados experimentales de carga estacionaria vs. potencial para PANI en H_2SO_4 1 M; (----) resultado del ajuste de ecuaciones VII.8, IV.15 y IV.16

El cálculo del Volumen del *film* a partir del modelo desarrollado se realizó a partir del siguiente procedimiento:

i. Los ángulos de unión θ_i fueron alcanzados a partir de cálculos estándar de AM1 sobre segmentos de PANI, utilizándose unidades de ocho monómeros de longitud y promediándolos. Los resultados obtenidos fueron: $\theta_{LB} = \theta_{PB} = 52º$, $\theta_{LS} = \theta_{PS} = 65º$, $\theta_{EB} = 56º$ y $\theta_{ES} = 50º$ (en todos los casos los valores tienen una dispersión de ± 1º).

ii. Los valores de las constantes de acidez para LE y EM fueron en principio elegidos de literatura [17], siendo los mismos $pKa_{LE} = 2,5$ y $pKa_{EM} = 5,5$. El valor de V_{0r} fue estimado como ya fue explicado a partir de la imagen del *film* sin solvente y completamente reducido. El valor de la funcionalidad de Flory, f, fue tomado igual a 3, que es el valor correspondiente a un entrecruzamiento parcialmente lineal de las cadenas. Los valores de pK_{aPE}, χ, ν_2 y N_2 fueron considerados como parámetros de ajuste.

iii. Como se muestra en la Figura VII.13 utilizando las ecuaciones VII.12, VII.15 y VII.16 y los parámetros obtenidos del ajuste ($E_1^{0'}$, $E_{2,m}^{0'}$ y m), se obtuvieron las fracciones x_{LE}, x_{PE} y x_{EM} del *film* polimérico en función del potencial (la distribución en el caso de $HClO_4$ 1 M es similar).

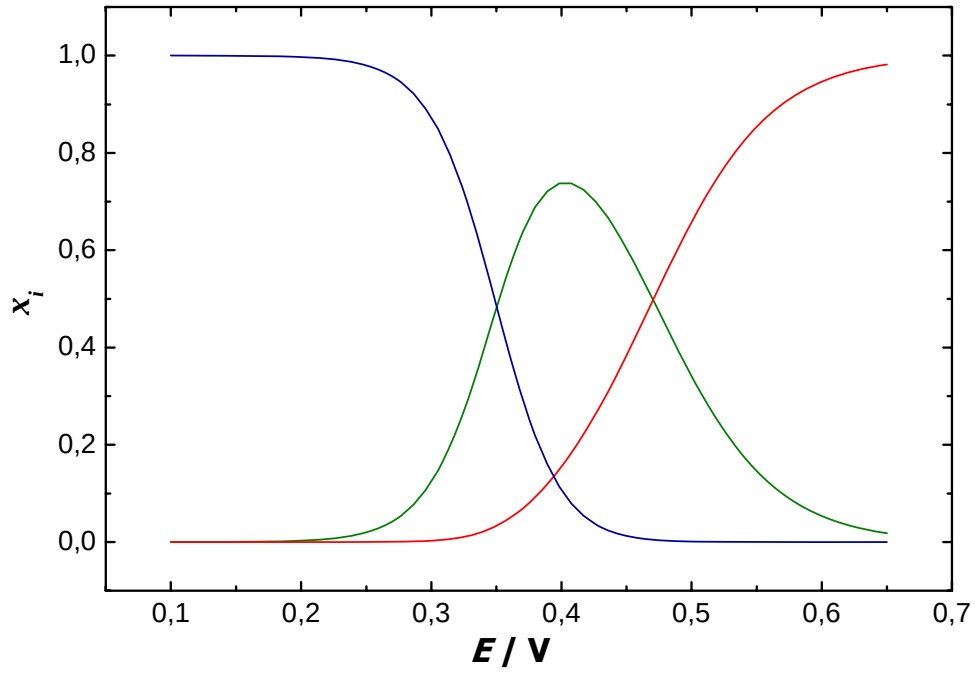


Figura VII.13. Diagrama de especiación del *film* en función del potencial del electrodo en medio H_2SO_4 1 M. x_{LE} (—),x_{PE} (—) y x_{ES} (—) a partir de las ecuaciones, VII.15 y VII.16 y los parámetros de ajuste de Q vs. E

iv. A partir de los valores de x_{LE}, x_{PE} y x_{EM} para cada potencial se resolvió la ecuación VII.36 que es la condición de equilibrio de hinchamiento para φ_2 usando un método secante. Una curva *V* vs. *E* fue calculada a partir de los parámetros dados.

v. A través de un ajuste de los datos experimentales de *V* vs. *E* por cuadrados mínimos, se obtuvieron los siguientes parámetros: pKa_{PE}, χ, ν_2 y N_2.

Todos los ajustes fueron realizados comenzando a partir de diferentes valores iniciales de los parámetros para comprobar la unicidad del mismo. La Figura IV.14 muestra los datos experimentales del *V* del *film* en función del potencial ya presentados en la Figura VII.3 y la línea punteada presenta el ajuste del modelo desarrollado. Como se puede observar, hay una buena concordancia entre ambos. Los valores de los parámetros de ajuste obtenidos para H_2SO_4 fueron los siguientes: pKa_{PE} = 3,2; χ = 3,26; ν_2 = 95 $cm^3.mol^{-1}$ y $N_2 = 3 \times 10^{12}$. Para $HClO_4$ 1 M no se pudo ajustar la curva *V*/*E* usando los valores de pKa_{EM} de literatura; el ajuste mostrado se obtuvo con pKa_{EM} = 2,2; pKa_{PE} = 1,8; χ = 3,045, ν_2 = 95 $cm^3.mol^{-1}$ y $N_2 = 3 \times 10^{12}$.

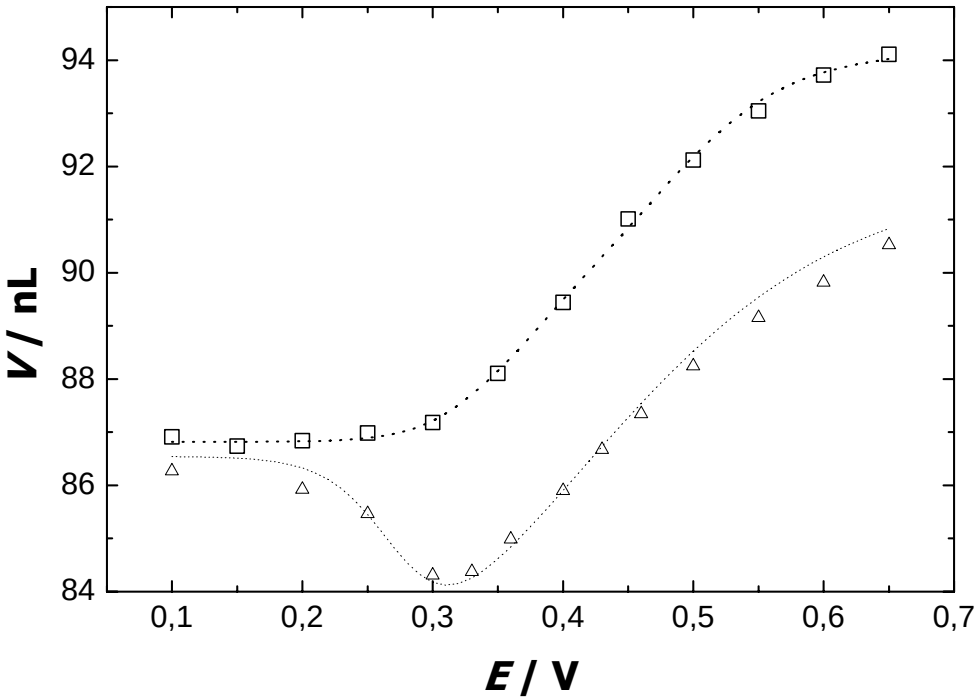


Figura VII.14. Resultados experimentales de Volumen del *film* vs. potencial de electrodo para PANI en: **(□)** H_2SO_4 1 M; **(Δ)** $HClO_4$ 1 M; **(·····)** ajustes al modelo desarrollado.

Como el método utilizado para ajustar los resultados es demasiado convolucionado, fue muy difícil calcular la incerteza de los parámetros. Sin embargo, se encontró que el ajuste era altamente sensible a los valores de χ y ν_2, pero mucho menos sensible a pK_{aPE} y N_2. Cambios del 1-3% en χ y ν_2 produjeron diferencias significativas en la calidad del ajuste, mientras que para tener desviaciones similares en pK_{aPE} y N_2 se requirieron cambios un orden de magnitud mayores. También los valores de f, entre 2 y 4, tuvieron poca influencia en los resultados.

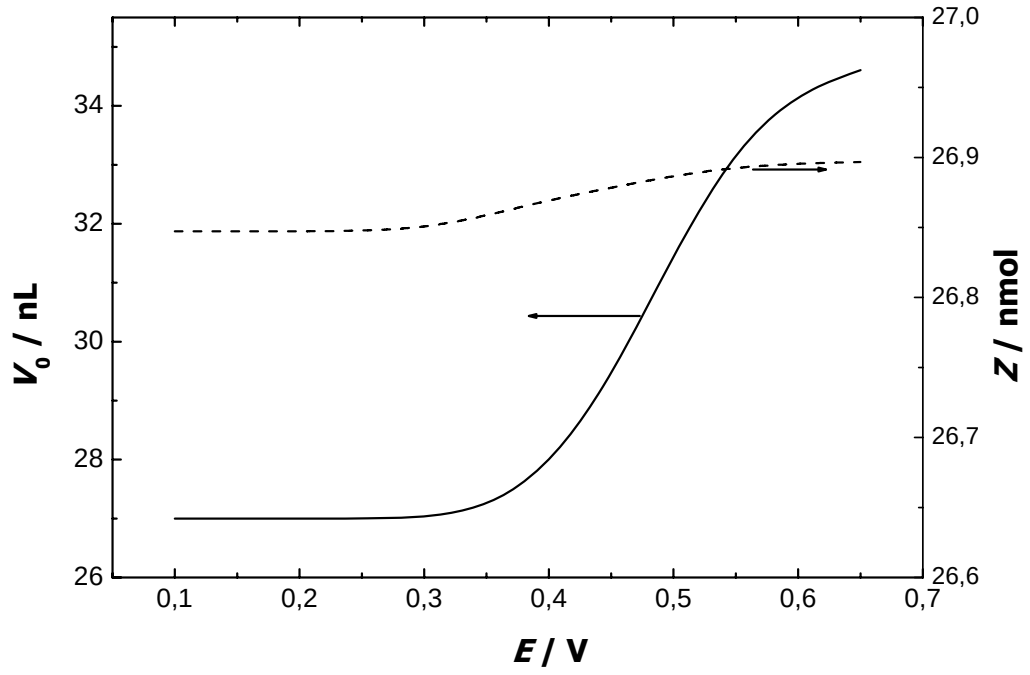


Figura VII.15. Variaciones predichas por el modelo para: **(—)** el volumen no perturbado, V_0 y **(- - -)** carga total Z (en moles de unión H^+) en función del potencial del electrodo en H_2SO_4 1 M.

A partir de las ecuaciones del modelo, se pudo determinar la magnitud de las distintas contribuciones a los cambios del volumen producidos durante la conmutación redox entre los estados LE y EM. La Figura VII.15 muestra las predicciones para el modelo de cómo varían la carga total del polímero (Z) y el volumen no perturbado del polímero (V_0) en función del potencial. Durante la conmutación, Z varía muy poco en las condiciones empleadas. Por lo tanto, la principal causa de los cambios de volumen serían los cambios conformacionales que se encuentran reflejados en la variación de V_0. Esto es principalmente un

resultado de los cambios en los ángulos de enlace entre las formas LE y PE respecto a EM del polímero que producen un cambio en el valor de $\overline{r^2}$ (ver Ecuación VII.34).

VII.4. Discusión

La distribución (aparente) de potenciales formales propuesta para el segundo paso de oxidación de la conmutación redox de PANI es consistente con los datos experimentales presentados en este capítulo. Además, la distribución permitiría explicar la forma usualmente observada en los voltamperogramas durante el ciclado anódico en los polímeros de arilamina como PANI, donde se observan corrientes relativamente altas después del primer pico voltamétrico. Esta corriente puede ser atribuida a la oxidación gradual de PE a EM como resultado de la distribución de potenciales formales. En diferentes aspectos de macromoléculas y química de superficie [9-11] se observan distribuciones de energía que aparentemente son consecuencia de las interacciones de corto alcance entre los grupos o sitios idénticos o similares que están presentes en el sistema. Por ejemplo, Andrade *et al.* [24] analizaron los efectos de la temperatura sobre la relajación de polímeros de PANI, y encontraron que las interacciones entre los centros redox reducidos son atractivas, mientras que las interacciones entre los oxidados son repulsivas. Este hecho es consistente con una distribución de potenciales formales porque cuando la oxidación del polímero avanza, la energía requerida aumenta.

Para sustentar el modelo electroquímico se compararon predicciones del modelo con medidas de resonancia de espin electrónico (ESR) en PANI [25-27]. El estado intermedio PE se asume que tiene electrones desapareados. Por lo tanto, debería mostrar una señal de ESR. En la Figura VII.16, se comparan los resultados de Glarum y Marshall [25] con las predicciones del modelo para la fracción de PE en función del potencial; pudiéndose observar un comportamiento similar en ambos casos, considerando las diferentes condiciones experimentales. Petr *et al.* [27] también han explicado la

dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura para las diferentes formas de PANI en términos de un equilibrio electroquímico entre estas formas, de manera que los resultados de estos autores se encuentran en concordancia con la existencia estable de la forma protoesmeraldina.

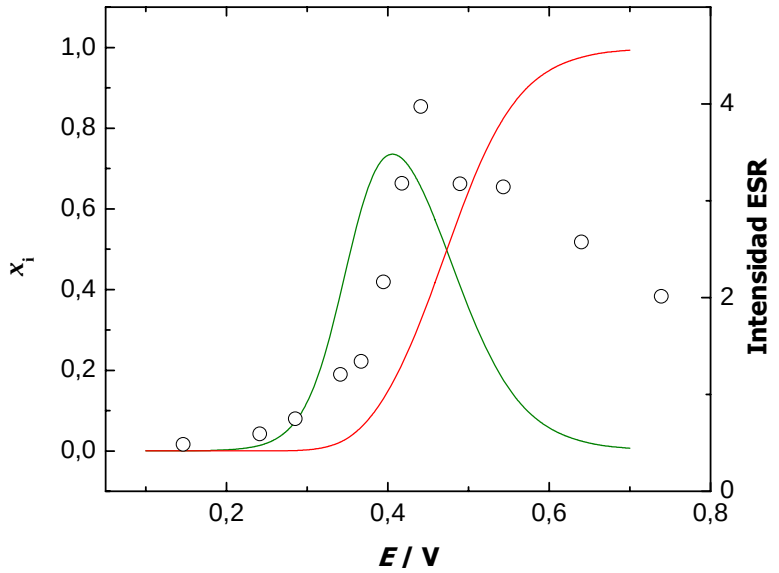


Figura VII.16. Comparación de distribución de especies redox en un *film* de PANI (espesor de 200 μm) en H_2SO_4 1 M y condiciones potenciostáticas con medidas de ESR de Glarum y Marshall [25] (en en H_2SO_4 0,5 M y espesor alrededor de 1 μm) con el potencial de electrodo. Fracciónes: x_{PE} (—), x_{ES} (—); datos de ESR (○).

Los parámetros del modelo configuracional encontrados por ajuste son físicamente razonables. El valor de χ (3,0 - 3,2, que corresponde a una energía de mezcla $\Delta U_m / (M+N_1)\varphi_1\varphi_2 \approx 1.3.10^{-20}$ J) es mayor que 0,5, indicando que se presentan principalmente interacciones repulsivas polímero-solvente, hecho que está en concordancia con la insolubilidad de PANI en agua, aún en medios fuertemente ácidos. El volumen parcial molar v_2 tiene un valor de 95 $cm^3.mol^{-1}$ que es muy cercano al volumen parcial molar de la anilina (91 $cm^3.mol^{-1}$), la diferencia entre los valores es consistente con las interacciones repulsivas polímero-solvente.

Un aspecto importante son los valores de constantes de acidez. El valor de pKa_{PE} en sulfúrico, 3,2, es similar a pKa_{LE}, presumiblemente por la similitud entre las estructuras de LE y PE sugeridos por los cálculos semiempíricos AM1.

Sin embargo, este valor no está determinado en forma muy precisa porque en las condiciones experimentales empleadas (ácido 1 M) el polímero se encuentra casi completamente protonado y consecuentemente, el ajuste no es muy sensible a los valores de pKa. Lo mismo puede decirse de pKa_{PE} en el caso del $HClO_4$. Sin embargo, el hecho de que el valor de los parámetros de ajuste dependa del medio empleado indica que en realidad existe un efecto importante del anión que no está tenido en cuenta en el modelo. Esto está en acuerdo con lo discutido en los capítulos anteriores acerca de la presencia de interacciones anión-polímero que afectan fuertemente la respuesta en especial de los experimentos de IR (Capítulo V). Para considerar este aspecto en el modelo es necesario incorporar no solo la interacción del anión con el polímero sino también el efecto del agua. Lamentablemente no existen en literatura estudios similares, sólo recientemente se introdujeron cálculos por DFT de interacción anión polímero en vacío [28], y las dificultades de emprender esa investigación hace que esté completamente fuera del marco de esta Tesis.

Los resultados también presentaron muy poca dependencia con los valores de f y N_2. Estos parámetros aparecen en el término que tiene en cuenta la entropía de deformación del entrecruzamiento de la red en la ecuación VII.36. Este hecho es indicativo de que este término no es importante en la determinación del volumen del *film* polimérico. Esto podría estar relacionado con que la fracción de polímero en el *film* se comporta esencialmente como una única fase debido a que es insoluble en agua, sin tener en cuenta el entrecruzamiento.

El modelo estadístico para los cambios de volumen predice que la contribución determinante proviene de los cambios conformacionales debidos a la formación de estructuras quinónicas, produciendo importantes cambios en los ángulos de enlace. Esto implica que la forma PE no presentaría estructuras quinónicas en una menor proporción que la forma EM, sino que las unidades catión-radical se mantienen esencialmente aisladas y no migran para formar unidades quinónicas-imínicas. Esto concuerda con investigaciones realizadas con oligómeros de PANI, que mostraron que los espines desapareados se mantienen esencialmente en las fracciones fenilendiamina [29].

La contribución electrostática presenta poca influencia porque casi todos los átomos de nitrógeno se encuentran protonados a la concentración de electrolito empleada y hay muy poca variación durante la oxidación. La protonación, vale aclarar, no solo afecta en el hinchamiento a través de la carga del polímero, sino también en los resultados de cambios conformacionales por las variaciones significativas de los ángulos de enlaces que ocurren por la protonación o desprotonación de los átomos de nitrógeno. El modelo también está cualitativamente de acuerdo con los resultados presentados en el Capítulo III, donde se describe que los cambios de volumen observados son menores cuando el medio empleado es más ácido.

VII.5. Bibliografía

1. T. L. Hill, *J. Chem. Phys.*, **1952**, 20, 1259-1273.

2. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 108-111.

3. Hill, T. L. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison-Wesley: Reading, MA, **1960**, cap. 21.

4. Flory, P. J. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Interscience: New York, **1969**.

5. D. Posadas; M. Fonticelli; M. J. Rodriguez Presa; M. I. Florit, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 2291-2296.

6. D. Posadas; M. J. Rodriguez Presa; M. I. Florit, *Electrochim. Acta*, **2001**, 46, 4075-4081.

7. D. Posadas; M. I. Florit, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 15470-15476.

8. M. J. Rodriguez Presa; D. Posadas; M. I. Florit, *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, 482, 117-124.

9. R. Sips, *J. Chem. Phys.*, **1948**, 16, 490-495.

10. L. K. Koopal; W. H. van Riemsdijk; J. C. M. de Wit; M. F. Benedetti, *J. Colloid Interf. Sci.*, **1994**, 166, 51-60.

11. M. F. Benedetti; C. J. Milne; D. G. Kinniburgh; W. H. van Riemsdijk; L. K. Koopal, *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, 29, 446-457.

12. P. J. Flory; J. Rehner, *J. Chem. Phys.*, **1943**, 11, 512-520.

13. P. J. Flory; J. Rehner, *J. Chem. Phys.*, **1943**, 11, 521-526.

14. D. Orata; D. A. Butttry, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 3574-3581.

15. J. C. Chiang; A. G. MacDiarmid, *Synth. Metals*, **1986**, 13, 193-205.

16. H. Reiss, *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 3657-3662.

17. C. Menardo; F. Genoud; M. Nechtschein; J. P. Travers; P. Hani, *Electronic Properties of Conjugated Polymers*, Eds. Kuzmany, H.; Mehring, M.; Roth, S.,; Springer-Verlag, Berlin, **1987**, 244-248.

18. C. Menardo; M. Nechtschein; A. Rousseau; J. P. Travers; P. Hany, *Synth. Met.,* **1988**, 25, 311-322.

19. G. E. Asturias; G-W. Jang; A. G. MacDiarmid; K. Doblhofer; C. Zhong, *Berichte Bunsenges.*, **1991**, 95, 1381.

20. E. Pringsheim; E. Terpetshnig; O. S. Wolfbeis, *Anal. Chim. Acta*, **1997**, 357, 247-252.

21. F. T. Wall, *J. Chem. Phys.*, **1942**, 10, 132-134.

22. F. T. Wall, *J. Chem. Phys.*, **1942**, 10, 485-488.

23. F. T. Wall, *J. Chem. Phys.*, **1942**, 11, 527-530.

24. E. M. Andrade; F. V. Molina; D. Posadas; M. I. Florit, *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, 152, E75-E83.

25. S. H. Glarum; J. H. Marshall, *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, 134, 2160-2165.

26. R. Patil; Y. Harima; K. Yamashita; K. Komaguchi; Y. Itagaki; M. Shiotani, *J. Electroanal. Chem*. **2002**, 518, 13-19.

27 A. Petr; A. Neudeck; L. Dunsch, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 401, 130-134.

28. A. Varela-Álvarez; J. A. Sordo; G. E. Scuseira, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 11318-11327.

29. B. Grossmann; J. Heinze; T. Moll; C. Palivan; S. Ivan; G. Gescheidt, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 4669-4672.

CAPITULO VIII

DISCUSION GENERAL Y CONCLUSIONES

CAPITULO VIII: Discusión general y conclusiones

VIII.1. Discusión general

Los principales resultados experimentales de este trabajo de Tesis sobre la respuesta volumen/potencial (*V/E*), o propiedades *electroquimiomecánicas*, de los *films* de polímeros de arilaminas en medio ácido son los siguientes:

(1) Al producirse la oxidación de LE a EM (conmutación redox) se produce un aumento en el volumen del *film*, que es isotrópico en las condiciones empleadas (películas utilizadas inmediatamente después de la síntesis, sin acondicionamiento mecánico).

(2) La evolución de los cambios de volumen en la oxidación muestra dos etapas, correspondiendo cada una aproximadamente a la mitad de la carga de oxidación.

(3) Bajo condiciones de voltametría cíclica, cuando el barrido es iniciado desde un estado completamente reducido y relajado [1], la respuesta *V/E* muestra una evolución durante varios ciclos, siendo ésta más importante para POAN que para PANI, y para un dado polímero, cuando el electrolito es H_2SO_4.

(4) La respuesta *V/E* es dependiente tanto del anión del electrolito presente en el ácido en que se realiza la experiencia, como del anión que estuvo en contacto con el *film* antes de la reducción; y también del tipo de polímero (PANI o POAN). Cuando el *film* es ciclado en H_2SO_4 1 M habiendo sido ciclado previamente en $HClO_4$ o HCl 1 M, el volumen presenta un incremento neto durante varios ciclos, hecho que es muy notable para POAN; también es importante en el caso de HCl. Además, las variaciones de volumen observadas para HSO_4^- y Cl^- son más importantes en POAN que en PANI.

(5) La espectroscopía infrarroja muestra que los aniones son completamente intercambiados durante la reducción completa del polímero, y que, de los

aniones estudiados aquí, Cl^- y HSO_4^- presentan interacciones relativamente importantes con el polímero, mientras que el ClO_4^- parece interactuar poco o nada.

(6) La respuesta electroquímica (curvas voltamétricas) no muestra una dependencia tan apreciable del anión previo como la respuesta *V/E*. La respuesta *j/E* sólo muestra una diferencia entre el primer ciclo y los siguientes (efecto de primer ciclo, ver [1] y las referenciadas allí mencionadas).

(7) La modificación de las condiciones de síntesis afecta a la respuesta *V/E*, observándose una disminución de la magnitud de los cambios de volumen al aumentar el potencial del límite anódico; o sea, al realizar la electropolimerización en condiciones más enérgicas. Estudios por espectrometría de masa UV-MALDI-TOF y Pirólisis-CG-EM indican que en tales condiciones aumenta el entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas.

Los estudios que se presentan en este trabajo de Tesis acerca de los cambios de volumen observados durante la conmutación redox son de dificultosa comparación con los trabajos de otros investigadores. La mayoría de los estudios que se encuentran en literatura se centraron en mediciones de elongación bajo una tensión (colgar una masa o aplicar una fuerza), y usando *films* o fibras mecánicamente estirados, mientras que en este trabajo de Tesis las determinaciones de cambio de volumen fueron realizadas sin ningún tipo de tensión.

Desilvestro *et al.* [2] realizaron medidas gravimétricas *in situ* utilizando un electrodo de Pt de gran área por su forma de grilla, colgado de una balanza digital en soluciones de HCl, $HClO_4$ y H_2SO_4 y determinaron los volúmenes en forma indirecta utilizando soluciones de electrolito de diferentes densidades. En dicho estudio han encontrado un incremento del volumen durante la oxidación en el rango del 6% en H_2SO_4 y cercano al 14 % en HCl, y asignaron el cambio de masa total (en fuertes medios ácidos, con un valor de la función de Hammet

< -1) a la expulsión de H^+ combinado con la entrada de agua. Cabe destacar que el cambio de volumen no se encuentra relacionado con el balance de iones. Los valores de los cambios de volumen observados en estos estudios son del mismo orden de magnitud que los presentados en esta Tesis, aunque son mayores para HCl y $HClO_4$. Sin embargo, estos trabajos están enfocados en los cambios de masa y los cambios de volumen no son discutidos.

Herord y Schlenoff [3] estudiaron la elongación de *films* de PANI mecánicamente estirados y no estirados, soportados verticalmente y sujetados elásticamente por la parte inferior en una solución de medio ácido. En el trabajo, se describe un comportamiento anisotrópico para los *films* estirados e isotrópico para los no estirados. Para este último, se informa una elongación total cercana al 2% entre los estados reducidos y oxidados en un medio de H_2SO_4. También se observa una evolución hacia una mayor elongación con el ciclado potenciostático consecutivo, situación que se encuentra en concordancia con los resultados presentados en esta Tesis.

Kaneto y colaboradores [4-7] han empleado *films* bajo tensión mecánica, colgando una masa en la parte inferior de un *film* orientado verticalmente. La mayoría de estos trabajos utilizan *films* estirados que muestran comportamiento anisotrópico, pero para *films* no estirados en HCl 1 M [4] encontraron una evolución de elongación a través del ciclado, con una elongación total del orden del 3-4 %, que se encuentra en concordancia con los resultados presentados aquí.

Más recientemente, Smela *et al.* ([8] y referencias allí) estudiaron fibras y *films* de PANI, en ambos casos estirados, a través de medidas de fuerza o estiramiento. Allí, se informa una elongación lineal del mismo orden que la presentada en este trabajo de Tesis (~ 2 %). Sin embargo, el rango de potencial que han utilizado incluye el estado pernigranilina, que como es sabido, se degrada en medio acuoso, por lo que los autores observaron quebraduras en el *film*. No informaron efectos del anión sobre los cambios dimensionales.

Como ya se discutió en los Capítulos III y IV, la evolución electroquimio-mecánica de los *films* de polímeros de arilaminas estudiados puede

interpretarse en términos de dos etapas para la transformación LE-EM (reacciones VIII.1 y VIII.2):

$$[\text{-B-NH}_2^{+}\text{-B-NH}_2^{+}\text{-B-NH}_2^{+}\text{-B-NH}_2^{+}]_n \rightleftharpoons [\text{-B-NH}_2^{+}\text{-B-NH}_2^{+}\text{-B-NH}^{\bullet+}\text{-B-NH}_2^{+}]_n + n\text{e}^- + n\text{H}^+ \quad \textbf{(VIII.1)}$$

$$[\text{-B-NH}_2^{+}\text{-B-NH}_2^{+}\text{-B-NH}^{\bullet+}\text{-B-NH}_2^{+}]_n \rightleftharpoons [\text{-B-NH}_2^{+}\text{-B-NH}_2^{+}\text{-B-NH}^{+}\text{=Q=NH}^{+}]_n + n\text{e}^- + n\text{H}^+ \quad \textbf{(VIII.2)}$$

Aquí, B-NH$^{\cdot+}$-B representa el estado intermedio catión-radical o protoesmeraldina (PE), que ha sido considerado como un estado transitorio. Sin embargo, en recientes estudios [9] ha sido tratado como una especie relativamente estable. Como se discutió en el Capítulo VII, la existencia estable del estado PE fue necesaria para interpretar con éxito la respuesta de cambios de volumen en experiencias de cuasi-equilibrio. Este hecho es consistente con el trabajo de Glarum y Marshall [10], quienes encontraron un incremento de la señal de ESR a potenciales compatibles con el estado PE. También, en recientes medidas de EPR estacionaras (con muestras contenidas en tubos preparados en atmósfera de Ar y en condiciones de vacío) por Petr *et al.* [9], fue observada una alta respuesta de EPR para PANI cuando el 25 % de los anillos aromáticos estaban oxidados; es decir, cuando la reacción de oxidación entre LE y EM ha avanzado en un 50 %. La respuesta en esta situación es mayor que las señales que se producen para los estado LE y EM. Por ello, el estado intermedio protoesmeraldina puede ser considerado como estable, por lo menos en la escala de tiempo de los experimentos reportados por Petr *et al.* y aquí.

Como se discutió en el Capítulo IV, el comportamiento observado se explica en base a los siguientes procesos que tienen lugar durante estas reacciones:

1) Durante la primera parte del barrido anódico la reacción VIII.1 es el principal proceso, que no causa cambios significativos en la conformación de las cadenas poliméricas; es decir, los ángulos de enlace de los átomos de nitrógeno no varían significativamente. En esta primera parte, mientras los protones son expulsados, los aniones y las moléculas de agua ingresan al

film produciendo un resultado neto de expulsión de protones y observándose cambios de volumen relativamente pequeños.

2) En la siguiente etapa se produce la reacción VIII.2 que origina cambios en los ángulos de enlace provocando estructuras conformacionales más rígidas en las cadenas poliméricas. También en esta etapa, se produce egreso de protones e ingreso de aniones y agua. Pero la cantidad de agua que entra al *film* es considerablemente mayor en esta etapa que en la anterior (ver [11] y Capítulo III), produciéndose un importante cambio de volumen que es atribuido a los cambios conformacionales del polímero. La gran cantidad de agua que ingresa al *film* sería entonces una consecuencia de la expansión y no una causa de la misma, debido a que la cantidad de agua que ingresa es mayor que la explicable por hidratación de los aniones.

Comparando experimentos voltamétricos (Capítulo III) con potensiostáticos (Capítulo VII) se observan evidencias de esta división en dos etapas, aunque diferentemente, lo que indica un efecto cinético.

La dependencia con el anión del electrolito es importante, y se manifiesta particularmente en las experiencias de intercambio con POAN presentadas en el Capítulo IV. Como se mencionó allí y en el Capítulo I, el comportamiento electroquimiomecánico de polímeros conductores (principalmente polipirrol y similares) ha sido principalmente atribuido al ingreso de aniones durante la oxidación, como la causa del aumento de volumen observado en los *films* [4, 8, 12, 13]. El modelo elástico difusivo de Madden *et al.* [13] considera el tamaño de los iones y su transporte como la causa determinante de los cambios de volumen. Otros autores [14-16] coinciden con esta interpretación. En estos términos, la evolución observada en el Capítulo IV a medida que el polímero es ciclado en el nuevo electrolito podría interpretarse como debida a un lento intercambio de aniones, que requiere varios ciclos de potencial para completarse. Sin embargo, los resultados de IR (Capítulo V) demuestran que los aniones (únicamente se estudió el intercambio ClO_4^-/ HSO_4^- dado que el Cl^- es inactivo al IR) son intercambiados completamente antes que el barrido de potencial comience, de modo que el lento intercambio no puede ser la causa.

Por otra parte, los aniones estudiados aquí tienen tamaño similar (Cl^-, 0,168 nm HSO_4^- 0,221 nm y ClO_4^- 0,225 nm [17]), y las diferencias no se correlacionan con el comportamiento observado. Por ello, atribuimos la evolución observada a lentos cambios conformacionales del *film* polimérico, relacionado a las interacciones anión/polímero. Como se describió en el Capítulo V, las medidas de IR indican la existencia de una relativamente fuerte interacción entre el polímero y los iones Cl^- y HSO_4^-, y una débil o nula interacción para el caso de ClO_4^-. Las interacciones fuertes con los aniones (Cl^- y HSO_4^-) deben alterar la conformación de las cadenas poliméricas con un proceso relativamente lento de relajación de la conformación macroscópica, siendo necesarios varios ciclos de oxidación/reducción en los que el *film* pasa por sucesivos estados bencénico-quinónicos (relajado-estirado). Por otro lado, las interacciones débiles con ClO_4^- serían neutras respecto a las conformaciones del polímero. Por lo tanto, la lenta evolución observada no sería debida a una memoria del anterior anión sino a una lenta adaptación conformacional al nuevo anión. Cuando este nuevo anión es Cl^- o HSO_4^-, presenta fuertes interacciones con el polímero. La naturaleza de estas interacciones es muy difícil de establecer por el momento. Una posibilidad sugerida por Nekrasov *et al.* [18, 19] es la formación de complejos de transferencia de carga entre el anión y el polímero. En el caso del HSO_4^-, claramente también existe la posibilidad de formación de puentes hidrógeno con los grupos amino/imino del polímero (y eventualmente con los grupos metoxilo en POAN). Para el Cl^-, un estudio reciente [20] sugeriría alguna interacción con los átomos de hidrógeno del grupo amino cargado con transferencia parcial de carga.

La discusión anterior es también consistente con el análisis teórico de las experiencias en condiciones de cuasi-equilibrio (Capítulo VII). Es importante además destacar, comparando estos experimentos con las mediciones bajo voltametría cíclica, que la forma general es cualitativamente coincidente. En estas últimas condiciones, se observa en la mayoría de los casos histéresis, lo que debe atribuirse a una lenta cinética de los procesos electroquimiomecánicos. La forma general con dos etapas asociadas cada una con aproximadamente la mitad de la carga se mantiene, así como una

disminución de volumen para el estado PE en presencia de $HClO_4$. Los resultados del análisis teórico concuerdan con la interpretación de los cambios de volumen provocados principalmente por los cambios de conformación del polímero debido a la diferente geometría de los nitrógenos amínicos e imínicos. Asimismo, la dependencia de algunos parámetros de ajuste con el anión indica que el anión tiene influencia importante en el proceso, lo cual es coincidente con los resultados de la espectroscopía infrarroja, y a su vez implica la importancia de incorporar la interacción anión-polímero en el modelo. Al presente, la naturaleza de estas interacciones, y la influencia del medio en las mismas, no es conocida y por lo tanto es necesario resolver este problema antes de poder avanzar más en el modelo planteado aquí.

Finalmente, la observación experimental de que a mayor entrecruzamiento se observa menor cambio de volumen, también es consistente con la interpretación dada aquí en términos de los cambios conformacionales. Debe observarse que, dada la considerable cantidad de electrolito presente en las películas de polímero estudiadas, no parece plausible que el entrecruzamiento impida el ingreso de aniones, lo cual sería la explicación en términos de la teoría aceptada para polipirrol y similares.

VIII.2. Conclusiones

Las siguientes conclusiones se obtienen a partir de los resultados presentados en este trabajo de Tesis:

1. Cuando *films* gruesos de polímeros de arilaminas, como polianilina o poli(o-anisidina), son sometidos (sin pretratamiento mecánico) a procesos de óxido - reducción entre los estados LE y EM (conmutación redox), en medio fuertemente ácido, presentan cambios de volumen, denominados *electroquimiomecánicos*, que son isotrópicos y dependientes del polímero y del electrolito. El volumen del estado oxidado (esmeraldina) es en general mayor que el del estado reducido (leucoesmeraldina).

2. El comportamiento electroquímico y electroquimiomecánico de la primera cupla redox de poliarilaminas en medio ácido puede ser satisfactoriamente

descripta considerando dos etapas de oxidación (desde LE a PE y desde PE a EM, respectivamente), donde la segunda etapa presenta una distribución de potenciales formales cuasi-Gaussiana.

3. La forma intermedia PE (catión-radical) puede ser considerada una forma estable.

4. Cuando los *films* son inmersos en un nuevo ácido luego de ser estabilizados en otro ácido distinto, los cambios electroquimiomecánicos muestran una dependencia del anión previo durante varios ciclos de potencial.

5. Los aniones HSO_4^- y Cl^- muestran un comportamiento diferente respecto a ClO_4^-, consistente con interacciones anión-polímero, fuertes para los primeros y débiles para el último de ellos.

6. Al cambiar el electrolito los aniones se intercambian activamente aún en condiciones potenciostáticas.

7. El comportamiento volumen-potencial es consistente con un modelo estadístico basado en la libre rotación en las cadenas del *film* polimérico. El modelo predice que la principal contribución a los cambios de volumen en medio ácido fuerte son los cambios conformacionales debidos a las variaciones de los ángulos de enlaces durante el desarrollo de estructuras quinónicas.

8. La electrosíntesis del polímero en condiciones más enérgicas conduce a un polímero más entrecruzado, que presenta una menor respuesta electroquimio-mecánica.

VIII.3. Bibliografía

1. M. J. Rodriguez Presa; D. Posadas; M. I. Florit, *J. Electroanal. Chem.*, **2000** 482, 117-124.

2. J. Desilvestro; W. Scheifele; O. Haas, *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, 139, 2727-2736.

3. T. E. Herod; J. B. Schenloff, *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 951-956.

4. W. Takashima, M. Fukui, M. Kaneko and K. Kaneto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1995**, 34, 3786-3789.

5. W. Takashima; M. Nakashima; S. S. Pandey; K. Kaneto*, Electrochim. Acta*, **2004**, 49, 4239-4244.

6. K. Kaneto; M. Kaneko; Y. Min; A. Mac Diarmid*, Synth. Metals*, **1995**, 71, 2211-2212.

7. M. Kaneko; K. Kaneto, *Synth. Metals*, **1999**, 102, 1350-1353.

8. E. Smela; W. Lu; B. R. Mattes, *Synth. Metals*, **2005**, 151, 25-42.

9. A. Petr; A. Neudeck; L. Dunsch, *Chem. Phys. Lett.*, **2005,** 401, 130-134.

10. S. H. Glarum; J. H. Marshall, *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, 134, 2160-2165.

11. A. R. Hillman; M. A. Mohamoud, *Electrochim. Acta*, **2006**, 51, 6018-6024.

12. E. W. H. Jager; E. Smela; O. Inganäs, *Science*, **2000**, 290, 1540-1545.

13. P. G. A. Madden; J. D. W. Madden; P. A. Anquetil; N. A. Vandesteeg; I. W. Hunter, *IEEE J. Oceanic Eng.*, **2004**, 29, 696-705.

14. M. Kaneko; K. Kaneto, *Synth. Metals*, **1999**, 102, 1350-1353.

15. J. K. Avlyanov; Y . Min; A. G. MacDiarmid; A. J. Epstein, *Synth. Metals*, **1995**, 72, 65-72.

16. H. N. Dinh; V. I. Birss, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 443, 63-71.

17. M. Lapkowski; E. Vieil, *Synth. Metals*, **2000**, 109, 199-201.

18. A. A. Nekrasov; V. F. Ivanov; A. V. Vannikov, *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, 482, 11-17.

19. A. A. Nekrasov; V. F. Ivanov; A. V. Vannikov, *Electrochim. Acta*, **2001**, 46, 4051-4056.

20. A. Varela-Álvarez; J. A. Sordo; G. E. Scuseira, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 11318-11327.

APENDICE

CALCULO DE r^2 PARA CADENAS POLIMERICAS

APENDICE: Cálculo de r^2 para cadenas poliméricas

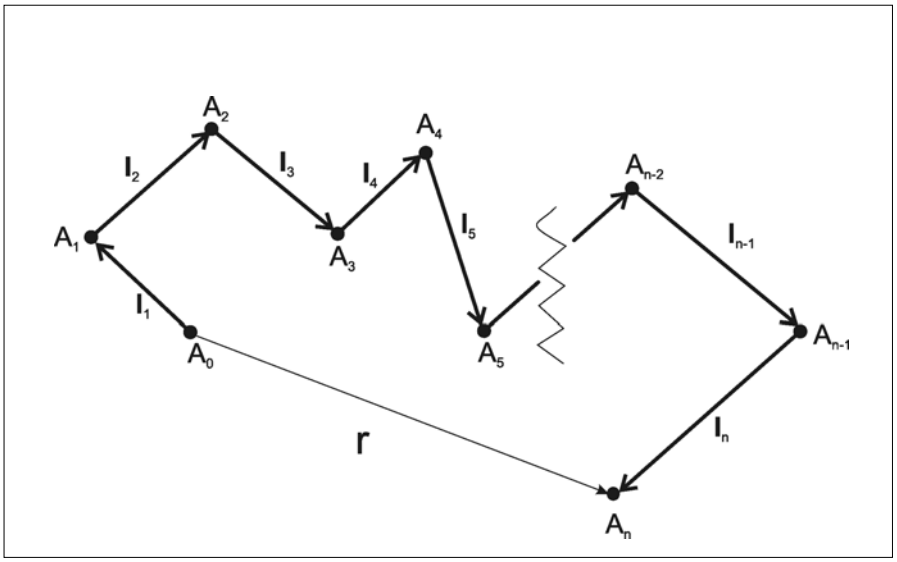


Figura A.1: Representación de una cadena polimérica o de átomos

La Figura A.1 es una representación esquemática de una posible configuración de una cadena de átomos o monómeros de una cadena polimérica. Una configuración específica de la cadena está determinada por la designación de cada uno de los vectores de las uniones del esqueleto de la cadena, $\mathbf{l}_i$. La posición relativa de cada uno de los átomos o monómeros está definido por el conjunto $\mathbf{l}_i$.

La información que contiene el conjunto total de vectores $\mathbf{l}_i$ es excesiva. Por ello, es necesaria una medida más concisa de la configuración, una que puede ser de utilidad es el vector **r,** el cual conecta los finales de la cadena.

$$\mathbf{r} = \sum_{i=1}^{n} \mathbf{l}_i \qquad \textbf{(A.1)}$$

La magnitud que tiene realmente interés es el escalar r de **r.** El valor de r^2 es determinado por el producto escalar de **r** consigo mismo.

$$r^2 = \mathbf{r} \cdot \mathbf{r} = \sum_{i,j} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \qquad \textbf{(A.2)}$$

Las sumas sobre i y j son desde 1 hasta n. La expresión A.2 puede ser escrita alternativamente como se muestra a continuación:

$$r^2 = \sum_i l_i^2 + 2 \sum_{0<i<j\leq n} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \qquad \textbf{(A.3)}$$

donde los términos diagonales se encuentran en la primera sumatoria; el resto de los términos son la suma sobre cada par *ij*, la redundancia presente debido a la equivalencia de $\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j$ y $\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j$ es eliminada por la consideración $i < j$.

La longitud del escalar r_{ij} del vector que conecta los átomos *i* y *j* puede ser definidos similarmente. Por ello,

$$r_{ij}^2 = \sum_{i'=i+1}^{j} l_{i'}^2 + 2 \sum_{i<i'<j'<j} \mathbf{l}_{i'} \cdot \mathbf{l}_{j'} \qquad \textbf{(A.4)}$$

Si se estudian cadenas que están compuestas por un gran número de átomos o monómeros, es decir, n es muy grande, el número de configuraciones que puede tener la cadena también es muy grande. Por ello, es necesario adoptar un punto de vista estadístico para poder resolverlo. Por lo tanto, la deducción de apropiados valores medios a partir del total de configuraciones para un conjunto de cadenas poliméricas es la manera de resolver este tipo de problemas.

A partir de la ecuación A.3 se puede determinar el valor medio de la distribución inicio-final de la cadena, $\overline{r^2}$, como a continuación:

$$\overline{r^2} = \sum_i \overline{l_i^2} + 2 \sum_{0<i<j\leq n} \overline{\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j} \qquad \textbf{(A.5)}$$

Si l^2 es definido como el promedio al cuadrado de la longitud de unión para una dada configuración de la cadena, luego $\sum_i l^2 = nl^2$ para esta configuración y

$$\overline{r^2} = n\,\overline{l^2} + 2 \sum_{0<i<j\leq n} \overline{\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j} \qquad \textbf{(A.6)}$$

Si utiliza la aproximación que las longitudes de las uniones son fijas y constantes. La ecuación A.6 da como resultado:

$$\overline{r^2} = nl^2 + 2 \sum_{0<i<j\leq n} \overline{\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j} \qquad \textbf{(A.7)}$$

Cadenas de libre rotación

Para el caso de cadenas con libre rotación las longitudes de unión y los ángulos entre enlaces contiguos usualmente se encuentran restringidos a rangos muy limitados. Las amplitudes de oscilaciones térmicas a temperatura ambiente son del orden del 3 % para la longitud de enlace. Los ángulos de unión son usualmente sujetos a fluctuaciones de ± 3º a 5º a temperatura ambiente. Entre las distintas configuraciones de cadenas libres, las fluctuaciones ocurren simétricamente alrededor de los valores medios de estos parámetros; por ello, los efectos de aquellos con signo opuesto tienden a cancelarse uno con otros.

En la Figura A.2 se representa una cadena de *n-alcano* en su forma *trans* que se utiliza a modo de ejemplo para introducir la notación para expresar los ángulos de enlace y de rotación del enlace.

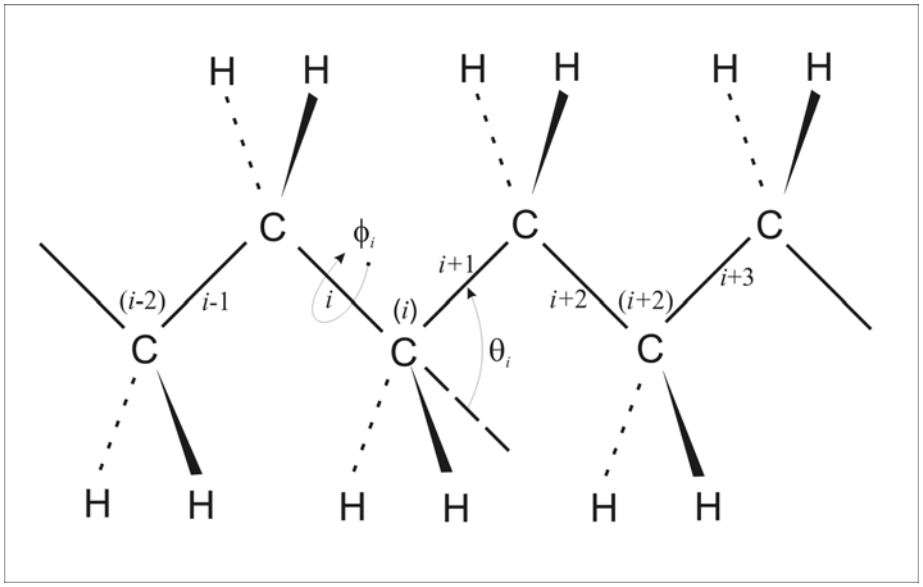


Figura A.2: Representación de una cadena de *n-alcano*

En la representación se define al ángulo θ_i como el suplementario del ángulo de enlace en la cadena del átomo i. El ángulo de rotación del enlace ϕ_i mide el ángulo diedro entre los dos planos definidos por el par de enlaces i-1, i

y i, i+1, respectivamente. En la configuración presentada en la Figura A.2 los ángulos de rotación ϕ_i= 0 para todo i.

Para la mayoría de los propósitos es permisible describir a cada longitud de enlace l_i y cada ángulo de enlace (θ_i) por sus valores medios, como si estuvieran fijos. La variable que diferencia las distintas configuraciones es el ángulo de rotación del enlace ϕ_i.

Determinación de r^2

El modelo hipotético considera a la cadena compuesta por n enlaces de longitud fijos que están conectados con ángulos de enlaces también fijos, los cuales poseen una longitud l_i y un ángulo suplementario θ_i, respectivamente. Por simplificación, se toma que todos los l_i y los θ_i son iguales para todo i. La condición de libre rotación implica que la energía de cada configuración {ϕ} de la molécula es igual que para todas las demás configuraciones, y por lo tanto cada configuración posee el mismo peso en un *ensemble* de estos sistemas.

La proyección del enlace i+1 sobre i es $l \cdot cos\theta$. Por lo tanto:

$$\overline{\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_{j+k}} = l^2 \alpha^k$$

donde α=$cos\theta$. Reemplazando en la ecuación A.7

$$\overline{r^2} = nl^2 + 2l^2 \sum_{i<j} \alpha^{j-i} \qquad \textbf{(A.8)}$$

donde, igual que antes, el rango sobre la doble suma es $0 < i < j \leq n$. La combinación de los términos que tienen el mismo valor de (j- i) conduce a,

$$\begin{aligned} \overline{r^2}/nl^2 &= 1 + (2/n)\sum_{k=1}^{n-1}(n-k)\alpha^k \\ &= 1 + 2\sum_{k=1}^{n-1}\alpha^k - (2/n)\sum_{k=1}^{n-1}k\alpha^k \end{aligned} \qquad \textbf{(A.9)}$$

La evaluación de las dos sumas con lleva a,

$$\overline{r^2}/nl^2 = (1+\alpha)/(1-\alpha) - (2\alpha/n)(1-\alpha^n)/(1-\alpha)^2 \qquad \textbf{(A.10)}$$

En el límite de valores grandes de n, la ecuación A.10 se reduce a

$$\overline{r^2}/nl^2 = (1+\cos\theta)/(1-\cos\theta) \qquad \textbf{(A.11)}$$

Por lo tanto, la Ecuación A.11 es la expresión a partir de la cual se puede calcular $\overline{r^2}$ para una cadena polimérica donde todos θ_i de la cadena son iguales y *n* es grande.