



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Estudios de transporte y transferencia de carga en películas poliméricas delgadas autoensambladas capa por capa

Tesis presentada para optar por el título de Doctora de la Universidad de
Buenos Aires en el área Química Inorgánica, Química Analítica y Química
Física

Lic. Liliana Carolina Maldonado

Director de Tesis: Dr. Mario Tagliazucchi

Director Adjunto: Dr. Santiago Herrera

Consejero de Estudios: Pablo Alborés

Lugar de Trabajo: Instituto de Química Física de los Materiales, Medio
Ambiente y Energía, INQUIMAE

Buenos Aires, 20 de noviembre de 2024.

A mi madre Marina

AGRADECIMIENTOS

Ha llegado la culminación de una etapa importante, especial y a la vez nostálgica para mí. Es por ello que es de gran importancia agradecer a las personas e instituciones que me acompañaron en este proyecto, me gustaría decir que esta tesis tuvo hechos importantes.

En primer lugar una migración que si bien fue una decisión que tomé por mi cuenta, estuvo marcada por hechos inolvidables, hay que ser valiente para salir con un objetivo en mente con una maleta/valija llena de sueños y con un corazón roto pero eso si la fé intacta de tener una nueva oportunidad en un país maravilloso con nuevos proyectos por delante.

Esta tesis la dedico a mi madre a quien le agradezco principalmente el apoyo en mi decisión y quien no dudó en ningún momento de alentarme en comenzar un doctorado en otro país y porque no, iniciar una vida de nuevo y renacer. Gracias por el amor, el coraje, y el optimismo.

Gracias a Dios y si porque me acompañó en todo momento, aun cuando no pude despedir físicamente a mis abuelas en su partida les agradezco el desearme lo mejor y cuidarme, a Chony y Flor.

A mis familiares que se encuentran lejos pero no ausentes, en especial a mis padres, a mi tío Mario José, mis tías, hermanos, primos, sobrinos, gracias por motivarme y darme fuerza y optimismo.

Agradezco de manera muy sincera a la República Argentina y su gente en especial a Hernan Bruzzi y flia, quienes me recibieron en su hogar con mucho cariño mientras comenzaba a conocer la ciudad.

Agradezco de manera muy especial a Mario, quien ha sido mi guía en este proyecto a quién admiro no solamente por ser un genio y excelente profesional sino por ser un gran ser humano, él te explica de manera sencilla temas muy complejos. Gracias por la oportunidad y por la confianza.

A Santi quién me ha acompañado y enseñado con toda la paciencia y buena onda, siempre buscando las explicaciones a los experimentos y analizando conmigo con la mejor disposición para trabajar, además se convirtió en un gran amigo (Sos lo más).

A Ernesto quién me recibió en su laboratorio de electroquímica molecular y me integró a su grupo de trabajo con quienes compartí estos años quienes me enseñaron, acompañaron y motivaron a ser mejor, de Ernesto admiro su capacidad inagotable de ideas y la fuente impresionante de energía.

A mis compañeros de labo con quienes formé un vínculo muy lindo, con quienes charlaba tomando un mate de experimentos, ideas y de la vida misma, nuevas formas de ver las cosas que te abren la cabeza y te permite construir y deconstruir porque eso tiene el argentino cuestiona, charla, debate y te integra en su núcleo.

De manera muy especial agradezco a Daniel y Valeria y por supuesto a Fede y Santi con quienes conecté desde el primer instante y parecía que los conocía de toda la vida, también a Gerva y Fer quienes fueron los primeros que me incluyeron en el grupo de Materia blanda (Los simuladores jaja) quienes me hicieron sentir en casa.

Un poco más tarde vi crecer el grupo del labo y compartimos no solo seminarios, reuniones, experimentos sino espacios para celebrar también, gracias a todos por sus enseñanzas, consejos, meriendas y juntadas con ellos Daniela, Jimena, Marcos, Caro, Leo C, Abi, Maxi, Pablo, Gerva, Fer, Yami, Leo, Gabi (con espíritu caribeño), Mati, Tomy, Fran, Lucy, Celes, Estefi, Lucila.

A la persona que nos salva la vida con los equipos y es una gran persona, Leo Cantoni.

Agradezco a la Universidad de Buenos Aires por darme la oportunidad de formarme en sus aulas y laboratorios con educación pública, gratuita y de calidad, gracias a los profesores que me enseñaron en la cursada y aprender de ellos quienes dejaron una huella en mí, especialmente a la profesora Norma, Juan, Graciela, Pablo.

A la profesora Graciela Moltrasio quien me permitió trabajar y enseñar con ella en sus aulas de clase y laboratorio.

Al INQUIMAE y su personal administrativo en especial a Ale, Natalia, Andrea, Karina quienes siempre estuvieron al tanto para ayudar en los trámites e información.

A mis compañeros y amigos de INQUIMAE quienes con los viernes de torta y el fulbito hicieron cada semana más agradable, porque es un largo camino que si se recorre con amigos es mucho mejor (Son un gran grupo). A mis compañeros de cursada con quienes sufrimos jaja y aprendimos, donde nuestro lema era una lloradita y a seguir, gracias por esas horas de estudio y experimentos por la disposición de ayudar, escuchar y motivar Nati, Alex, Lore, Astrid, Hugo, Guille, Ivette, Fede

A mis paisanos y colegas con quienes compartimos fechas especiales como navidades, cumpleaños, bodas, grados, defensas, mudanzas y quienes me han apoyado incondicionalmente en familia. En especial a Oscar y Samu, Chente, Karen, yeral, Astrid, Carlos, Alicia, Dari, Luis Miguel, Betzabeth, Lucia, Carlitos. Gracias totales!

A mis amigos de siempre Yeli, Carmen, Lili, Raquel, Alejandra P, Alejandra U, Genesys, Dioni, Yokoy, Ana, Mila, Camilo, Marcel, Moni, Andre, Damián gracias por estar y por apoyarme en mis proyectos.

A Leandro quién se ha convertido en mi compañero de camino y amo con todo mi corazón, quién me acompaña en los días soleados y grises y siempre me impulsa a ser mejor persona.

Sin duda alguna fue una gran experiencia a nivel personal y profesional y con una pandemia en medio, el sentido de vincularnos con otros, enseñar y transmitir ideas cambió.

Por último pero no menos importante, doy gracias a mi país Venezuela quién me formó en sus aulas y me permitió llegar hasta acá, por hacerme una persona resiliente, optimista, trabajadora y con espíritu libre. Deseo que podamos verte libre y próspera y que nuestra migración fuera de casa tenga un propósito para renacer.

Me despido con esta frase de Cervantes, "Confía en el tiempo, que suele dar dulces salidas a muchas amargas dificultades"

Gracias, Lili.

Resumen

Las películas poliméricas delgadas son materiales de importancia en aplicaciones de energía, por ejemplo en el desarrollo de electrolitos poliméricos para baterías de litio. Su síntesis busca obtener materiales con propiedades electroquímicas deseadas, alta conductividad iónica y estabilidad térmica. La caracterización de estas películas se realiza mediante técnicas como la espectroscopía infrarroja (IR) y la microscopía de fuerza atómica (AFM), que proporcionan información detallada sobre la estructura molecular y las propiedades físicas del material. En el contexto de su uso en baterías de litio, estas películas poliméricas delgadas ofrecen ventajas significativas, incluyendo una mayor seguridad y flexibilidad en el diseño de baterías, además de mejorar la eficiencia y vida útil de los dispositivos. En esta Tesis se sintetizaron películas poliméricas delgadas mediante el método de autoensamblado capa por capa y sus propiedades de transporte se estudiaron mediante espectroscopía de impedancia empleando el método EGaIn.

Se observó la formación de los complejos interpoliméricos (IPCs) entre poli(ácidos sulfónicos) y poli(óxido de etileno) (PEO), por primera vez. Estos complejos se precipitaron a partir de soluciones acuosas y se depositaron en superficies mediante el método capa por capa. Lo interesante de este estudio fue la formación inesperada de estos complejos interpoliméricos y el estudio de la fuerza de interacción mediante enlace de hidrógeno. Se ha reportado que los ácidos polisulfónicos tienden a disociarse completamente en agua, por lo tanto, su interacción con PEO mediante enlace de hidrógeno no sería favorable. Sin embargo, la evidencia experimental respalda la formación de estos ensamblados a pH ácidos y se observó que ocurre la interacción entre PSSA/PEO (PSSA: ácido poliestierensulfónico) estabilizada por la interacción de enlace de hidrógeno $\text{SO}_3\text{H}/\text{eter}$. Para Nafion/PEO se observó la formación del complejo, sin embargo, en el sistema PVSA/PEO (PVSA: ácido polivinilsulfónico) no se formaron los complejos, posiblemente debido a que las interacciones hidrofóbicas no favorecen la interacción y por lo tanto, no ocurre la formación del complejo polimérico de PVSA/PEO. Por último, se comparó la fuerza de interacción entre PEO y ácidos polisulfónicos con la fuerza de interacción entre PEO y ácidos policarboxílicos, encontrándose que la fuerza de interacción mediante enlace de hidrógeno en el caso de los polisulfónicos resultó ser mayor. Este hallazgo permitió explicar el porqué de la formación de estos complejos y abre una ventana de posibilidades en el estudio y formación de estos complejos.

La espectroscopía de impedancia (EI) se basa en el uso de una corriente alterna para obtener información sobre las propiedades dieléctricas y procesos de transporte de un material. En nuestro laboratorio, diseñamos un set up experimental para medir conductividad a través de películas autoensambladas de PAH/PAA y PSSA/PEO. La medición por EI a través del método EGaIn requiere la generación de un microcontacto de metal líquido, EGaIn (eutéctico de Ga e In). Este método resultó ser novedoso en cuanto a la medición ya que el EGaIn se emplea como electrodo sobre el film y se mantiene estable durante las mediciones (a diferencia de otros contactos basados en metal líquido como por ejemplo el mercurio). Por lo tanto, no es necesaria la evaporación de oro sobre la superficie tal y como se usa en mediciones convencionales de impedancia del tipo sándwich. Además, permitió estudiar el transporte de carga en las películas delgadas en función del espesor y a humedad controlada. Los films de PAH/PAA hasta 2-3 bicapas mostraron tener un mecanismo de transferencia de carga vía tuneo electrónico, el cual no se vio afectado por la humedad. Sin embargo, cuando se incrementa el espesor desde 3-4 bicapas en adelante, el mecanismo de transferencia de carga pasa a ser de conducción iónica. A partir de los resultados de impedancia en función de la frecuencia para películas con espesores menores a 3 bicapas (efecto túnel) se obtuvo una constante de decaimiento de tuneo electrónico, β , mucho menor que el valor reportado en la literatura para películas autoensambladas de espesores de $\beta = 1 \text{ \AA}^{-1}$. Esto puede explicarse analizando las fluctuaciones del espesor del film, ya que las mayores contribuciones de corriente ocurren en las regiones de la junta donde el espesor es menor. Una de las conclusiones más importantes que puede extraerse de este análisis es que, para utilizar este tipo de sistemas como electrolito polimérico de estado sólido, será necesario asegurar que la película supere un espesor mínimo para evitar fugas de corriente vía efecto túnel.

Palabras clave: Mecanismo de transferencia electrónica, efecto túnel, películas poliméricas ultradelgadas, impedancia, conductividad en films, capa por capa.

Abstract

Charge transport and transfer studies in layer-by-layer self-assembled thin polymeric films

Thin polymeric films are relevant in energy applications, such as the development of polymer electrolytes for lithium batteries. Their synthesis aims to obtain materials with desired electrochemical properties, high ionic conductivity, and thermal stability. The characterization of these films is carried out using techniques such as infrared spectroscopy (IR) and atomic force microscopy (AFM), which provide detailed information about the molecular structure and physical properties of the material. In the context of their use in lithium batteries, these thin polymeric films offer significant advantages, including safety and flexibility in battery design, as well as improving the efficiency and lifespan of devices. In this Thesis, thin polymeric films were synthesized using the layer-by-layer self-assembly method, and their transport properties were studied using impedance spectroscopy employing the EGaIn method.

The formation of interpolymeric complexes (IPCs) between poly(sulfonic acids) and poly(ethylene oxide) (PEO) was observed for the first time. These complexes precipitated from aqueous solutions and were deposited on surfaces using the layer-by-layer method. The main novelty of this study was the unexpected formation of these interpolymeric complexes and the study of the interaction strength of the hydrogen bonding in them. It has been reported that poly(sulfonic acids) tend to completely dissociate in water. Thus, hydrogen bonding between PEO and poly(sulfonic acids) would not be favorable. However, experimental evidence supports the formation of these assemblies at acidic pH, and it was observed that the interaction between PSSA/PEO [PSSA: poly(styrene sulfonic acid)] actually occurs and it is stabilized by hydrogen bonding between SO_3H and ether. For Nafion/PEO the complex was also formed; however, in the PVSA/PEO [PVSA: poly(vinyl sulfonic acid)] system, complexes were not formed, possibly because hydrophobic interactions do not favor the interaction, and therefore, the formation of the PVSA/PEO polymer complex does not occur. Finally, the hydrogen bonding interactions for poly(sulfonic acids) were found to be stronger than for poly(carboxylic acids). This finding allowed explaining the formation of these complexes and opens up a window of possibilities in the study and formation of these complexes.

Impedance spectroscopy (IS) is based on the use of alternating current to obtain information about the dielectric properties and transport processes of a material. In our laboratory, we designed an experimental setup to measure conductivity of self-assembled PAH/PAA and PSSA/PEO films. IS measurement by the EGaIn method requires the generation of a microcontact of liquid metal, EGaIn (eutectic of Ga and In). This method proved to be novel in terms of measurement since EGaIn is used as an electrode on top of the film and remains stable during the measurements. Therefore, gold evaporation on the surface, as used in conventional sandwich-type impedance measurements, is not necessary. Additionally, EGaIn allowed studying charge transport in thin films as a function of thickness and in the presence of humidity. PAH/PAA films up to 2-3 bilayers were shown to have a charge transfer mechanism via electronic tunneling and were not affected by humidity. However, when the thickness increases beyond 3-4 bilayers, the charge transfer mechanism was ionic conduction. On the other hand, from the impedance results as a function of frequency (for films thinner than 3 bilayers), the obtained electronic tunneling decay constant, β , was much smaller than the values reported in the literature for self-assembled thiol monolayers ($\beta = 1 \text{ \AA}^{-1}$). This result can be explained by the thickness fluctuations of the film, as higher current contributions occur in the thinner junction regions. One of the most important conclusions that can be drawn from this analysis is that to use this type of system as a solid-state polymer electrolyte, it will be necessary to ensure that the film exceeds a minimum thickness to avoid current leaks via the tunneling effect.

Keywords: Electronic transfer mechanism, tunneling effect, ultrathin polymeric films, impedance, conductivity in films, layer by layer.

ÍNDICE

	Pag
Capítulo 1. Introducción y Objetivos	10
1.Objetivo general	10
1.1.Autoensamblado Molecular	10
1.2 Autoensamblado capa por capa de polielectrolitos	13
1.3 Formación de multicapas	14
1.4 Ventajas de uso de polielectrolitos	15
1.5 Autoensamblado capa por capa basado en enlace H	16
1.6 Electrolitos poliméricos para baterías de Litio	19
1.7 Baterías de ion litio	20
1.8 Electrolitos	21
1.9 Objetivos y lineamientos de la Tesis	22
1.10 Referencias bibliográficas	24
Capítulo 2. Materiales y Métodos	26
2. Métodos instrumentales	27
2.1 Caracterización de propiedades eléctricas	27
2.1.1 Instrumentación	27
2.1.1.1 Formación del contacto superior EGaIn	27
2.2 Contactos eléctricos y control de temperatura de la muestra	30
2.2.1 Control de temperatura en la muestra	31
2.2.1.1 Control de Humedad	31
2.2.1.2 Instrumentación	33
2.3 Determinación de Impedancia Eléctrica	35
2.3.1 Impedancia de una resistencia	36
2.3.2 Impedancia de un capacitor	37
2.3.2.1 Instrumentación	42
2.3.3.2 Elipsometría	43
2.3.3 Instrumentación	44
2.4 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier	45
2.5 Espectroscopía UV-visible	44
2.6 Microscopía de Fuerza atómica	45
2.6.1 Instrumentación	45
2.7 Materiales	46
2.7.1 Soluciones y reactivos	46
2.8 Preparación de los sustratos	47
2.8.1 Sustratos convencionales: descripción de los sustratos convencionales	48
2.9 Ensamblados de películas delgadas capa por capa	50
2.10 Referencias bibliográficas	52
Capítulo 3. Estudio de la formación de complejos interpoliméricos entre ácidos polisulfónicos y óxido de polietileno	53
3.1 Introducción	54
3.2 Resultados y discusión	56
3.2.1 Precipitación de IPCs desde solución	59
3.3 Medidas de espectroscopía Infrarroja	61
3.4 Discusión de las fuerzas de los enlaces de Hidrógeno en complejos de ácido sulfónico/éter y complejos de ácido carboxílicos/éter y su efecto en el equilibrio ácido/base	67

3.5 Efecto del agregado de sales	70
3.6 Conclusiones	72
3.7 Referencias bibliográficas	74
Capítulo 4. Tuneleo electrónico a través de multicapas de polielectrolitos	78
4. Introducción	79
4.1 Tuneleo electrónico	81
4.2 Resultados y discusión	82
4.3 Discusión del mecanismo de transferencia de carga a través de las junturas. Tuneleo electrónico vs conducción iónica	83
4.4 Análisis del valor de β para multicapas de polielectrolitos.	89
4.5 Caracterización del espesor de las multicapas	91
4.6 Modelo teórico para el tuneleo electrónico en películas de espesor	92
4.7 Conclusiones	95
4.8 Referencias bibliográficas	97
Capítulo 5. Estudio del efecto de la humedad en Estudio del efecto de la humedad en películas poliméricas ensambladas capa por capa de PAH-PAA y PSS-PEO.	
5. Introducción	101
5.1 Resultados experimentales	102
5.2 Efecto de la humedad relativa sobre la impedancia de las películas multicapas	108
5.3 Efecto del agregado de sal	112
5.4 Efecto del mecanismo de transferencia de carga para películas estabilizadas por enlace hidrógeno y comparación con las multicapas estabilizadas electrostáticamente	113
5.5 Conclusiones	116
Referencias Bibliográficas	118
Capítulo 6. Conclusiones generales	121
6.1 Autoensamblado de películas poliméricas	122
6.2 Espectroscopía de impedancia mediante el método EGaIn	124
6.3 Transporte en autoensamblado	126
6.4 Perspectivas a futuro	127
6.5 Referencias Bibliográficas	129

Capítulo 1

Introducción y Objetivos

1. Objetivo general:

El estudio de nuevos materiales para su uso en las baterías es un tema de gran interés. En este contexto, el diseño, síntesis y caracterización de electrolitos sólidos y el estudio de su desempeño y conductividad, principalmente de sales de Litio, representa un desafío para el desarrollo de nuevas tecnologías. Por otro lado, el diseño de dispositivos cada vez más pequeños y baterías flexibles requerirá de mejoras en los electrolitos sólidos y su performance.

El objetivo de esta tesis consiste en preparar películas poliméricas delgadas por el método capa por capa y evaluar sus propiedades de transporte, considerando potenciales aplicaciones en el ámbito de los electrolitos poliméricos sólidos.

En este sentido los objetivos planteados son:

1. Estudiar la formación de películas delgadas de complejos poliméricos preparados por el método de autoensamblado capa por capa y caracterizarlos mediante técnicas espectroscópicas.
2. Estudiar la conductividad de estas películas poliméricas caracterizándolas espectroscópicamente por impedancia mediante el método EGaIn, que es un método de medición no convencional.
3. Estudiar el efecto de la composición, espesor y humedad ambiente sobre las propiedades de transporte de carga de las películas autoensambladas con el objetivo de elucidar los mecanismos de conducción en las mismas.

1.1 Autoensamblado Molecular

El término de autoensamblado molecular se refiere al fenómeno de organización de las moléculas entre ellas, mediante interacciones no covalentes (ver Figuras 1 y 2), tales como:

Fuerzas intermoleculares del tipo Van der Waals (dispersivas): Son las fuerzas atractivas o repulsivas que se generan entre moléculas distintas, que surgen como resultado los dipolos temporales inducidos en átomos y moléculas.¹

Interacciones dipolo-dipolo: Son fuerzas atractivas entre moléculas polares, es decir, entre moléculas que poseen momento dipolar no nulo.¹

Interacciones de enlace hidrógeno: Son fuerzas de atracción entre moléculas polares que contienen un átomo de hidrógeno unido a otro átomo muy electronegativo, como F, O y N.¹

Efectos hidrofóbicos: Es la tendencia observada de las sustancias no polares a agregarse en soluciones acuosas y excluir las moléculas de agua. El término “hidrofóbico” (hidro: agua, fobos: miedo) se refiere a la repulsión efectiva de las sustancias no polares y las moléculas del agua, además las sustancias hidrofóbicas tienden a tener la menor área de contacto con moléculas polares.² Se puede definir también como las fuerzas que mantienen la cohesión entre los compuestos apolares inmersos en una solución o solvente polar. La causa de que se produzcan las interacciones hidrofóbicas se basa principalmente en la incapacidad de las

sustancias apolares de formar enlaces hidrógeno con las moléculas de agua en una solución. Éste tipo de interacciones se encuentran presentes en distintos sistemas biológicos, como por ejemplo la membranas y el plegamiento de las proteínas (ver Figura 2).³

En la Figura 1, se muestra un esquema comparativo entre las fuerzas intermoleculares e intramoleculares. Cuando se comparan moléculas con un mismo número de electrones podría hacerse la siguiente comparación en donde se considerarían las fuerzas intermoleculares se tiene que las fuerzas de dispersión son más débiles con respecto a las fuerzas dipolo-dipolo, seguidas de las fuerzas ión-dipolo que son consideradas moderadas y seguidas por las fuerzas de interacción del tipo enlace hidrógeno. Ahora bien, si comparamos con respecto a las fuerzas intramoleculares, es decir las fuerzas dentro de las moléculas tales como enlaces covalentes. Para explicar esta clasificación es necesario conocer cuáles son las especies que interaccionan en cada caso y cuál es el alcance de la interacción. La energía de interacción se encuentra directamente relacionada a la distancia de interacción entre las moléculas y al tipo de interacción, tal y como se muestra en la Tabla 1. De igual manera, en la Figura 1 se muestran algunos ejemplos de los distintos tipos de interacciones y algunas estructuras autoensambladas. Por ejemplo, para el caso de la membrana lipídica (i) los tipos de interacciones predominantes son del tipo hidrofóbicas, mientras que para el caso de la formación de la doble hélice de ADN (v) la unión entre las bases nitrogenadas ocurre mediante la interacción del tipo enlace de hidrógeno.

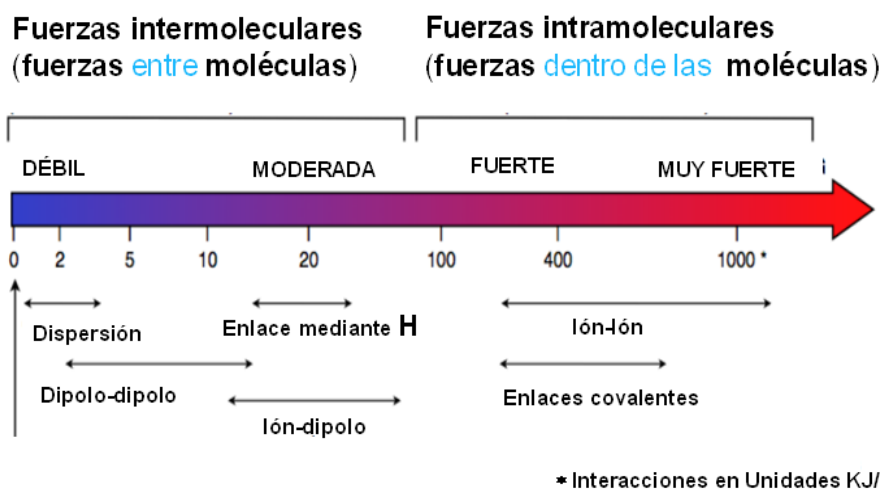


Figura 1. Comparación entre las fuerzas intermoleculares e intramoleculares.

Tipo de interacción	Esquema de la interacción	Escalado con r
Covalente, metálico		Complejo
Carga-carga		$\sim r^{-1}$
Carga-dipolo		$\sim r^{-2}$ $\sim r^{-4}$
Dipolo-dipolo		$\sim r^{-3}$ $\sim r^{-6}$
Carga-no-polar		$\sim r^{-4}$
Dipolo-no-polar		$\sim r^{-6}$ $\sim r^{-6}$
Dos moléculas no polares		$\sim r^{-6}$
Enlace de hidrógeno		complejo

Tabla 1. Clasificación de interacciones moleculares y escalado con la distancia entre moléculas. Imagen adaptada del libro *Intermolecular and Surface Forces* de Israelashvili.⁴

El concepto de autoensamblado debido a la competencia de interacciones electrostáticas, Van der Waals, enlace H, hidrofóbicas, etc, se encuentra presente en la naturaleza, especialmente en sistemas biológicos como enzimas, proteínas, virus, la formación de la doble hélice del ADN, entre otros. Además, se ha empleado como una herramienta valiosa para la modificación de superficies y el diseño de nuevos materiales que puedan ser empleados en la encapsulación y liberación de fármacos, así como en la fabricación de electrolitos poliméricos para ser usados en dispositivos de conversión y almacenamiento de energía (Figura 2).

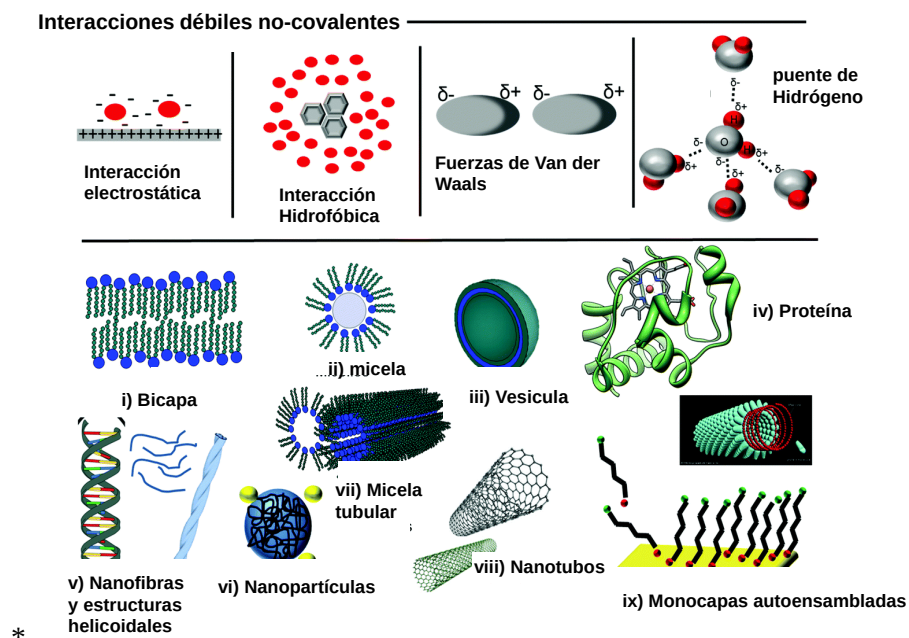


Figura 2. Panel superior: ejemplos de distintos tipos de interacciones intermoleculares. Panel inferior: Ejemplos de autoensamblado basados en distintos de interacciones: i) Membranas lipídicas mediadas por interacciones hidrofóbicas entre las colas alquílicas de los lípidos, ii) Formación de micelas, iii) Vesículas, iv) Proteínas, v) Nanofibras y estructuras helicoidales, vi) Nanopartículas, vii) Micela tubular, viii) Nanotubos, ix) Monocapas autoensambladas.

En la actualidad el concepto de autoensamblado molecular se está aplicando en diferentes áreas tales como medicina, farmacia, química, física y es muy ampliamente usado en la nanotecnología, ya que permite modificar superficies con la finalidad de introducir funcionalidad de estos sistemas. Es por ello que es necesario comprender los factores involucrados en la formación de macromoléculas mediante autoensamblado. Entre los grupos que se pueden introducir en una sistema autoensamblado se encuentran: grupos electrostáticamente cargados, grupos redox, péptidos, cromóforos, residuos policarbonados entre otros.⁵ La introducción de éstos grupos le provee interesantes funcionalidades a los compuestos como por ejemplo: hidrofobicidad, biocompatibilidad y propiedades catalíticas y/o magnéticas. Estas modificaciones químicas permiten ampliar la versatilidad de los materiales y sus posibles aplicaciones.

1.2 Autoensamblado capa-por-capas de polielectrolitos

El autoensamblado capa por capa (LbL, por sus siglas en inglés) es un método de modificación de superficies, el cual consiste en la deposición sucesiva con materiales blandos tales como: polímeros, coloides, biomoléculas u otras sustancias. La Figura 3 muestra un ejemplo de este proceso para el autoensamblado de dos polielectrolitos de carga opuesta (es decir, un polication y un polianión). Sobre un sustrato de vidrio o sílice se evapora térmicamente oro, se adsorbe una primera capa de polímero, generalmente desde una solución con un electrolito cargado, como por ejemplo poli(etilenimina) (PEI), y se van alternando las soluciones conteniendo polielectrolitos de carga opuesta para adsorber las capas poliméricas siguientes. Entre cada capa formada, la superficie se lava con agua

desionizada por triplicado con el objetivo de eliminar las cadenas de polielectrolito que se encuentren débilmente adsorbidas. Seguidamente, se seca la superficie con nitrógeno y se deposita la siguiente capa, repitiendo el procedimiento hasta obtener el espesor deseado. Para depositar la multicapa se deben tomar en cuenta diferentes factores tales como: la carga de la superficie y el fenómeno de sobrecompensación de carga cuando un polímero se adsorbe en una superficie dada y como afectan el lavado y secado durante el procedimiento.

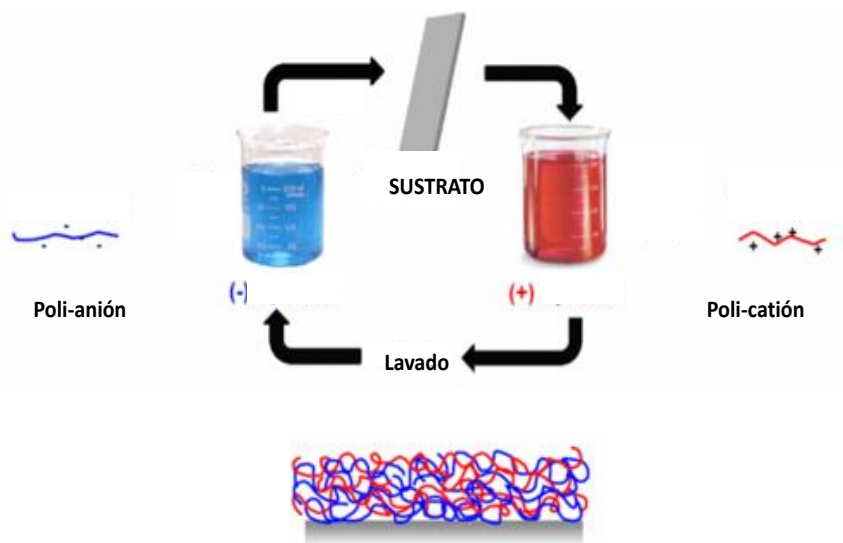


Figura 3. Esquema de formación de una película polimérica a través de la técnica de autoensamblado capa por capa utilizando polielectrolitos (polianión y policación) como bloques de construcción.

La carga del polielectrolito es suficiente para invertir la carga de la superficie y permite que la siguiente capa se adsorba, formando un complejo de polielectrolito. En este sentido, diversos trabajos describen la asociación entre cadenas opuestamente cargadas en solución y la formación de multicapas en superficie.⁶ Ellos hacen referencia a una serie de estudios experimentales de multicapas de polielectrolitos cargados negativa y positivamente, en donde la adición de una nueva capa conlleva un número de cargas que debe ser lo suficiente grande para neutralizar la carga de la capa anterior y permitir la inversión de la carga global de la capa. Para explicar como ocurre éste fenómeno es necesario describir que sucede en cada etapa de la formación de la multicapa.

1.3 Formación de multicapas:

La formación de las multicapas comienza con la primera capa del autoensamblado y se obtiene por la adsorción de cadenas de polielectrolito con carga opuesta a la superficie. Para ello es necesario que el polímero esté lo suficientemente adherido a la superficie y es común emplear PEI ya que provee la inversión de carga necesaria para la adsorción de la segunda capa. Además, el PEI tiene carga positiva y generalmente las superficies (por ejemplo óxidos) suelen ser negativas. Una vez que se adsorbe la primera capa, la formación de la segunda capa se obtiene adsorbiendo cadenas de un polielectrolito con carga opuesta a la capa ya formada. Los polielectrolitos con cargas opuestas permiten la formación de un complejo de

polielectrolitos. Este complejo también puede formarse mezclando ambos polielectrolitos en solución, en cuyo caso el complejo precipita y genera turbidez. En algunos trabajos se ha descrito que la complejación del polielectrolito es la fuerza impulsora para la formación de la multicapa.⁷

Ahora bien, otro factor a tomar en cuenta a la hora de formar una multicapa de polielectrolitos es el paso del lavado entre las adsorciones consecutivas. Algunas de las propiedades de la multicapa dependen del tiempo del lavado de la misma,⁶ es decir, esto indicaría que la formación de la multicapa no es un proceso de equilibrio. Adicionalmente, se considera que una vez adsorbida una capa, el proceso es irreversible, es decir, que la capa no se desorbe y que la cantidad adsorbida es constante. Algunos de los factores a tomar en cuenta en la formación controlada de multicapas son la fuerza iónica, la temperatura, el pH y el tipo de polielectrolito.⁷⁻¹¹

Como se mencionó previamente, la atracción electrostática entre moléculas con cargas opuestas es ideal para la creación de multicapas con diversas propiedades en términos de morfología, espesor y estructura.⁸

1.4 Multicapas autoensambladas basadas en distintos tipos de polielectrolitos.

El uso de polielectrolitos tiene como principal ventaja la buena adhesión de los mismos sobre un sustrato (por ello es que no pueden utilizarse bloques demasiado cortos). Por otro lado, el fenómeno de sobrecompensación de carga de una superficie solo es posible de darse cuando se utilizan polielectrolitos. Otra ventaja que ofrece la técnica de autoensamblado capa por capa es que el incremento del espesor de la película con el número de capas depositadas es muchas veces similar en diferentes sustratos, esto hace que las propiedades de la película sean muchas veces independientes del sustrato. Si bien por lo general el crecimiento del espesor de la película con el número de capas suele ser lineal, puede ocurrir también un crecimiento de tipo exponencial,⁸ (esto se denomina multiplicación de la funcionalización de la superficie) que algunas veces continúa a lo largo de pocas capas antes de alcanzar un régimen de deposición lineal. Una de las posibles razones por las cuales ocurre la multiplicación de la funcionalización es la rugosidad en la superficie de los sustratos, que hace que existan múltiples sitios de contacto. Otro de los factores a tomar en cuenta es que, además, puede ocurrir interpenetración entre capas polianión-polication (las cadenas de polielectrolito agregadas en la última capa pueden difundir hacia el seno de la multicapa).

El método de autoensamblado capa por capa es ampliamente usado en la obtención de nuevos materiales. El término de autoensamblado capa por capa inicialmente se refería a la adsorción de soluciones de polielectrolitos con cargas opuestas (ejemplo discutido en la Figura 3). Sin embargo, se han desarrollado sistemas autoensamblados capa por capa basados en otros tipos de interacciones, por ejemplo enlace de hidrógeno,⁷ enlace halógeno (es decir, la interacción ocurre entre átomos de halógeno y los pares de electrones libres que poseen los átomos⁹) e interacciones huésped-anfitrión (éstas interacciones ofrecen propiedades únicas, como la selectividad en la formación de enlaces, obtener películas con orientación controlada, reversibilidad y la incorporación de moléculas y biomoléculas). Este tipo de construcción de películas delgadas mediante el procedimiento supramolecular ha sido ampliamente estudiado debido a la versatilidad de las estructuras que se obtienen, un ejemplo de ello lo constituye

el trabajo de Biel-Crespo y colaboradores.¹⁰ En este trabajo, se estudia el ensamblado capa por capa de dendrímeros huésped funcionalizados y nanopartículas de oro con ciclodextrina. Aquí se obtienen multicapas de películas delgadas con espesor controlado en la escala del nanometro que son caracterizadas mediante UV visible, microscopía de fuerza atómica (AFM), y elipsometría.¹⁰ Otro tipo de interacción huésped-anfitrión empleada para la preparación de multicapas es la transferencia de carga (CT). La fuerza impulsora de esta interacción es la transferencia de carga entre donador y un polímero aceptor, que permite construir multicapas por la adsorción consecutiva de dos tipos de polímeros no iónicos, que tienen grupos aceptores y grupos dadores de electrones, como por ejemplo 3,5-dinitrobenzoil y el carbazolil.¹¹ Esta clasificación de materiales a través de la transferencia de carga ha sido ampliamente utilizada en aplicaciones específicas, como por ejemplo en biomedicina, liberación de fármacos, etc. La elección del método de síntesis de las películas delgadas dependerá de las características específicas de cada sistema y de sus aplicaciones. Por ejemplo, los pasos de inmersión en las soluciones de las macromoléculas pueden reemplazarse por el método de spraying.⁵

1.5 Autoensamblado capa por capa basado en enlace H.

Los autoensamblados capa por capa basados en uniones puente hidrógeno son similares a los autoensamblados electrostáticos en cuanto a la deposición en superficies, en donde se reemplaza los polianiones y policationes por poliaceptores y polidadores de hidrógeno. El primer trabajo sobre autoensamblado capa por capa basado en las fuerzas de interacción de H fue reportado por Stockton y Rubner.¹² Ellos obtuvieron películas eléctricamente conductoras y robustas ensambladas con poli(anilina), que es el donador de hidrógeno, y distintos polímeros no iónicos, como poli(vinilpirrolidona) (PVP), poli(vinilalcohol), poli(acrilamida) y poli(óxido de etileno) (PEO). Otros trabajos como por ejemplo los de Sukhishvili y Granick¹³ reportaron la formación de autoensamblados capa por capa basados en la interacción enlace hidrógeno entre el ácido poliacrílico (PAA) o el poli(meta acrílico) (PMAA) emparejados con polímeros no iónicos como por ejemplo PVP y PEO.¹² Se demostró que estas películas tenían la propiedad de disolverse a pH básico por efecto de la desprotonación de los poliacidos. A este pH, los hidrógenos ácidos que permiten la formación del enlace entre el poliacido y el polímero aceptor no iónico no están disponibles, y la interacción no se da, por lo tanto, las películas se disuelven. La disolución de la película a pH básico le otorga al material utilidad en la liberación de fármacos. En este sentido, los complejos poliméricos que se encuentran enlazados mediante enlace hidrógeno han sido propuestos para diversas aplicaciones como ser liberación de fármacos, membranas, emulsificantes, electrolitos del estado sólido,⁷ y autoensamblados.¹³⁻¹⁵

El estudio de complejos poliméricos basados en enlace hidrógeno ha permitido clasificar los tipos de polímeros en aceptores y dadores de hidrógeno. Entre los polímeros aceptores se pueden mencionar: PEO,^{7,13} PVP,¹³ poli(N-isopropilacrilamida), poli(acrilamida) (PAM), poli(4-vinilpiridina) (PVPy) y poli(N-vinil (caprolactama). Por otra parte, los polímeros donores de hidrógeno son principalmente los ácidos poli(carboxílicos), con algunas excepciones como por ejemplo los poli(fenoles), los poli(alcoholes) y la poli(anilina) (Figura 4).

El autoensamblado capa por capa basado en enlace hidrógeno permite obtener diversidad de películas con los grupos que se describieron anteriormente, sin embargo, uno de los más usados es el PAA, ya es un electrolito débil que experimenta interacciones del tipo hidrofóbicas e ion-dipolo. Este poliácido puede ensamblarse en presencia de PEO en condiciones de pH ácido. El PEO ha sido ampliamente utilizado en la construcción de electrolitos poliméricos de estado sólido para su uso en baterías de litio debido a la habilidad que tiene el PEO para solvatar las sales de litio (ver abajo). Hammond y colaboradores⁷ combinaron soluciones de ambos polímeros para obtener películas de PEO/PAA. En primer lugar, evaluaron las variables críticas para el proceso del ensamblado y determinaron así aquellas que contribuirían a la conductividad iónica, que es un factor importante en sus aplicaciones en baterías. La primera variable considerada fue el peso molecular del PEO, ya que observaron que bajos pesos moleculares no favorecerían a la aplicación propuesta debido a la rugosidad de los films resultantes. La segunda variable que estudiaron fue el pH (ver Figura 5) de las soluciones empleadas para depositar las capas (pH de deposición), ya que el sistema PEO/PAA es sensible al efecto del pH, tal y como se reportó en los trabajos de Granick y colaboradores.¹³ De igual manera, existen otros factores que no fueron considerados, pero que pueden afectar el ensamblado de éste tipo de sistemas, como por ejemplo la concentración de los polímeros, la composición del solvente, la temperatura de deposición, y los aditivos en la solución.

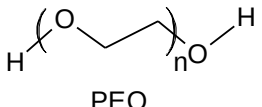
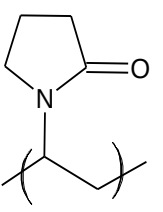
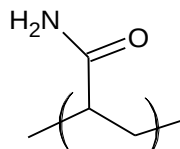
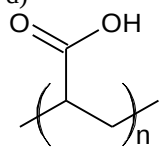
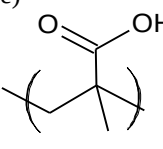
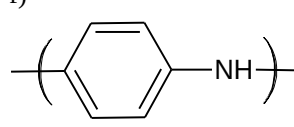
Polímeros aceptores de H	a)  PEO	b)  PVP	c)  PAM
Polímeros donores de H	d)  PAA	e)  PMAA	f)  PANI

Figura 4. Estructuras de polímeros aceptores de dadores de H. Polímeros aceptores de H: a) Poli(óxido de etileno) (PEO), b) Poli(vinilpirrolidona) (PVP), c) Poli(acrilamida) (PAM). Polímeros donores de H: d) Ácido poliacrílico (PAA), e) Ácido poli(metacrílico) (PMAA), f) Polianilina (PANI).

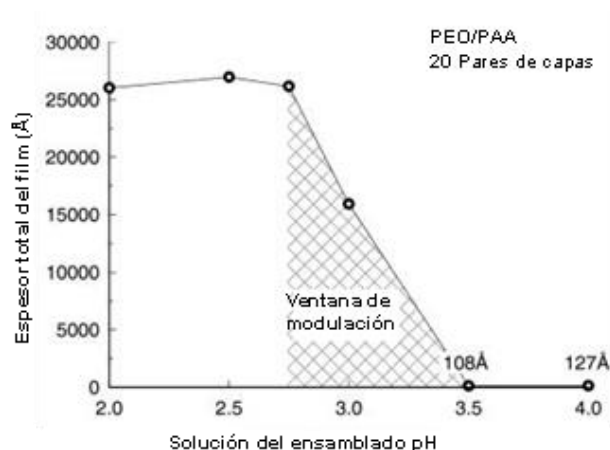


Figura 5. Variación del espesor de las películas con el pH de la solución del ensamblado determinado por perfilometría para PEO/PAA, (este gráfico fue tomado del trabajo de Hammond y colaboradores)⁷.

En el trabajo mencionado, Hammond y colaboradores⁷ estudiaron la conductividad de Li^+ en sus películas, utilizando dos métodos distintos para incorporar el catión en las películas. El primero fue depositar las películas sin agregar una sal de Li^+ , seguidamente sumergir la película en una sal de Li^+ y secar sin lavar. El segundo procedimiento consistió en hacer películas agregando sal a las soluciones de deposición (y no hacer un lavado en la última deposición). Se prepararon películas poliméricas de PEO/PAA y PEO/PMAA mediante el método capa por capa sobre sustratos de ITO (óxido de estaño dopado con Indio). Las mediciones de conductividad de los films se realizaron dentro de una cámara con la finalidad de controlar la humedad relativa de las películas y determinar la conductividad de ellas en estas condiciones. Para ello, colocaron las películas con las sales de interés en presencia de nitrógeno y una solución de carbonato de calcio (CaCO_3) de presión de vapor conocida hasta alcanzar el equilibrio líquido-vapor. Las muestras se dejaron en la cámara durante 7 días hasta realizar las medidas de impedancia. Se reportó que las películas de PEO/PAA ensambladas a pH 2.5 con PEO de alto peso molecular exhibieron conductividades iónicas (ver Tabla 2) mayores que las reportadas en autoensamblados electrostáticos.^{16,17} Se obtuvieron valores de conductividad de 10^{-5} S/cm a 52% de humedad relativa (no pudo medirse a 100% de humedad relativa debido al hinchamiento de la película y de las arrugas y deformación de la lámina metálica depositada en la parte superior del electrodo). Por otro lado, reportaron que la conductividad iónica decrecía notablemente (4×10^{-11} S/cm) en las películas secas debido a una disociación iónica limitada y una baja movilidad de las cadenas poliméricas. Notar que las medidas se realizaron a 25 °C y el PEO es un mal conductor iónico a temperatura ambiente.

Tabla 2. Conductividad iónica de películas de PEO/PAA ensambladas a partir de soluciones acuosas depositadas que contienen Triflato de Litio obtenidos por Hammond y colaboradores.⁷

LiCF ₃ SO ₃ (M)	Conductividad iónica (S/cm)	
	7% Humedad relativa (seca)	52% de Humedad relativa
Ninguna	$(3.9 \pm 0.2) \times 10^{-11}$	$(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-10}$
0.5	$(9.4 \pm 0.8) \times 10^{-11}$	$(2.5 \pm 0.2) \times 10^{-6}$
1.0	$(3.6 \pm 0.4) \times 10^{-10}$	$(2.3 \pm 0.2) \times 10^{-5}$
2.0	$(1.3 \pm 0.4) \times 10^{-10*}$	$(1.7 \pm 0.2) \times 10^{-5*}$

* Dato cuestionable debido al efecto de deformación de celda unitaria provocada por la rugosidad de la película y su hinchamiento.

1.6 Electrolitos poliméricos para baterías de Li.

Una de las principales aplicaciones de los polímeros en el área de energía es el uso de electrolitos poliméricos sólidos en dispositivos electrónicos para almacenamiento de energía, entre ellos baterías y celdas de combustible.

Una batería es un dispositivo que convierte la energía química contenida en materiales activos directamente en energía eléctrica mediante reacciones de oxidación y reducción (redox), en donde la transferencia de electrones se obtiene a través de un circuito eléctrico. A menudo se utiliza el término batería, sin embargo, el término celda es más apropiado ya que se refiere a la unidad electroquímica básica que al conectarse en serie y/o paralelo conforma la batería. La celda consiste en un ensamblado de electrodos, separadores, electrolitos, contenedores y terminales y se encuentra conformada por tres componentes fundamentales:

- 1) El ánodo o electrodo negativo, donde ocurre la reacción de oxidación, la cual lleva los electrones al circuito externo.
- 2) El cátodo o electrodo positivo, en este electrodo ocurre la reacción de reducción que acepta electrones provenientes del circuito externo.
- 3) El electrolito es el conductor iónico que permite que ocurra el transporte de carga (iones) entre el ánodo y el cátodo. Típicamente el electrolito es un líquido como agua u otros solventes, con sales disueltas, ácidos o bases que permiten la conductividad iónica. En algunos casos las baterías usan electrolitos sólidos que son conductores iónicos a la temperatura de operación de la celda.

Como se describió anteriormente estos tres componentes conforman una batería. Existen diversos tipos de baterías que se pueden clasificar de acuerdo con la funcionalidad para la cual fue diseñada y de acuerdo con los materiales que forman parte del ánodo y del cátodo, así como del electrolito utilizado. Además de las baterías de Li, se pueden mencionar las baterías de Pb-ácido, baterías de flujo redox, Ni/Cd, alcalinas MnO₂/Zn, entre otras.

En la actualidad, el litio es el componente fundamental en la fabricación de baterías. El elemento litio (Li) fue descubierto en 1817 por el Sueco Johan Arfvedson (1792-1841) y es

el metal más liviano y reactivo que se conoce.¹⁸ La extracción de litio se obtiene a partir de salmueras y rocas duras. Mientras que las salmueras son aguas con altas concentraciones de sales inorgánicas especialmente en forma de cloruros, las rocas de donde se extrae el litio contienen espodumeno (mineral que contiene litio, aluminio y silicio).¹⁸ Las mayores reservas a nivel mundial de litio en salmueras se encuentran en América del sur, específicamente en lo que se denomina el triángulo del litio que constituyen el noroeste de la Argentina, sudoeste de Bolivia y norte de Chile. En el territorio argentino se encuentran principalmente en los salares de Hombre muerto en Catamarca, Olaroz y Cauchari en Jujuy y rincón de Salta.¹⁸

El uso y las aplicaciones de este elemento es de gran importancia a nivel tecnológico. En la actualidad, una de las principales aplicaciones reside en almacenamiento de energía para dispositivos electrónicos tales como celulares, tablets y computadoras portátiles y para los autos eléctricos, los cuales hacen uso de las baterías de litio para su funcionamiento. Por esta razón, es de gran importancia la extracción, el tratamiento y las aplicaciones del litio en las baterías, ya que son fundamentales para el funcionamiento de estos dispositivos. En este sentido, se ha estudiado el litio metálico como material de ánodo y se han realizado investigaciones acerca de su extracción desde las fuentes naturales hasta la incorporación del mismo en las baterías. Entre las baterías de litio se encuentran las de litio-metal, litio-ión, litio-aire y Li-S.

1.7 Baterías de ion litio:

Las baterías de ion litio recargables comerciales salieron al mercado en el año de 1991 por la compañía Sony, y no contenían litio metálico por lo que las hacía más seguras con respecto a las baterías de litio-metal. Las baterías de ion litio constan de un ánodo (generalmente de grafito) y de un cátodo (que es un compuesto de intercalación) en donde se desplazan los iones litio (Li^+) desde el electrodo negativo (ánodo) al electrodo positivo (cátodo) cuando se descarga y en sentido contrario durante la carga.¹⁸

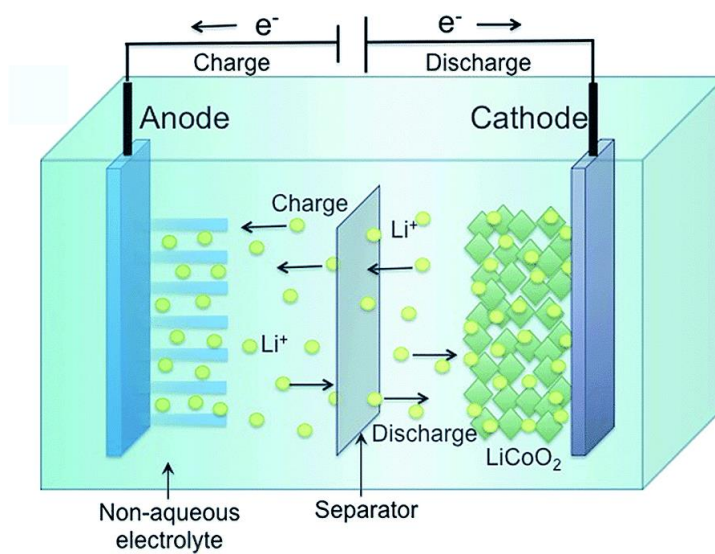


Figura 6. Representación de una batería de ion litio con cátodo de LCO.

El litio se emplea en las baterías ya que éste es un elemento muy liviano y electropositivo, lo que le permite ser capaz de participar en reacciones redox de intercalación con potenciales eléctricos elevados. Esta característica se traduce en una alta densidad gravimétrica de energía. Es por ello que debe escogerse adecuadamente el material que se emplea en la fabricación de los electrodos, de tal forma de maximizar la densidad de energía. Generalmente, los materiales que se emplean en los cátodos son óxidos, sulfatos o fosfatos de un metal de transición, entre los cuales se encuentran el LiCoO_2 (LCO), LiFePO_4 (LFP) y LiMn_2O_4 (LMO).¹⁹ El estudio de estos materiales ha sido desarrollado desde 1980 principalmente por John Goodenough, quien estudió estos compuestos en la carga y descarga de las baterías.

1.8 Electrolitos

Otro de los factores importantes en la fabricación de las baterías de litio es la elección del solvente. Como es sabido, el litio metálico reacciona con el oxígeno formando diversos óxidos, con nitrógeno formando nitruros de litio y en presencia de agua se descompone formando hidróxido de litio e hidrógeno, es por ello que debido a su alta reactividad no se puede medir el potencial electroquímico en soluciones acuosas y debe obtenerse indirectamente, siendo -3,40 V vs el electrodo normal de hidrógeno. En este sentido, la utilización del litio se ve restringida al uso de solventes no acuosos con amplias ventanas de estabilidad electroquímica. Alternativamente, para evitar reacciones no deseadas entre los electrodos y los solventes que soportan el electrolito, se propone la utilización de electrolitos sólidos como por ejemplo polímeros.

Uno de los polímeros más utilizados como electrolitos poliméricos en las baterías de litio es el PEO. Una de las características más destacadas en su desempeño como electrolito sólido en las baterías de litio se debe principalmente a que posee propiedades de solvatación extremadamente fuertes para una amplia variedad de sales mediante la interacción de los oxígenos del grupo éter con los cationes, y por consiguiente puede ser utilizado con una gran variedad de sales de Litio. Por ejemplo, se ha reportado que al combinar PEO con sales de Litio se obtienen electrolitos poliméricos con conductividades del orden de 10^{-8} - 10^{-6} S cm^{-1} .²⁰ Debido a su estructura cristalina a temperatura ambiente la movilidad de los cationes litio se ve reducida, por lo tanto una de las mejoras que se busca es incrementar la movilidad de las cadenas de PEO con la finalidad de incrementar la movilidad del catión (por ejemplo Li^+), aumentando así los valores de conductividad hasta 10^{-3} S. cm^{-1} . Esto podría obtenerse diseñando estrategias para disminuir la temperatura de transición vítrea, aumentando así los valores de conductividad a temperatura ambiente. En esta Tesis en particular el PEO va a ser empleado en distintos films poliméricos, y su estudio se describe en cuanto a su ensamblado, y el estudio de la conductividad de los mismos, tomando como ejemplo el trabajo realizado por Hammond y colaboradores que se describe en el transcurso de la tesis para films de PEO/PAA.⁷

1.9. Objetivos y lineamientos de esta Tesis

En esta Tesis en particular, se describirá la síntesis de películas poliméricas autoensambladas obtenidas mediante el método de autoensamblado capa por capa LbL, tanto mediante interacciones electrostáticas como mediante interacciones del tipo enlace de hidrógeno. En el desarrollo del Capítulo 2 se describirán los materiales y metodología experimental. En el Capítulo 3 se describirá el estudio de la formación de complejos interpoliméricos entre ácidos polisulfónicos y óxidos de polietileno (LbL por puente hidrógeno). Es bien sabido que los ácidos polisulfónicos se disocian completamente en agua para dar protones y polisulfonatos y que sus valores medios de pKa son menores a cero, por ello es que resulta normal esperar que los complejos no puedan formarse a pH mayor a cero. Sin embargo, la interacción ocurre provocada por un desplazamiento de la constante de formación del complejo interpolimérico y por ende de la constante de acidez efectiva debido a la gran estabilidad del enlace de hidrógeno formado. En el Capítulo 3 se describe esta interacción y la formación del complejo y se discute acerca de la fuerza de la interacción entre ácidos polisulfónicos con distintos sustituyentes alifáticos y aromáticos con el PEO, en donde la interacción de enlace de hidrógeno es mayor que la obtenida para un ácido carboxílico. Adicionalmente, el autoensamblado LbL de los complejos interpoliméricos fueron caracterizados de manera exhaustiva mediante FT-IR (PMIRRAS), UV-vis, AFM y elipsometría, entre otras. Con respecto a estos resultados, es importante destacar que se trata de la primera vez que se reporta la formación de este complejo interpolimérico.

Seguidamente, una vez obtenidos y caracterizados los films, se describirán las propiedades de transporte de carga mediante el método EGaIn (espectroscopía de impedancia en juntas metal-película-metal y áreas del orden de los μm^2). En films poliméricos las medidas de impedancia convencionales se realizan en una configuración de tipo metal-película-metal donde uno de los metales es el sustrato y el otro metal es evaporado sobre la superficie de la película. En el método EGaIn, el electrodo superior es una aleación líquida a temperatura ambiente formada por una mezcla en composición eutéctica de Galio e Indio (EGaIn) que entra en contacto con la película luego de formar una punta cónica microscópica de EGaIn y acercarla hasta la superficie del film. Luego del establecimiento de contacto, las propiedades electroquímicas del film se obtienen mediante medidas de impedancia en función de la frecuencia. Este método tiene como ventajas que se puede formar un contacto estable sobre la superficie del film, en donde puede controlarse el área geométrica que forma el electrodo líquido, además no es necesario evaporar oro y/o colocar una placa metálica sobre el film para realizar la medición. Además, se utiliza muy poca cantidad del líquido para generar el electrodo. El método EGaIn permitió medir películas de espesores muy chicos. La descripción del set-up experimental así como la discusión de los resultados para cada uno de estos sistemas, se describirán en el Capítulo 4, en donde se estudian los films delgados, y se muestra que el transporte de carga ocurre vía tuneleo electrónico en el caso de tener espesores

de film ultradelgados, encontrándose un valor para la constante de decaimiento túnel (β) 10 veces más chica que el valor reportado en la literatura para tioles. Además, tomando en cuenta los resultados obtenidos a partir del modelo de tuneleo electrónico de Simmons y comparándolos con las medidas de espesor mediante AFM concluimos que las fluctuaciones de espesor en la superficie del film son las responsables de los valores atípicos de β obtenidos. En el Capítulo 4 se explica que este fenómeno se da debido a que la mayor contribución de corriente ocurre en las zonas donde el film tiene espesores menores. En este punto es necesario detenerse para analizar las mediciones de impedancia en films de distintas composiciones y con distinto número de capas y espesor, es aquí en donde se estudia el mecanismo de transporte de carga mediante tuneleo electrónico y transporte iónico dependiendo principalmente del espesor del film y de su composición. Esta metodología propuesta así como el equipo de EGaIn se optimizaron en el laboratorio para realizar las mediciones correspondientes para esta tesis. Por último, en el Capítulo 5 se estudiará el efecto de la humedad en las medidas de impedancia y su influencia en la conductividad de los films en presencia de atmosfera de nitrógeno seco y en presencia de vapor de agua, es decir estudiar de manera detallada qué le sucede a los films en condiciones de distinta humedad relativa. Para el caso de films con espesores muy pequeños, el transporte de carga ocurre vía tuneleo electrónico, sin embargo, cuando se incrementa el espesor, el transporte de carga pasa a ser iónico. En presencia de humedad la conductividad aumenta. Cuando se compararon los films de PSSA/PEO con respecto a los de PAH/PAA de espesores similares se obtuvo una mayor conductividad para los films de PSSA/PEO, lo cual puede ser explicado por las características del PEO como solvatante de iones litio. Además, se estudió el agregado de sales al sistema con la finalidad estudiar el potencial uso de las películas poliméricas delgadas como electrolitos sólidos en el contexto del desarrollo de baterías de litio de estado sólido. Finalmente, en el Capítulo 6 se describen las conclusiones obtenidas a lo largo de esta Tesis que abarca desde la síntesis, caracterización y ensamblado de los films hasta el estudio detallado de la conductividad en diferentes condiciones de humedad.

Referencias bibliográficas:

- (1) Chang, R. *General Chemistry: The Essential Concepts*; Boston: McGraw-Hill, 2008.
- (2) Hydrophobic Effect. *Wikipedia*; 2020. https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrophobic_effect/.
- (3) Puig, R. P. *Interacciones hidrofóbicas: qué es, importancia y ejemplos*. Lifeder. <https://www.lifeder.com/interacciones-hidrofobicas/>.
- (4) Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd ed.; Academic Press: Burlington, MA, 2011.
- (5) Richardson, J. J.; Cui, J.; Björnmalm, M.; Braunger, J. A.; Ejima, H.; Caruso, F. Innovation in Layer-by-Layer Assembly. *Chem. Rev.* **2016**, 116 (23), 14828–14867. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00627>.
- (6) Decher, G.; Schlenoff, J. *Multilayer Thin Films*; Wiley Online Library, 2012.
- (7) DeLongchamp, D. M.; Hammond, P. T. Highly Ion Conductive Poly(Ethylene Oxide)-Based Solid Polymer Electrolytes from Hydrogen Bonding Layer-by-Layer Assembly. *Langmuir* **2004**, 20 (13), 5403–5411. <https://doi.org/10.1021/la049777m>.
- (8) Decher, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science* **1997**, 277 (5330), 1232–1237. <https://doi.org/10.1126/science.277.5330.1232>.
- (9) Metrangolo, P. Halogen Bonding Driven Self-Assembly of Fluorocarbons and Hydrocarbons. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2003**, 8 (3), 215–222. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(03\)00055-4](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00055-4).
- (10) Crespo-Biel, O.; Dordi, B.; Reinhoudt, D. N.; Huskens, J. Supramolecular Layer-by-Layer Assembly: Alternating Adsorptions of Guest- and Host-Functionalized Molecules and Particles Using Multivalent Supramolecular Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (20), 7594–7600. <https://doi.org/10.1021/ja051093t>.
- (11) Shimazaki, Y.; Mitsuishi, M.; Ito, S.; Yamamoto, M. Preparation and Characterization of the Layer-by-Layer Deposited Ultrathin Film Based on the Charge-Transfer Interaction in Organic Solvents. *Langmuir* **1998**, 14 (10), 2768–2773. <https://doi.org/10.1021/la9713457>.
- (12) Stockton, W. B.; Rubner, M. F. Molecular-Level Processing of Conjugated Polymers. 4. Layer-by-Layer Manipulation of Polyaniline via Hydrogen-Bonding Interactions. *Macromolecules* **1997**, 30 (9), 2717–2725. <https://doi.org/10.1021/ma9700486>.
- (13) Sukhishvili, S. A.; Granick, S. Layered, Erasable Polymer Multilayers Formed by Hydrogen-Bonded Sequential Self-Assembly. *Macromolecules* **2002**, 35 (1), 301–310.

- (14) Agrawal, R. C.; Pandey, G. P. Solid Polymer Electrolytes: Materials Designing and All-Solid-State Battery Applications: An Overview. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, *41* (22), 223001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/22/223001>.
- (15) Kim, D.-W.; Oh, B.; Park, J.-H.; Sun, Y.-K. Gel-Coated Membranes for Lithium-Ion Polymer Batteries. *Solid State Ionics* **January 12**, *138* (1–2), 41–49. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00763-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00763-3).
- (16) DeLongchamp, D. M.; Hammond, P. T. Fast Ion Conduction in Layer-by-Layer Polymer Films. *Chemistry of materials* **2003**, *15* (5), 1165–1173.
- (17) Durstock, M. F.; Rubner, M. F. Dielectric Properties of Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir* **2001**, *17* (25), 7865–7872. <https://doi.org/10.1021/la010954i>.
- (18) Calvo, E. J. *Litio, un recurso estratégico para el mundo actual* | *CienciaHoy*. <https://cienciahoy.org.ar/litio-un-recurso-estrategico-para-el-mundo-actual/>.
- (19) Whittingham, M. S. Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (10), 4271–4302. <https://doi.org/10.1021/cr020731c>.
- (20) Zhang, D.; Li, L.; Wu, X.; Wang, J.; Li, Q.; Pan, K.; He, J. Research Progress and Application of PEO-Based Solid State Polymer Composite Electrolytes. *Front. Energy Res.* **2021**, *9*, 726738. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.726738>.

Capítulo 2

Materiales y Métodos

2. Métodos instrumentales:

El desarrollo experimental de esta Tesis se realizó haciendo uso de las técnicas experimentales que se describen a continuación:

2.1. Caracterización de propiedades eléctricas mediante Método EGaIn.

El estudio del transporte de carga en las películas delgadas se realizó empleando espectroscopía de impedancia mediante el método EGaIn.

2.1.1 Instrumentación

El montaje experimental fue construido siguiendo un trabajo previo de los grupos de Whitesides y Weiss¹, con algunas diferencias. El setup de EGaIn fue instalado sobre un equipo comercial de ángulo de contacto para usarlo como un soporte y cámara. Seguidamente, se cargó el líquido de EGaIn en una jeringa Hamilton (705RN, volumen 50 μ L) equipada con una aguja de calibre 22 (estilo punta roma, # 3, PN 7780-04) con un diámetro externo de 0.7 mm. Se formó una punta cónica de EGaIn como se muestra en la Figura 1. En primer lugar, se formó una gota EGaIn/Ga₂O₃ en la punta de la aguja, se hizo contacto con una superficie de Au limpio y luego lentamente se retiró la jeringa hacia arriba para producir una punta cónica. Esta punta cónica se forma porque el EGaIn/Ga₂O₃ tiene una fuerte afinidad por superficies limpias de oro y además es un fluido no-Newtoniano (es decir, mantiene su forma cuando no se le aplica una presión externa). La punta EGaIn/Ga₂O₃ se puso luego en contacto con la película a medir. Los diámetros de contacto promedio y las áreas en todos los experimentos reportados fueron (0.13 $\pm$ 0.04) mm² y (0.014 $\pm$ 0.009) mm², respectivamente.

La muestra se midió en diferentes sectores de la superficie para hacer un mapeo macroscópico heterogéneo. Para cada unión, se generó una nueva punta, siguiendo el procedimiento descrito. Los datos obtenidos a partir de cortocircuitos se descartaron. Los cortocircuitos son reconocidos en las medidas de impedancia por tener una constante de fase cero y una resistencia muy baja (<100 Ω). Las uniones inestables producen diferentes espectros de impedancia en mediciones subsecuentes. Nótese que durante el análisis de las medidas DC EGaIn de SAMs (self-assembled monolayers, monocapas autoensambladas) de alcanotioles usualmente se utilizan todos los datos. Esto no es práctico para las medidas de AC en películas delgadas de capa por capa debido a la necesidad de obtener un espectro de impedancia completo para cada unión y debido a que las muestras con un número pequeño de capas exhiben una gran fracción de corto circuitos.

2.1.1.1 Formación del contacto superior EGaIn:

En primer lugar, se formó la punta cónica de EGaIn/Ga₂O₃ como se describió más arriba. Luego se presionó esta punta sobre la muestra (ver Figura 2) para generar el contacto superior. Seguidamente, el contacto de tipo punta cónica de EGaIn fue fotografiado y medido con la cámara en el punto de contacto tomando como ventaja la reflexión en la muestra

(Figura 1). El diámetro externo de la aguja (0.7 mm) fue usado para calibración interna. Las áreas de contacto fueron calculadas a partir de las medidas de diámetro de contacto asumiendo formas circulares perfectas. El tamaño de contacto típico de aproximadamente 130 μm resulta de la elección de una aguja calibre 22 (en lugar de una aguja de calibre 26 utilizada en otros trabajos) y estaba en un rango superior de los típicamente usados en trabajos previos.

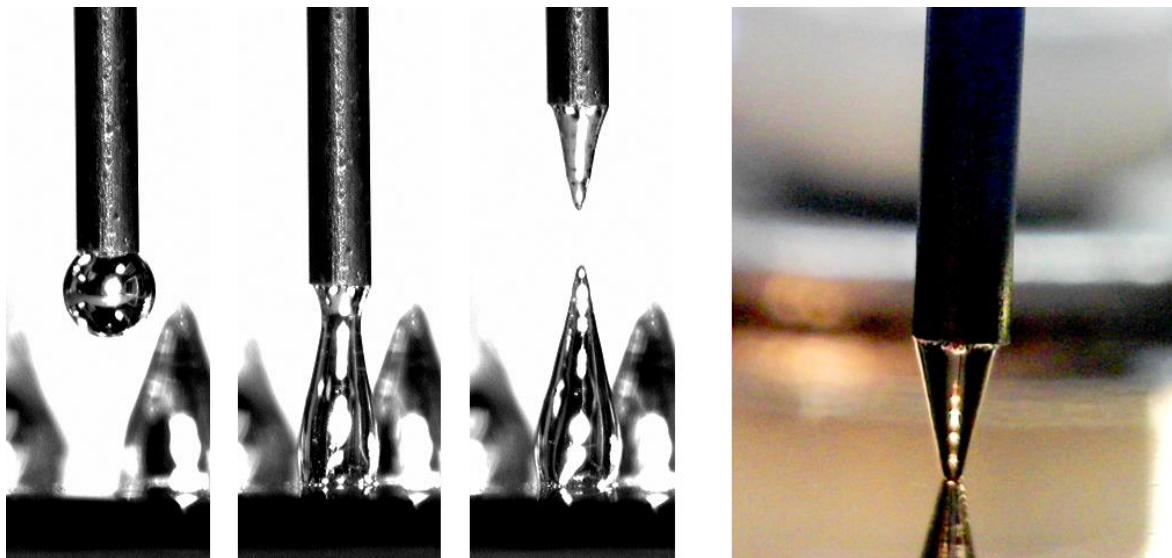


Figura 1. Fotografías del procedimiento (paso a paso) de formación de la gota y punta cónica EGaIn tomadas con la cámara del equipo de ángulo de contacto (izquierda). Fotografía del contacto entre la punta cónica de EGaIn y una película delgada construida sobre un sustrato ultraplano de oro tomada con una lupa electrónica (derecha). El ancho de la punta de la jeringa corresponde a 670 μm

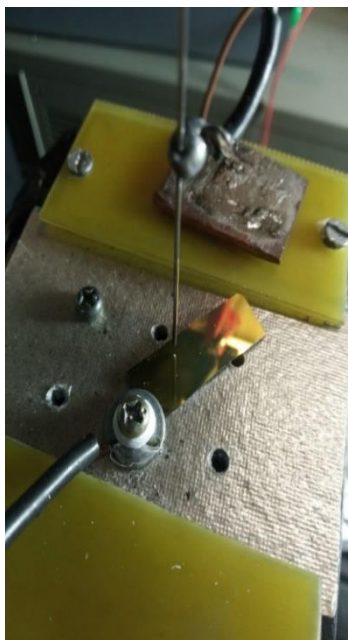


Figura 2. Película polimérica autoensamblada de PAH/PAA sobre un sustrato de oro, ajustada en el stage de medición del EGaIn. Más arriba se puede observar una superficie metálica de cobre utilizada para formar la punta cónica antes de realizar el contacto con la muestra.

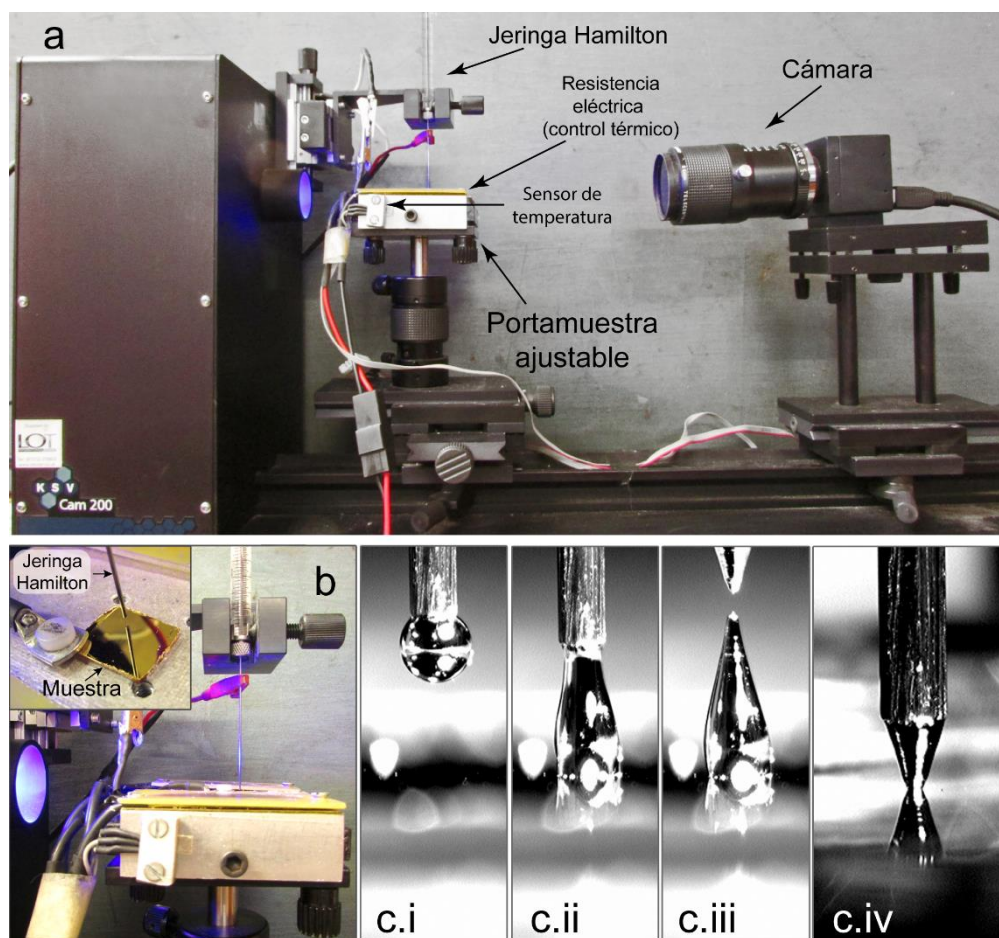


Figura 3. Montaje experimental de impedancia eléctrica mediante el método EGaln, b) Base central donde se ubica la muestra, c) Formación del electrodo EGaln.

2.2 Contactos eléctricos y control de temperatura de la muestra: La aguja de la jeringa Hamilton se conectó eléctricamente usando un conector tipo cocodrilo. El sustrato de oro fue sujetado a la plataforma usando un tornillo ajustado con una arandela, el cual se soldó con un cable de cobre que sirvió como contacto eléctrico. La impedancia del contacto Au/film/arandela es despreciable comparado con el contacto Au/film/EGalIn debido a que el film en la zona de contacto de la arandela fue removido mecánicamente para exponer el sustrato y porque el área de la muestra en el contacto con la arandela fue 200-1000 veces más largo que el contacto superior de EGaln/Ga₂O₃.

Los experimentos se realizaron tanto en condiciones de humedad (40-60 %HR) y temperatura (17-22 °C) ambiente, o controlando ambas variables.

2.2.1 Control de temperatura en la muestra:

Para el caso de los experimentos en función de la temperatura se instaló en la parte superior de la plataforma una resistencia eléctrica de 40 ohms enrollada en dos láminas de mica aisladas eléctricamente a la plataforma mediante placas de PCB y un sensor de temperatura lm35dz (0.5 °C de precisión, Figura 5) incrustado en la plataforma de aluminio. De esta forma, pudo variarse y sensarse la temperatura de la muestra desde temperatura ambiente hasta 95 °C aplicando un voltaje DC de 30V a la resistencia eléctrica. Para cerciorarnos que la temperatura en la parte superior de la muestra fuera igual que en la plataforma de aluminio (donde estaba ubicado el sensor de temperatura), se realizaron experimentos de calentamiento y enfriamiento midiendo la temperatura de manera simultánea en la muestra y en la plataforma con dos lm35dz, observándose diferencias mínimas dentro del rango de error del sensor.

2.2.1.1 Control de Humedad

Para mantener la muestra en atmósfera controlada, se aisló la muestra del exterior mediante una caja acrílica adaptada para este experimento, el cual permitiese la entrada y salida de gas (nitrógeno o aire saturado en agua) dentro del sistema de medición (Figura 7). Para registrar la humedad relativa, se colocó un sensor de humedad DHT22 (Figura 4) dentro de la caja de acrílico. Tanto el DHT22 como el lm35dz fueron conectados a una placa Arduino permitiendo registrar de manera simultánea los valores de humedad y temperatura de la muestra (Figura 6).



Figura 4. Sensor de humedad DHT22

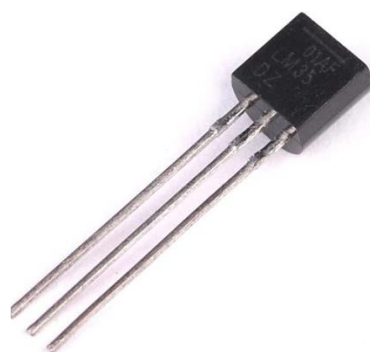


Figura 5. Sensor de temperatura LM35DZ

El montaje experimental para controlar la humedad y la temperatura del sistema se muestra a continuación:

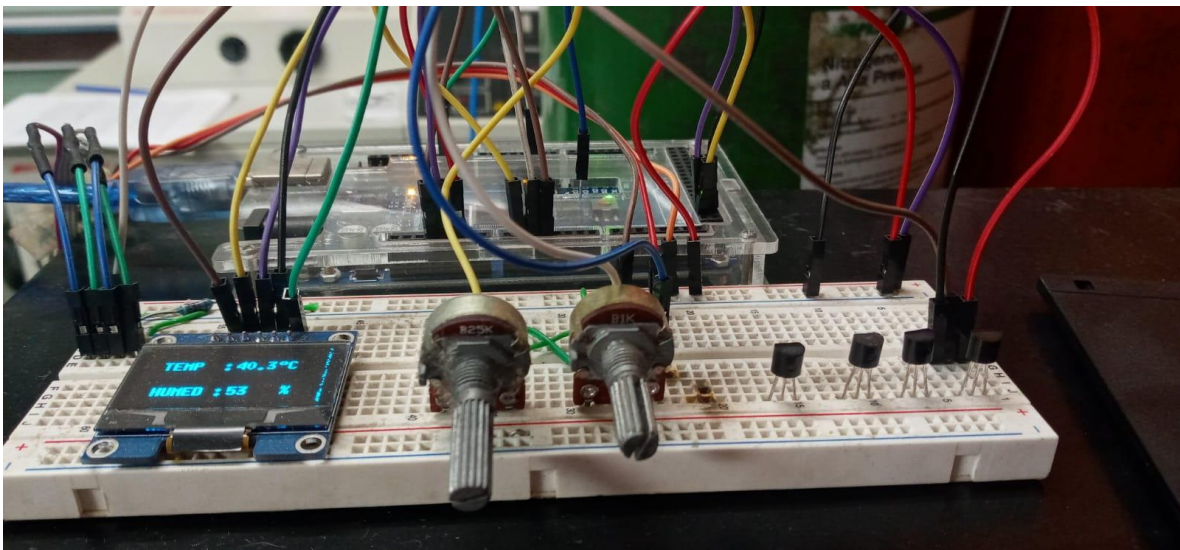


Figura 6. Sensor de humedad.

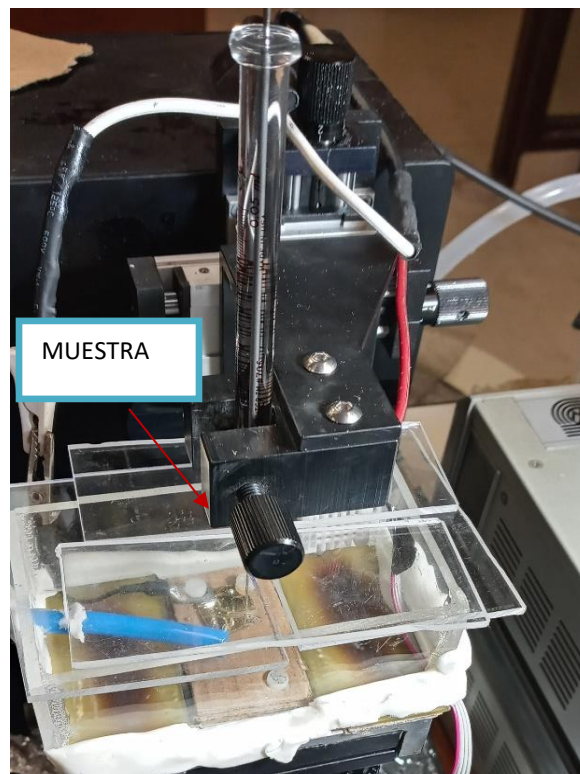


Figura 7. Montaje experimental con la muestra bajo control de humedad y temperatura.

2.2.1.2 Instrumentación:

Sensor de humedad relativa DHT22:

Este sensor tiene una señal de salida calibrada y tiene compensada la temperatura en una cámara de calibración y el coeficiente de calibración se guarda en la memoria OTP, cuando el sensor es detectado. Las especificaciones técnicas del equipo se muestran a continuación (Tomado de la hoja técnica Aosong Electronics Co., Ltd):

Tabla 1. Especificaciones técnicas del sensor de humedad relativa.

Modelo	DHT22
Fuente de poder	3.3-6 V DC
Señal de salida	Señal digital via simple-bus
Elemento sensitivo	Polímero capacitor
Rango de operación	Humedad 0-100 %RH, temperatura aprox 40-80 Celsius
Exactitud	Humedad $\pm 2\%$ RH (Max $\pm 5\%$ RH); Temperatura $< \pm 0.5$ Celsius
Resolución de sensibilidad	Humedad 0.1% RH, temperatura $< \pm 0.2$ Celsius
Repetitibilidad	Humedad $\pm 1\%$ HR
Histerésis de Humedad	$\pm 0.3\%$ RH
Estabilidad de largo alcance	$\pm 0.5\%$ RH/año
Período del sensor	Promedio: 2s
Intercambiabilidad	Completamente intercambiable
Dimensiones	Tamaño pequeño 5.5mm

Sensores de temperatura de precisión centígrada LM35DZ:

Las series LM35 son sensores de temperatura precisas de circuito-integrado, con unas salidas de voltaje linealmente proporcional a centígrado. Este sensor no necesita una calibración externa, el dispositivo es usado con simples suministros de potencia. Como el LM35 (ver figuras) que genera solo 60 μ A de la fuente, tiene muy poco auto-calentamiento (menos de 0.1 °C en aire). El LM35 es veloz para operar sobre -55 °C a +150 °C de rango de temperatura.

Las lecturas se realizaron con una placa “Arduino MEGA”. Para la lectura de la humedad se siguió el procedimiento estándar utilizando el DHT22 y la placa Arduino. Para la lectura de la temperatura se escribió un programa que realiza el promedio de 50 medidas de manera tal que los valores de humedad y temperatura se observen en tiempo real en un display tipo OLED. El sensor de humedad se colocó lo más cercano posible a la muestra.

Tal como se mencionó anteriormente, el stage donde se encuentra soportada la muestra tiene una resistencia eléctrica (alrededor de 40 ohms) por donde se le hace pasar una corriente. De este modo, la tensión aplicada a la resistencia genera un calentamiento en la misma. La fuente de alimentación utilizada va desde 0 a 35 V, corriente continua. Para calibrar el sistema, se

aplicó un voltage de 5V y se midió la temperatura a lo largo del tiempo tal como se observa en la Figura 8 (izquierda), hasta alcanzar un valor estable de temperatura y se anotó este valor. Luego se subió a 10 V y se repitió el procedimiento hasta 30V. A partir de estos datos se construyó un gráfico de temperatura vs voltaje como se observa en la Figura 8 (derecha). Seguidamente, se realizó una medida de T vs tiempo durante el enfriamiento del stage (0 V en la fuente), colocando dos sensores LM35DZ, uno de ellos ubicado en el stage de aluminio y el otro ubicado encima de la muestra de oro (Figura 9). Esto demostró que los dos sensores tienen casi la misma temperatura, es decir, la temperatura en el stage de aluminio es la misma que siente la muestra y de igual forma se ve el enfriamiento del sistema cuando pasa de 30V a 0V.

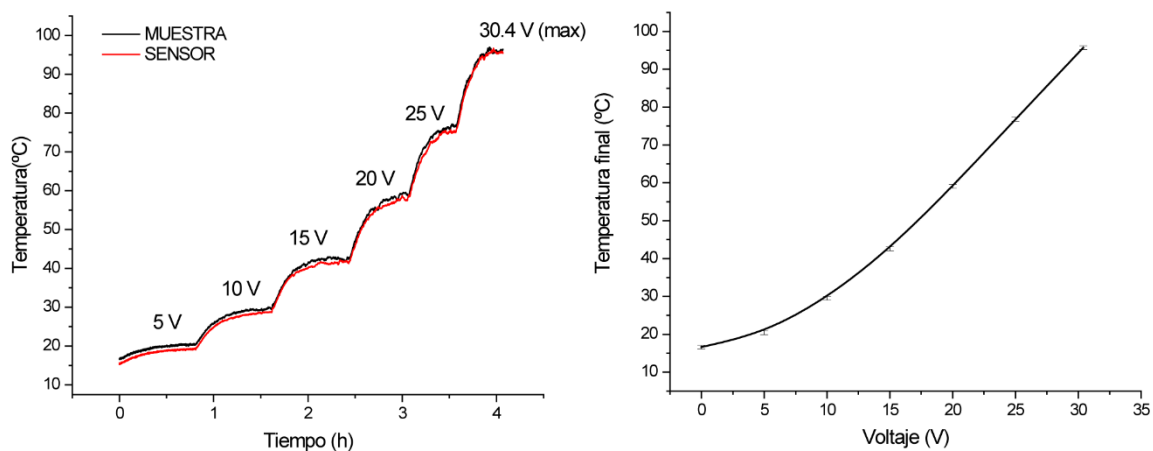


Figura 8. Izquierda: Variación de temperatura (°C) vs tiempo para distintos valores de Voltaje (V) aplicado. Derecha: Temperatura final alcanzada vs voltaje.

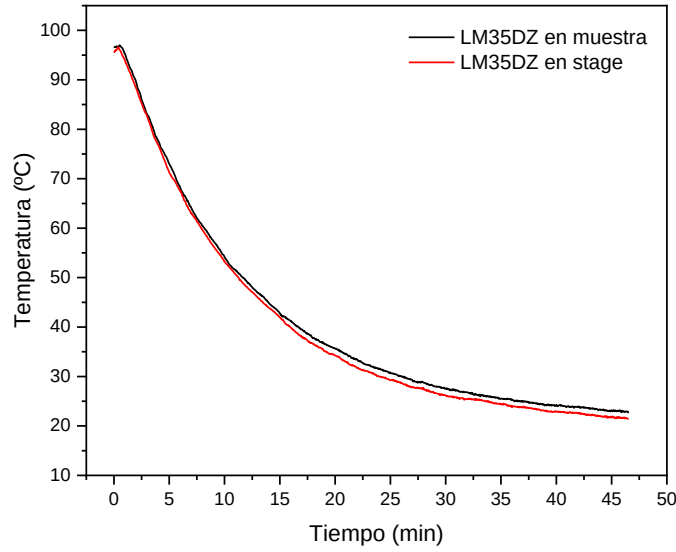


Figura 9. Gráfico comparativo de temperatura vs tiempo (min) de la muestra y el sensor Lm35DZ.

2.3 Determinación de Impedancia Eléctrica

La impedancia Z puede definirse como la respuesta en corriente $i(t)$ que se obtiene a una dada frecuencia ω cuando se aplica un potencial oscilante $V(t)$ con una amplitud pequeña sobre una muestra.

En nuestro caso particular, esta respuesta de corriente puede medirse para las películas poliméricas delgadas aplicándoles un potencial a una frecuencia ω , y puede realizarse un barrido de frecuencias. A partir de esta información, se pueden obtener parámetros tales como la corriente i y la fase θ , que determinan la impedancia de la muestra, Z . Las ecuaciones para el voltaje y la corriente en corriente alterna se describen a continuación:

$$V = V_0 \cos(\omega t)$$

$$i = i_0 \cos(\omega t + \theta)$$

Es conveniente expresar V e i como números complejos (en dónde la parte real es de interés) utilizando para ello las ecuaciones de Euler:

$$V = V_0 e^{j\omega t}$$

$$i = i_0 e^{j(\omega t + \theta)}$$

La ecuación final de la impedancia se expresa como:

$$Z = \frac{V}{i} = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{i_0 e^{j(\omega t + \theta)}} = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{i_0 e^{j\omega t} e^{j\theta}} = \frac{V_0}{i_0} e^{-j\theta} = |Z| e^{-j\theta}$$

En la Figura 10 se observa una representación gráfica de esta definición de Z , en dónde el eje de las X representa la parte real y la parte imaginaria se encuentra sobre el eje Y . Desde el vector proyectado desde el origen puede obtenerse el módulo de la impedancia $|Z|$ y la fase (ángulo entre el eje X y el vector).

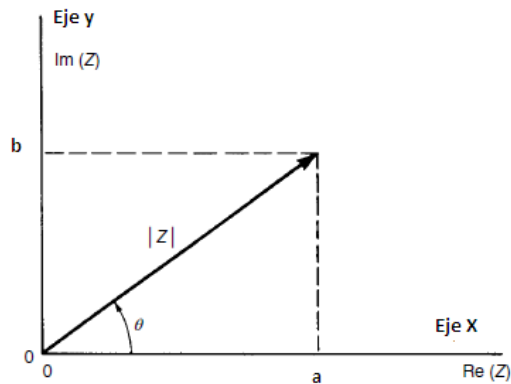


Figura10. Gráfico de impedancia Z usando coordenadas polares y rectangulares.

Para el caso de un circuito eléctrico se puede calcular la impedancia para cada uno de los elementos básicos que conforman un circuito, tales como resistencia, capacitores, inductancias y elementos de fase constante. A continuación se describe la impedancia para cada uno de ellos y cómo sería su representación gráfica.

2.3.1 Impedancia de una resistencia:

En un circuito de corriente alterna, la impedancia es $Z = R$. La impedancia de un resistor ideal es puramente real y es llamado impedancia resistiva. El valor de la fase ϕ es cero tal y como pueden verse en la Figura 11. En este caso, las ecuaciones de voltaje y corriente son proporcionales (cumplen la ley de ohm) y están en fase.



Figura 11. Representación gráfica de una resistencia.

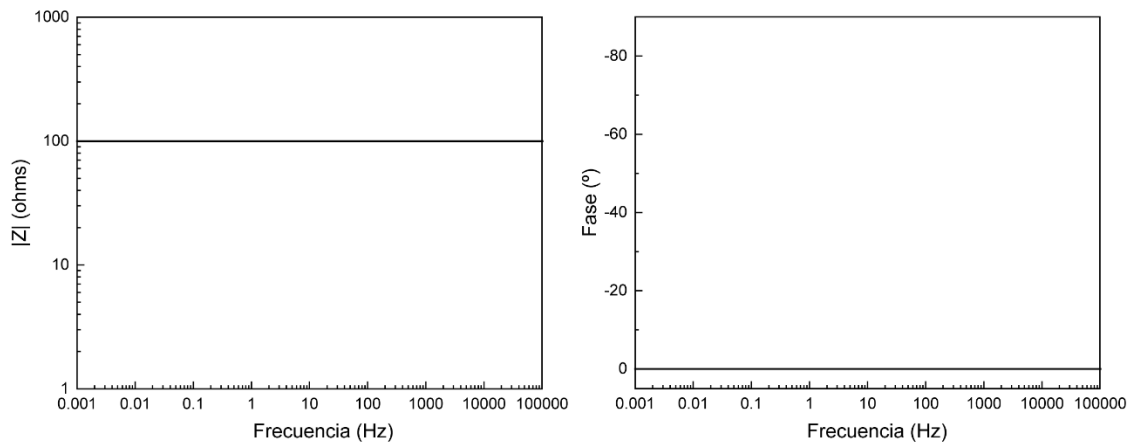


Figura 12. Gráficos de $|Z|$ Vs Frecuencia (Hz) y Fase ($^{\circ}$) vs frecuencia (Hz) para una resistencia (R) de 100 ohms.

2.3.2 Impedancia de un capacitor:

La impedancia de un capacitor disminuye cuando se incrementa la frecuencia

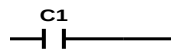


Figura 13. Representación de un capacitor.

$$Z_c = \frac{1}{j\omega C} = -\frac{j}{\omega C}$$

Para un voltaje sinusoidal aplicado, la corriente resultante es sinusoidal, pero -90° fuera de la fase de voltaje.

$$Z_c = \frac{1}{\omega C} \cdot e^{i(-\frac{\pi}{2})}$$

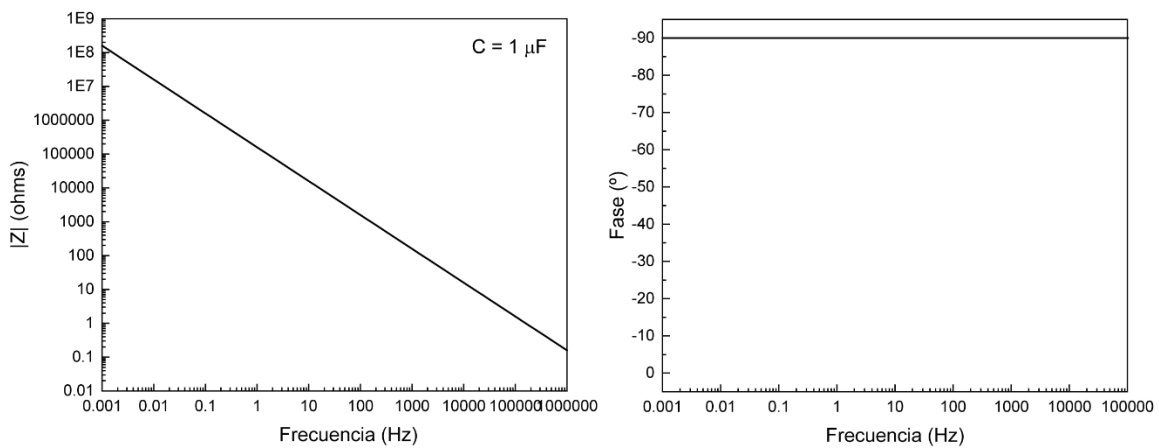


Figura 14. Gráficos de $|Z|$ vs Frecuencia (Hz) y Fase ($^\circ$) vs frecuencia (Hz) para un capacitor (C).

El resumen de las impedancias para resistencias, capacitores e inductancias puede observarse en la Tabla 2.

Tabla 2. Impedancias de elementos de un circuito equivalente

Elemento equivalente	Impedancia (Z)
R	R
C	$1/j\omega C$
L	$j\omega L$

Ahora bien, la impedancia total de una resistencia y un capacitor conectados en serie puede calcularse mediante la siguiente ecuación y su representación gráfica se observa en la Figura 16. El grafico muestra una transición de comportamiento resistivo (altas frecuencias) a capacitivo (bajas frecuencias) a una frecuencia igual a $(RC)^{-1}$. Este circuito es empleado típicamente como filtro pasa altos.

$$Z(\omega) = R + \frac{1}{j\omega C} = R - \frac{j}{\omega C}$$

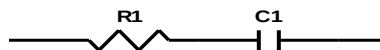


Figura 15. Circuito serie RC.

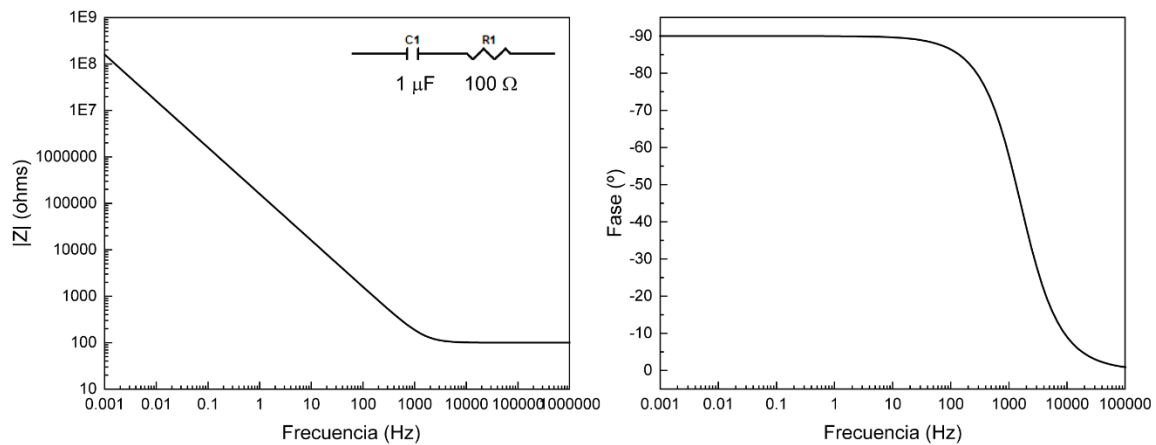


Figura 16. Gráficos de $|Z|$ vs Frecuencia (Hz) y Fase (°) Vs frecuencia (Hz) para un circuito RC serie.

Para el caso en donde la resistencia y el capacitor estén conectados en paralelo (Figura 17), la ecuación para la impedancia viene dada por la suma inversa de la impedancia.

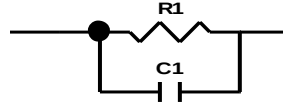


Figura 17. Circuito paralelo RC

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C}$$

La expresión quedaría de la siguiente forma:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + j\omega C$$

En dónde, $Z = \left(\frac{1}{R} + j\omega C\right)^{-1}$

Si multiplicamos y dividimos la expresión por $\frac{1}{R} - j\omega C$, luego de simplificar términos

resulta $Z = \frac{\frac{1}{R} - j\omega C}{\frac{1}{R^2} + \omega^2 C^2}$, finalmente la expresión de Z se expresa cómo:

$$Z = \frac{\frac{1}{R}}{\left(\frac{1}{R^2} + \omega^2 \cdot C^2\right)} - j \cdot \frac{\omega C}{\frac{1}{R^2} + \omega^2 \cdot C^2}$$

La respuesta de este circuito se observa en la Figura 18. Este gráfico muestra una transición de comportamiento capacitivo (altas frecuencias) a resistivo (bajas frecuencias) a una frecuencia característica $(RC)^{-1}$. En este caso, se trata de un filtro pasa bajos.

En el caso del circuito de la Figura 19, se muestra una resistencia en serie R1 conectada a un paralelo R2-C. La impedancia total de este circuito viene dada por:

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{(\omega C)^2(R_2^2 + (\omega C)^{-2})} - j \frac{R_2^2}{\omega C(R_2^2 + (\omega C)^{-2})}$$

La Figura 20 muestra el comportamiento de este circuito. Este circuito posee comportamiento resistivo tanto en los límites de alta y baja frecuencia, y la fase pasa por un máximo a una frecuencia intermedia.

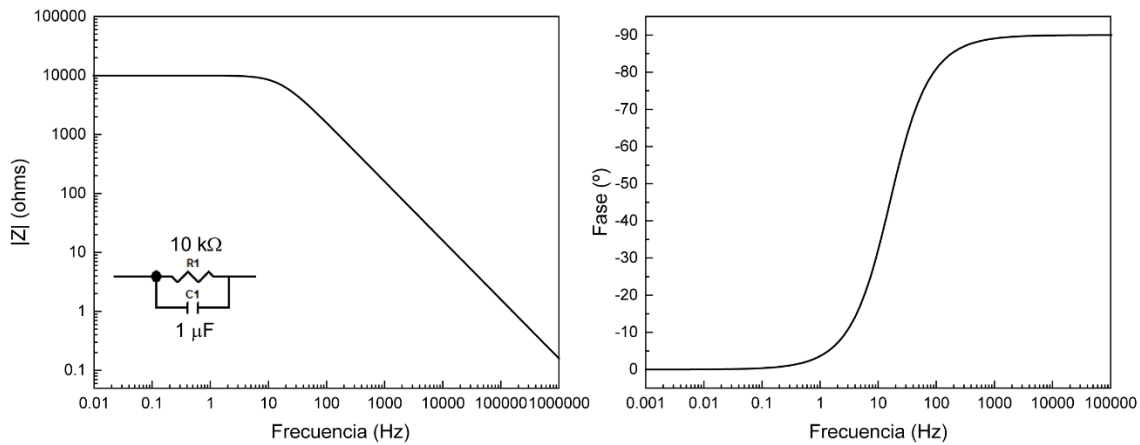


Figura 18. Gráficos de $|Z|$ vs Frecuencia (Hz) y Fase (°) vs frecuencia (Hz) para un circuito RC paralelo.

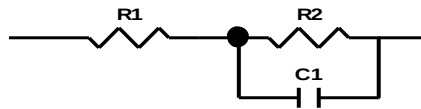


Figura 19. Circuito equivalente R-RC.

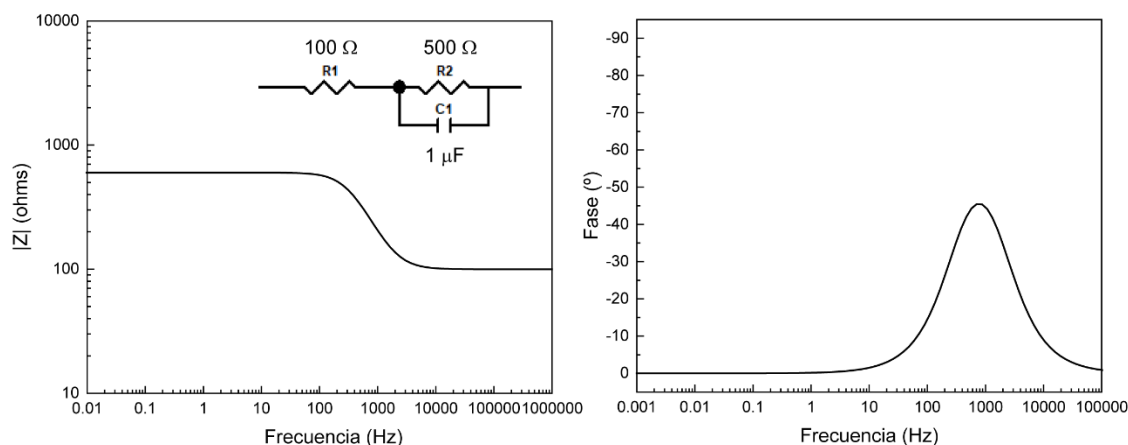


Figura 20. Gráficos de $|Z|$ Vs Frecuencia (Hz) y Fase ($^{\circ}$) vs frecuencia (Hz) para el circuito de la Figura 19.

Se ha estudiado el transporte iónico y electrónico en films poliméricos mediante mediciones experimentales de EI, las cuales luego se ajustan mediante un circuito equivalente que se plantea para cada sistema en estudio. Una vez realizado este ajuste se obtiene algún parámetro característico del sistema (como por ejemplo, la conductividad del material) y finalmente se plantea un mecanismo de transporte de carga para el caso dado. En este sentido, Hammond¹ y colaboradores estudiaron la conducción iónica rápida en films capa por capa y plantearon el circuito equivalente que se observa en la Figura 21. En este circuito, la resistencia R2 representa la resistencia de la multicapa al transporte iónico y C1 es la capacidad en la interfase multicapa/electrodo. El componente CPE1 se conoce como elemento de fase constante y modela capacidades no ideales, en este caso representa la capacidad de la película. Asimismo, Sangeeth² y colaboradores estudiaron el transporte electrónico por tuneo en films de monocapas autoensambladas de tioles mediante el método EGaIn, en este caso los circuitos equivalentes planteados se observan en las Figuras 22 y 23. En este caso C1 es la capacidad de la película y R1 es la resistencia del proceso de transferencia electrónica por efecto túnel a través de la misma. R2 y C3 son la resistencia de efecto túnel y la capacidad de la capa de óxido de Ga (Ga_2O_3) que recubre la punta de EGaIn. Estos componentes solo deben considerarse en puntas que han sido oxidadas intencionalmente para obtener una gruesa capa de este óxido.

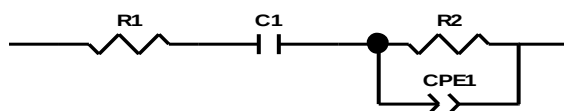


Figura 21. Circuito equivalente usado para el ajuste de los datos de impedancia (Hammond¹ y colaboradores).

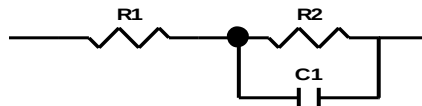


Figura 22. Circuito equivalente usado para el ajuste de las mediciones de impedancia (Sangeeth³ y colaboradores)

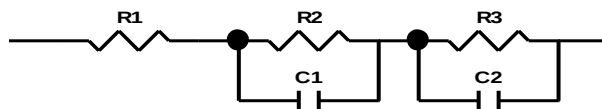


Figura 23. Circuito equivalente usado para el ajuste de las mediciones de impedancia (Sangeeth² y colaboradores).

2.3.2.1 Instrumentación:

Para medir la impedancia de las películas poliméricas, se diseñó y optimizó un set up experimental construido en el laboratorio el cual consiste en un analizador de respuesta de frecuencia (FRA) conectado al contacto superior del EGaIn/Ga₂O₃ y un amplificador de corriente (CA) (o un amplificador de transimpedancia comercial Keithley 428) conectado entre la muestra y la entrada del FRA. El FRA (Nf Instrumentos electrónicos S5720c) tiene un rango de banda ancha de 0.1mHz a 100kHz, a pesar de que las medidas fueron limitadas a un rango entre 0.01Hz hasta 100KHz. Con la finalidad de disminuir el ruido eléctrico, fue necesario minimizar la longitud de los cables sin blindaje y colocar el setup (ubicado a un metro del ángulo de contacto) en una caja de Faraday construida en el laboratorio. El FRA fue conectado a una computadora vía interfase GPIB (IEEE 488) y controlada por un software escrito en Visual Basic. En un experimento típico, para cada juntura, medimos cuatro espectros de impedancia usando diferentes escalas de amplificación con el CA (típicamente, las escalas de 10^4 , 10^5 , 10^6 , 10^7 V/A del CA hecho en el laboratorio) para barrer las frecuencias de las señales entre 0.01-1 Hz hasta 100kHz, tomando 10 muestras por década. La señal generada por el FRA (señal de onda sinusoidal con una amplitud de pico-pico de 100mV) fue emitida con un cable BNC. El contacto central fue conectado al contacto superior del EGaIn/Ga₂O₃. El centro del contacto del segundo cable BNC se conectó al sustrato inferior hacia la señal del CA. Finalmente, el contacto inferior (desapantallado) de ambos BNC se conectaron, para ambos equipos (FRA y CA) compartiendo una conexión común a tierra. La señal de salida del CA se conectó a la entrada del FRA, que determinó la impedancia compleja, Z ; como la relación entre la señal de entrada y el voltaje aplicado a la muestra del FRA (el valor de la impedancia final fue corregido por el factor de amplificación introducido en CA).

2.3.2 Elipsometría:

Es una técnica óptica empleada para la caracterización y la observación de eventos en interfases. Está basada en la transformación de la polarización que ocurre cuando un haz de luz polarizada es reflejado o transmitido en la interfase del film. Esta técnica permite obtener el espesor y los coeficientes ópticos (el índice de refracción, n , y el coeficiente de extinción, k) del film. La técnica esencialmente no es perturbadora y puede ser usada en mediciones in-situ, las cuales pueden ser muy sensibles. Es una técnica muy empleada en física, química y físico-química de superficies y films delgados.

Ahora bien, el fundamento físico de la técnica consiste en los cambios de polarización de la luz al incidir sobre la muestra. Esto puede explicarse considerando un haz de luz monocromático polarizado que incide sobre una muestra y/o película delgada de un espesor dado que recubre una superficie de un sustrato. El haz de luz que incide sobre la muestra se puede describir en función del vector de campo eléctrico $\mathbf{E}$ que tiene un comportamiento oscilante y a su vez se puede descomponer en dos componentes perpendiculares a la dirección de propagación (dirección que forma un ángulo θ con respecto al plano de incidencia), E_p y E_s , (Figura 24). Es posible obtener expresiones para estos componentes para el haz incidente así como también para el haz reflejado. Estas expresiones permiten relacionar los ángulos ψ y Δ que se conocen como ángulos elipsométricos y se miden experimentalmente con los parámetros ópticos que caracterizan al sistema: n y k del medio, de la película y del sustrato, el espesor de la película, d , el ángulo de incidencia, θ , y la longitud de onda del haz λ .³

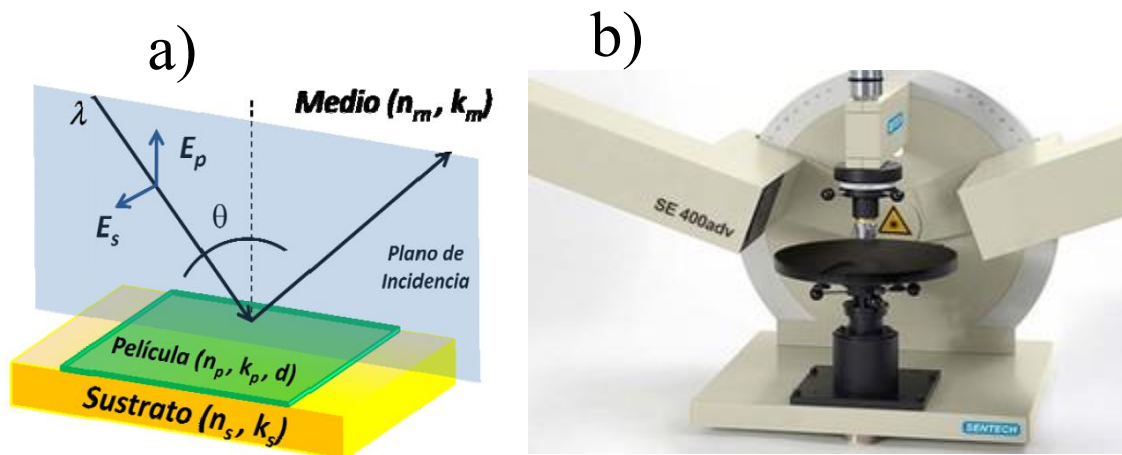


Figura 24. Panel a) Esquema mostrando un haz de luz polarizado de longitud de onda λ incidiendo con un ángulo θ sobre un sustrato recubierto con una película de espesor d . Se muestran las orientaciones de los componentes del vector de campo eléctrico perpendiculares y paralelos al plano de incidencia. (imagen tomada de la tesis del Dr. Mario Tagliazucchi). Panel b) Elipsómetro Sentech Instruments GmbH SE400.

2.3.3 Instrumentación

El espesor elipsométrico de las películas delgadas capa por capa se determinó usando un elipsómetro Sentech Instruments GMBH SE400 equipado con láser de He-Ne de 632.8 nm como fuente de luz polarizada (Figura 24). Todas las mediciones se realizaron con un ángulo incidente de $\theta=70^\circ$ y evitando variaciones de la posición del sustrato con el fin de mantener la alineación del sistema. Los parámetros elipsométricos, Ψ y Δ , fueron medidos sobre la superficie seca luego de cada paso de adsorción. Estos parámetros fueron analizados con un modelo considerando un film homogéneo sobre un sustrato semi-infinito, ajustando el espesor de cada capa, el índice de refracción y el coeficiente de extinción.³

2.4. Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier, método PM-IRRAS

La espectroscopía de absorción-reflexión (IRRAS, Infrared Reflection-Absorption), es una herramienta de caracterización de materiales que permite estudiar mediante espectroscopía infrarroja (IR) las vibraciones de las moléculas en superficies, permitiendo así obtener información estructural. La técnica consiste en hacer incidir un haz de luz sobre una superficie pulida, en donde el haz puede separarse en dos componentes: luz p-polarizada y s-polarizada, es decir de manera perpendicular y paralela con respecto al plano de incidencia, respectivamente. Esta técnica se usa principalmente para capas gruesas ($> 400 \text{ \AA}$), sin embargo, para medir capas ultradelgadas se utiliza principalmente espectroscopía Infrarroja por absorción-reflexión con modulación de la polarización ya que IRRAS se acerca a su límite de detección y serían necesarios tiempos muy largos de medición para mejorar la relación señal/ ruido.⁴

Ahora bien, en la espectroscopía por absorción-reflexión con modulación de polarización (Polarization Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy PM-IRRAS), el haz incidente se modula (a altas frecuencias, es decir, 50 kHz) entre las dos direcciones anteriormente mencionadas perpendicular (polarización p) y paralela (polarización s) respecto a la superficie de un metal. La primera componente permite obtener el espectro de referencia ya que es insensible a la presencia de una película de moléculas, mientras que la segunda componente se puede utilizar para obtener el espectro de la película.⁴

2.5 Espectroscopía UV-visible

2.5.1 Medidas de turbidez en solución para el sistema PEO / PSS: Para corroborar la formación de los complejos poliméricos en solución se midió la turbidez en las mezclas de ácidos polisulfónicos y PEO contenidos en una cubeta de 1 cm y con longitud de onda de $\lambda=400 \text{ nm}$ usando un espectrofotómetro Shimadzu UV-601. La extinción de la muestra está atribuida a la dispersión de la luz porque ni el PSSA ni el PEO absorben luz a 400 nm. Para los experimentos del Capítulo 3 (extinción vs fracción molar de PEO), mezclamos alícuotas

de soluciones de PEO y PSSA requeridas para alcanzar el objetivo de fracción molar y un volumen final de 2.0 mL. Ambas soluciones tenían 10 mM en unidades de monómero y un pH=0.1. Medimos la extinción de la solución inmediatamente luego de mezclar (se observó que la extinción de la muestra disminuyó con el tiempo). Las medidas fueron realizadas por duplicado. Para los experimentos de extinción vs pH, mezclamos volúmenes iguales de soluciones 10 mM en unidades de monómero de PEO y de ácido polisulfónico ajustado a pH 2. Se registraron los valores de extinción de la solución disminuyendo los valores de pH, el cual se ajustó mediante adición de 1 M o 10 M de HCl. Luego se corrigieron las medidas de extinción para tomar en cuenta el efecto de dilución debido a la adición de HCl.

2.6 Microscopía de Fuerza atómica

La Microscopía de Fuerza atómica es una técnica de adquisición de imágenes de alta resolución no óptica que fue demostrada por primera vez por Binning, Quate y Geber en 1985. Desde esa fecha se ha convertido en una poderosa herramienta para el análisis de superficies. El AFM permite obtener mediciones precisas no destructivas de la topografía y de las propiedades eléctricas, magnéticas, químicas, ópticas, mecánicas con una muy alta resolución.⁵

El principio fundamental del AFM se basa en la interacción entre una punta extremadamente afilada y la superficie de la muestra que se está estudiando. Esta punta, generalmente hecha de silicio o nitruro de silicio, está montada en un cantilever flexible. Mientras que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra, las fuerzas entre la punta y los átomos de la superficie (como las fuerzas de Van der Waals, electrostáticas o capilares) inducen una deflexión en el cantiléver. Los equipos de AFM pueden funcionar en distintos modos de operación:

1. Modo de contacto: La punta está en contacto directo con la muestra. Las fuerzas de interacción mantienen la punta en contacto, y la topografía de la muestra se obtiene registrando la deflexión del cantiléver.
2. Modo de Tapping (Intermitente): La punta oscila cerca de su frecuencia de resonancia y apenas toca la superficie en cada ciclo. Este modo reduce el daño a la muestra y minimiza las fuerzas laterales.
3. Modo de No contacto: La punta se mantiene cerca de la superficie sin tocarla, midiendo las fuerzas de Van der Waals a distancias muy pequeñas. Este modo es menos invasivo y adecuado para muestras suaves o frágiles.⁵

2.6.1 Instrumentación

Las imágenes de AFM fueron obtenidas en aire usando un microscopio con sonda de barrido (Agilent Technologies) aislada de vibraciones, y turbulencia de aire, y ruido acústico. Las imágenes fueron obtenidas usando una punta de Silicio (tip Pointprobe Plus PPP-CONT) (radio de <10 nm, fuerza constante de 0.2 N.m⁻¹, con una frecuencia de resonancia de 13

kHz) en modo contacto. La superficie topográfica de las películas delgadas capa por capa fue medida con un AFM usando una fuerza cercana a cero (típicamente -0.5 V) y una velocidad de barrido de 1 línea/s. Las funciones estadísticas 1D (gráficos de distribución de alturas) fueron calculados luego de remover parte de la multicapa de la película polimérica mediante rayado mecánico con la punta del AFM. Brevemente, una región seleccionada ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) fue escaneada repetidamente usando un punto de voltaje de 9.3 V con una velocidad de barrido de 5 líneas/s. Después de eso, se disminuyó el set point a -0.5 V y el área de barrido fue de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ para obtener imágenes que fuesen lo suficientemente planas y que expongan áreas iguales del sustrato y el film. Finalmente, las regiones seleccionadas fueron analizadas con el programa Gwyddion V 2.49 para obtener funciones estadísticas 1D. Todas las medidas de AFM se realizaron sobre las mismas muestras usadas para las medidas de EGaIn.

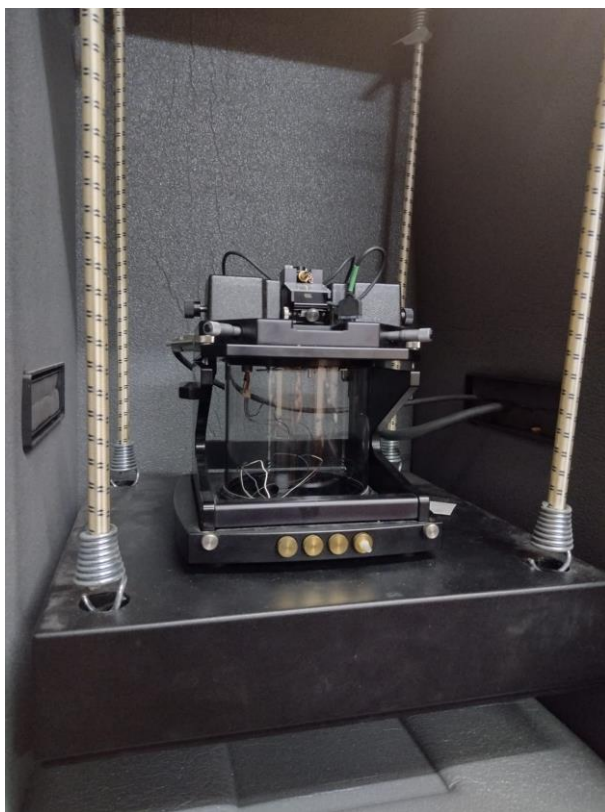


Figura 25. Microscopio de fuerza atómica AFM

2.7 Materiales

2.7.1 Soluciones y reactivos

Los reactivos empleados en el desarrollo de la parte experimental de la tesis se describen a continuación. Los siguientes reactivos se obtuvieron de Sigma-Aldrich: ácido poliacrílico en su forma sal de sodio PAA, (35% en agua, peso molecular 100000); poli(estiren sulfonato)

de sodio (PSS) (pesos moleculares 70000 y 1000000); polietilenimina (PEI) (peso molecular 750000); Nafion 117 (en ácido fórmico aprox 5% en una mezcla alifática baja de alcoholes y agua); óxido de polietileno (PEO) (peso molecular 100000) y polivinil sulfonato (PVS), cloruro de polialilamina PAH (Peso molecular 58000) y 3-mercapto-1-propanosulfonato de sodio, MPS. Las soluciones de los polielectrolitos fueron preparados con agua desionizada Milli-Q 18M Ω (Millipore), y se ajustó el pH de las soluciones usando 1 M de HCl o soluciones de NaOH. El electrodo de vidrio usado para medir el pH en todas las soluciones fue calibrado con una buffer pH 4.01 y 1.0 M HCl (pH=0.1). Cabe destacar que las soluciones de ácido de poli(estiren sulfónico) (PSSA), ácido poli(vinil sulfónico) (PVSA) y ácido poliacrílico (PAA) fueron preparadas por acidificación de las soluciones de las sales comerciales disponibles (PSS, PVS, y PAA, respectivamente) usando HCl. Las soluciones finales contienen, por lo tanto, una pequeña concentración de cationes sodio Na⁺ (que es igual a la concentración de monómeros del poliacido en solución, 10 mM) además del polímero y exceso de HCl. En el Capítulo 3 se muestra que estas pequeñas cantidades de iones Na⁺ no producen un efecto importante en la formación de complejos poliméricos.

El metal eutéctico EGaIn (75.5% Ga e Indio 24.5% en peso) fue preparado disolviendo 3.384 g de un cable de Indio (99.995% Sigma-Aldrich) en 10.429 g de Ga 99.99% (Rotometals, CA, USA) sumergido en un baño de agua caliente (70 °C). Otros reactivos fueron grado analítico, y fueron usados sin purificación.

2.8 Preparación de los sustratos

2.8.1 Sustratos convencionales: descripción de los sustratos convencionales

Sustratos planos TS:

Los sustratos de oro planos plantilla (TS, por sus siglas en inglés, template stripping) se prepararon siguiendo la metodología de Weiss⁴ y colaboradores. La preparación consiste en recubrir una oblea y/o disco de Si/SiO₂ (100) con una capa de 200 nm de oro mediante el método de evaporación térmica empleando para ello un equipo Edwards Auto 306, el cual consiste en un sistema de recubrimiento a una presión de <1.10⁻⁸ bar. Una vez obtenidos los discos recubiertos con oro, se colocó una gota de un adhesivo óptico Norland 61 el cual fue esparcido sobre la superficie, y luego se colocaron pedazos de vidrio con un área de 1 cm x 1 cm sobre la gota de adhesivo (Figura 26). El adhesivo se extendió sobre la superficie llenando así la brecha entre el vidrio y la superficie de oro. Este proceso fue repetido con piezas adicionales de vidrio, dejando los huecos laterales de aproximadamente 2-3 mm entre las piezas (Figura 27). Finalmente, el adhesivo óptico fue curado mediante irradiación UV con una lámpara durante 3 horas (UPV, modelo UVLS-28, 8W). Luego, las piezas de vidrio (con una capa de oro adherido) fueron mecánicamente removidas de la oblea. Como la superficie de oro expuesta estuvo en contacto con la superficie de Si/SiO₂, su rugosidad

(RMS=0.6 nm, medido por AFM) es menor que el valor típicamente obtenido para la metalización estándar.

Los sustratos obtenidos mediante metalización estándar fueron preparados mediante evaporación térmica de una capa adhesiva de 10 nm Ti/10 nm Pd sobre una superficie de Si 100, seguido por una capa de 200 nm de oro.

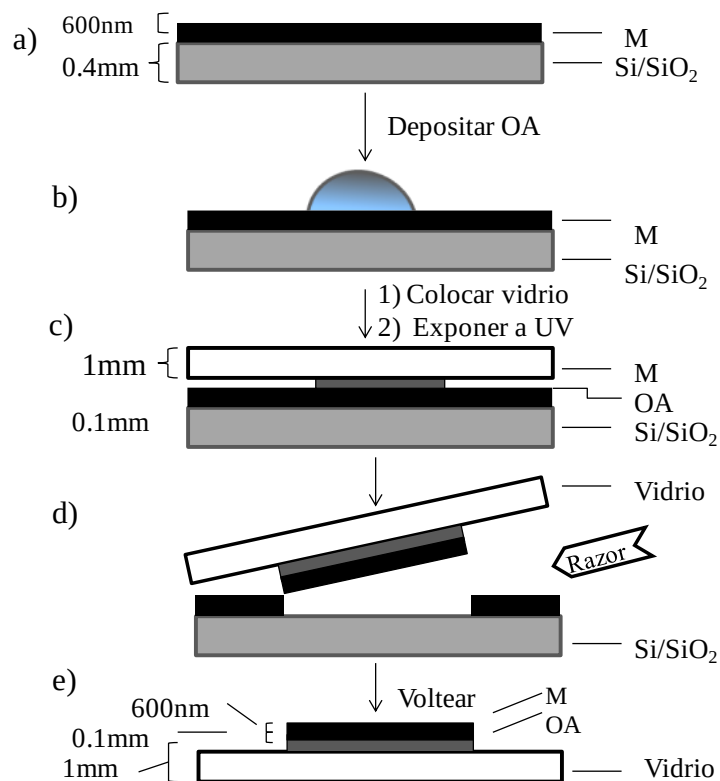


Figura 26. Diagrama esquemático del procedimiento de pelado de plantillas (template stripping, TS) usando la composición de vidrio/OA como soporte mecánico: (a) Se depositó un metal sobre un sustrato por evaporación térmica. (b) Se depositó una gota de adhesivo óptico sobre la superficie del metal. (c) Se colocó un vidrio sobre el adhesivo y curamos el mismo por exposición de luz UV por 1 hora, (d, e) Se usó una hoja tipo Gillete para remover el sustrato de vidrio/OA/metal (figura adaptada del trabajo de Weiss⁶).

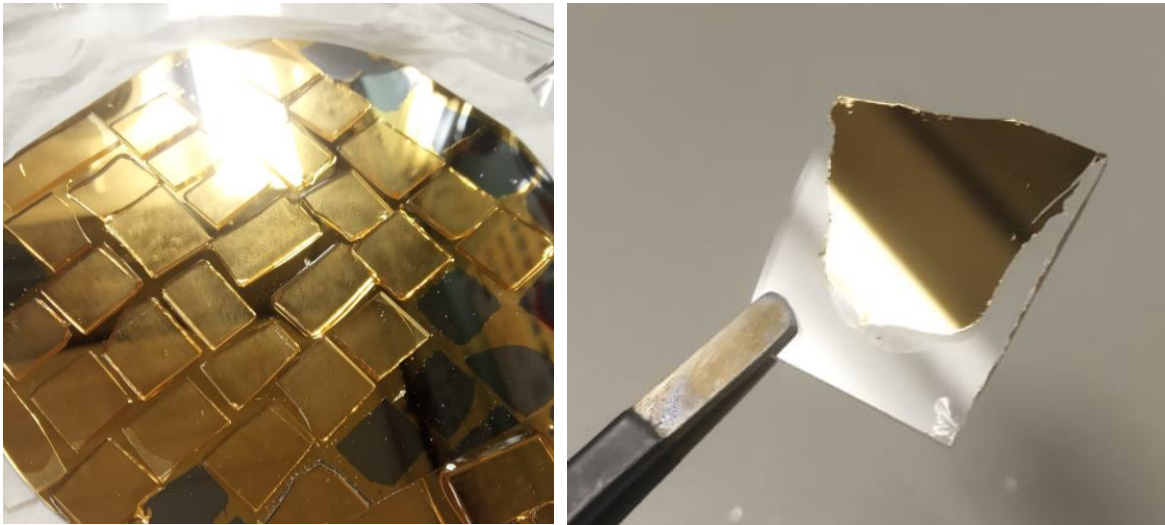


Figura 27. Preparación de los sustratos de oro planos mediante el método de plantilla.

A continuación se muestran las micrografías AFM obtenidas de los sustratos de oro rugoso (metalización estándar) y plano (método TS), puede observarse que estos últimos sustratos poseen una superficie más homogénea y plana.

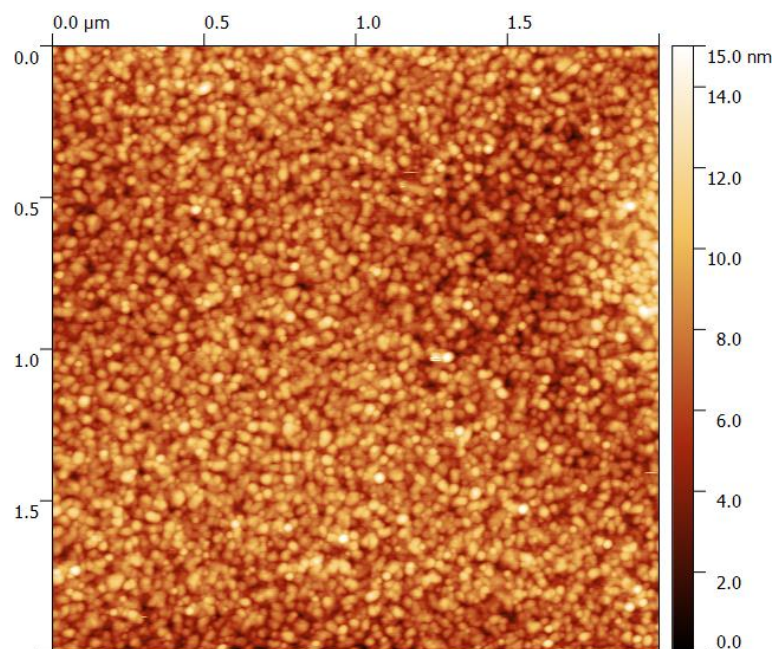


Figura 28. Micrografía del sustrato de oro rugoso.

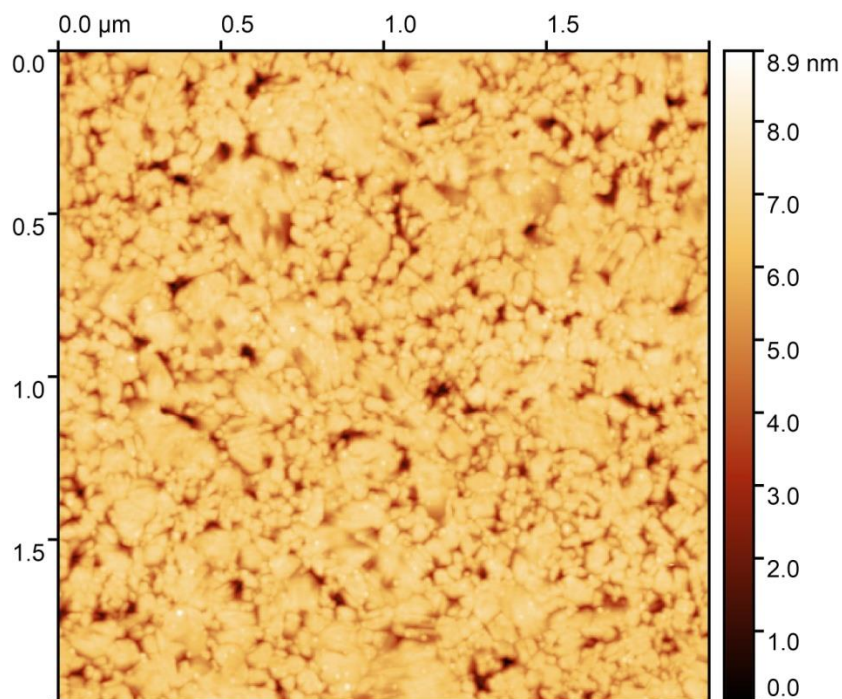


Figura 29. Micrografía del sustrato de oro plano

2.9 Ensamblados de películas delgadas capa por capa

Las películas delgadas de PEO/poliácido fueron preparadas sobre los sustratos descritos en la sección anterior, los cuales se limpiaron con etanol y se expusieron a ozono durante 20 minutos para eliminar cualquier residuo orgánico de la superficie. Seguidamente, depositamos una capa de PEI sobre el sustrato por inmersión en una solución de PEI 10 mM durante 15 minutos. Luego de enjuagar con agua Milli-Q, depositamos una capa de poliácido (10 mM) por inmersión durante 15 minutos en solución, enjuagando la muestra con agua Mili-Q ajustada a pH ácido y secado con nitrógeno. El mismo procedimiento fue repetido para depositar la capa de PEO usando 10 mM de solución de PEO en un paso de inmersión. El ensamblado alternado del poliácido y el PEO se repitió hasta que se alcanzó el número de capas deseado. Las soluciones de los poliácidos, PEO y el agua de lavado fueron ajustados al mismo pH usando 1 M o 10 M de HCl.

Por otra parte, los autoensamblados capa por capa de PAH/PAA se prepararon sobre sustratos de oro recién exfoliados. Primero, se confirió una carga superficial negativa al sustrato mediante la deposición capa por capa de 3-mercaptopropionato (MPS) mediante inmersión en una solución de MPS de 10 mM en 20 mM de H_2SO_4 durante treinta minutos. Después de enjuagar con agua Mili-Q, se depositó la primera capa de PAH mediante inmersión durante 15 minutos en una solución de 1 mg/mL, se enjuagó la muestra y se secó con nitrógeno. El procedimiento se repitió para depositar capas subsiguientes de PAA

(1mg/mL) y PAH hasta lograr el número deseado de capas. El pH de las soluciones de deposición de PAH y PAA fue 8 y 4, respectivamente. Cuando se tienen estas condiciones de pH=8 para PAH los aminos están poco cargados, por lo cual es necesario mucho PAH para comenzar las cargas del sustrato. Entonces se obtienen capas gruesas de PAH. Lo mismo pasa con PAA, a pH=4 los grupos carboxilo están como COOH. Esta elección de pH permite maximizar el espesor de las capas.

Referencias bibliográficas:

- (1) DeLongchamp, D. M.; Hammond, P. T. Highly Ion Conductive Poly(Ethylene Oxide)-Based Solid Polymer Electrolytes from Hydrogen Bonding Layer-by-Layer Assembly. *Langmuir* **2004**, 20 (13), 5403–5411. <https://doi.org/10.1021/la049777m>.
- (2) Sangeeth, C. S.; Wan, A.; Nijhuis, C. A. Equivalent Circuits of a Self-Assembled Monolayer-Based Tunnel Junction Determined by Impedance Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136 (31), 11134–11144.
- (3) Azzam, R. M. A.; Bashara, N. M., *Ellipsometry and Polarized Light*. North Holland Publishing Company: Amsterdam, 1977.
- (4) Collett, E., *Polarized Light: Fundamentals and Applications* Marcel Dekker Inc: New York, 1993; Vol. 36.
- (5) Binning, G.; Rohrer H.; Gerber Ch, Weibel E. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Applied Physics Letters*, (1982) 40,178 pag 178-180.
- (6) Weiss, E. A.; Kaufman, G. K.; Kriebel, J. K.; Li, Z.; Schalek, R.; Whitesides, G. M. Si/SiO₂-Templated Formation of Ultraflat Metal Surfaces on Glass, Polymer, and Solder Supports: Their Use as Substrates for Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **2007**, 23 (19), 9686–9694.

Capítulo 3

Estudio de la formación de complejos
interpoliméricos entre ácidos polisulfónicos y
poli(óxido de etileno)

3.1 Introducción:

Los complejos interpoliméricos (IPCs, por sus siglas en inglés) unidos por enlaces de hidrógeno¹⁻³ han sido estudiados ampliamente debido a sus aplicaciones en la formulación y liberación de medicamentos,^{1,2,4} membranas,⁵ emulsionantes,⁵ electrolitos en estado sólido⁶ y autoensamblado.⁷ La extensa literatura sobre estos complejos da como ejemplos varios tipos de aceptores poliméricos de hidrógeno, como el poli(óxido de etileno) (PEO),^{4,6-8} poli(vinilpirrolidona) (PVP),⁸ poli(N-isopropilacrilamida),⁹ poli(acrilamida),³ poli(4-vinilpiridina) (PVPy) y poli(N-caprolactama).¹⁰ Por otro lado, los ejemplos de poli(dadores) de hidrógeno están principalmente limitados a diferentes ácidos carboxílicos, con unas pocas excepciones que incluyen poli(fenoles),^{9,11,12} poli(alcoholes),¹³ y poli(anilina).¹⁴ La formación de IPCs entre un ácido poli(carboxílico) y un poli(aceptor) de hidrógeno requiere un pH ácido por dos razones:^{6,8,15} (i) el grupo carboxílico debe protonarse para formar el enlace de hidrógeno, y (ii) las repulsiones electrostáticas entre las cargas negativas de los carboxilatos desprotonados desestabilizan los IPCs. Por estos motivos, los IPCs de ácidos poli(carboxílicos) son estables sólo debajo de un pH crítico, el cual en la mayoría de los casos es menor que el pKa de un ácido carboxílico (monómero).^{6-8,15}

Teniendo en cuenta que los IPCs que se forman a través de uniones enlace hidrógeno son muy sensibles al pH, existen numerosos reportes que estudian la influencia del pH en su ensamblado y desensamblado. Los primeros films basados en enlace de hidrógeno fueron obtenidos por Rubner y colaboradores.¹⁰ Estos films fueron fabricados a partir de un polímero conductor, poli(anilina) (PAni), con otros polímeros no conductores, como por ejemplo alcohol poli(vinílico) (PVA), poli(acrilamida) (PAAm), PVP, y PEO. Casi simultáneamente, Wang y colaboradores¹⁶ reportaron films ultradelgados basados en enlace de hidrógeno a partir de PVP y ácido poli(acrílico) (PAA). Seguidamente, varios trabajos han sido reportados en este tema, tal es el caso de Sukhishvili y Granick¹⁷ quienes fabricaron una serie de films ensamblados mediante enlace de hidrógeno a partir de PEO y PVP como aceptores de hidrógeno y empleando PAA y ácido poli(metacrílico) PMAA como dadores de hidrógeno. En este caso, los autores estudiaron el comportamiento de desintegración de estos films a distintos valores de pH. Por otro lado, también se realizó una comparación de los sistemas PEO/PAA y PEO/PMAA, encontrándose que las características principales de las multicapas depositadas a pH=2 resultaron ser similares en ambos sistemas. Sin embargo, cuando se evaluó la estabilidad de las multicapas frente a cambios de pH, sí se encontraron diferencias significativas entre ambos sistemas: la desintegración de los films de PEO/PMAA se da a un valor de pH crítico pH=4.6 y para el PEO/PAA ocurre a pH=3.6 (es decir, una unidad menor). El pH crítico es el pH en el cual las multicapas enlazadas mediante enlace de hidrógeno se desintegran. Este pH depende de un balance entre la ionización interna y la fracción de los ácidos carboxílicos disponibles para formar los enlaces de hidrógeno. La diferencia entre PEO/PMAA y PEO/PAA puede explicarse teniendo en cuenta que el pKa del monómero de PAA es menor que el pKa del monómero del PMAA, por lo tanto, las

películas PEO/PMAA tendrán un rango de pH de estabilidad más amplio que las películas PEO/PAA. Al mismo tiempo, ambas multicapas lograron ser estables a la misma fracción de grupos carboxílicos ionizados (cerca del 2-3 %), lo que sugiere que la fuerza del enlace de hidrógeno de ambos poliacidos con los grupos éter del PEO son similares.

Hasta aquí, hemos repasado algunos de los aspectos más importantes de la literatura en lo que respecta a los IPCs basados en uniones enlace de hidrógeno. Como puede apreciarse, uno de los bloques poliméricos más utilizados en este tipo de IPCs es el PEO. Este polímero, además de tener la característica de ser poli(aceptor) de hidrógeno, también es conocido por su particular desempeño como electrolito sólido en baterías de litio (ver Capítulo 1).¹⁸ El PEO ha sido utilizado para ese fin ya que posee propiedades de solvatación extremadamente buenas para una amplia variedad de sales mediante la interacción de los oxígenos éter con los cationes. En particular se ha visto que al combinar PEO con sales de Litio se obtienen electrolitos poliméricos con conductividades del orden de 10^{-8} - 10^{-6} S.cm⁻¹. Como el PEO tiene una estructura cristalina de repetición regular -CH₂-CH₂-O- a temperatura ambiente, los cationes litio no pueden moverse libremente. Sin embargo, si la temperatura de trabajo es superior a 80 °C (temperatura de transición vítrea del PEO) la movilidad de las cadenas de PEO permite un incremento en la movilidad de Li⁺ entre oxígenos de PEO, aumentando de esta manera la conductividad hasta valores del orden de 10^{-3} S.cm⁻¹. Por estos motivos, gran parte de la comunidad científica está interesada en idear estrategias para bajar la temperatura de transición vítrea y de esta manera aumentar la conductividad a temperatura ambiente. Se ha empleado PEO en films ensamblados de PEO/PAA por ejemplo en el trabajo realizado por Hammond y colaboradores ⁶, obteniéndose valores de conductividad de 10^{-5} S.cm⁻¹.

Este capítulo explora la posibilidad de emplear PEO con otros poliacidos diferentes de PAA para la formación de multicapas autoensambladas. Se demuestra la preparación exitosa de películas con PSSA (ácido poli(estiren sulfónico)) y Nafion. Las propiedades de transporte de las películas PEO/PSSA se discuten en el Capítulo 5.

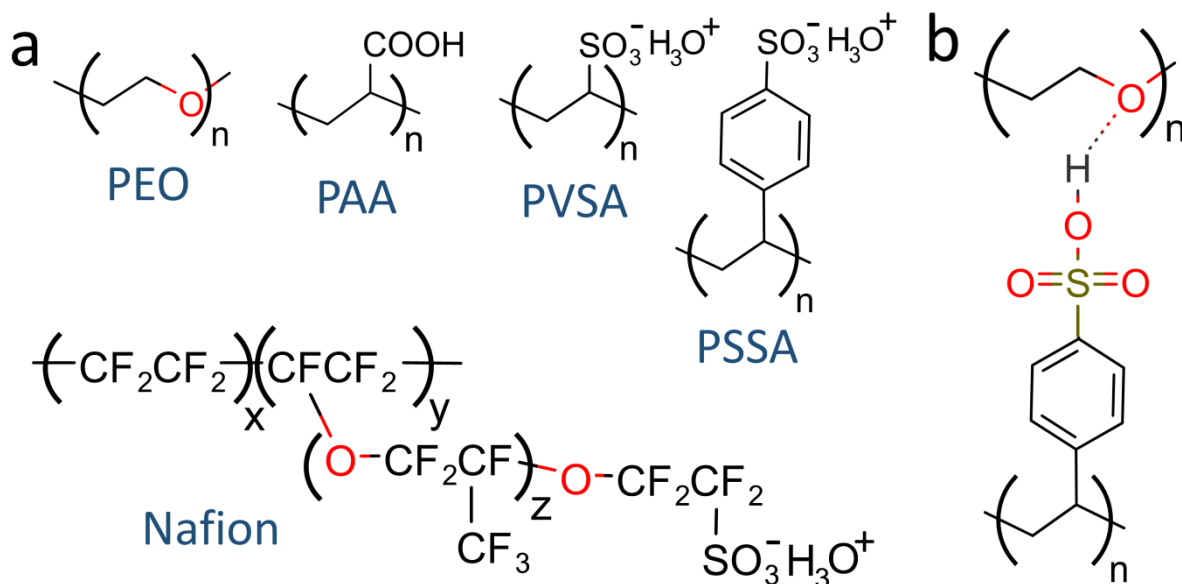


Figura 1. (a) Estructura de los polímeros usados en este capítulo. PEO: óxido de polietileno, PAA: ácido poliacrílico, PVSA: ácido poli(vinil sulfónico), y PSSA: ácido poli(estireno sulfónico). Las soluciones de PAA, PVSA y soluciones de PSSA contienen cationes de sodio (en la misma concentración que monómeros de poliácido) originados para los polielectrolitos usados para preparar las soluciones (ver Capítulo 2). b) Estructura propuesta de los IPCs de PSSA/PEO.

3.2 Resultados

3.2.1 Precipitación de IPCs desde solución.

Comenzamos explorando la formación de IPCs mediante la mezcla de soluciones de PEO y de distintos ácidos polisulfónicos (ver estructuras en Figura 1). Para ello, se determinó la dispersión de luz de la muestra debido a la formación de un precipitado de IPC mediante un espectrofotómetro. Para corroborar la formación de los complejos poliméricos en solución se midió la turbidez en las mezclas de ácidos polisulfónicos y PEO contenidos en una cubeta de 1 cm y a una longitud de onda de $\lambda=400$ nm. La extinción de la muestra está atribuida a la dispersión de la luz porque ni el PSSA ni el PEO absorben luz a 400 nm. Mezclamos las alícuotas de soluciones de PEO y PSSA de concentración 10 mM en unidades de monómero y un pH=0.1, requeridas para alcanzar el objetivo de fracción molar de PEO (x_{PEO}) deseada y un volumen final de 2.0 mL. La Figura 2a muestra el gráfico de extinción vs x_{PEO} . Medimos la extinción de la solución inmediatamente luego de mezclar (se observó que la extinción de la muestra disminuyó con el tiempo). Se observa que la formación del IPC (mayor extinción de luz) que puede relacionarse con la turbidez de la solución, esta favorecida para $x_{\text{PEO}} = 0.5$, lo cual indica que existe una estequiometria 1:1 entre monómero de PSSA y de PEO, de acuerdo a la estructura propuesta en la Figura 1b.

La Figura 2b muestra el efecto del pH en la turbidez para diferentes mezclas de ácido polisulfónico/PEO. Las mezclas de PSSA/PEO muestran un aumento pronunciado en la dispersión de la luz por debajo de un pH menor a pH ~ 0.5 . Este pH crítico mostró ser

prácticamente insensible al peso molecular de PSSA (ver puntos negros y rojos en la Figura 2b). Las mezclas de Nafion/PEO muestran un pH crítico menor a 1 y las mezclas de PVSA/PEO no evidencian precipitación de IPCs incluso a un pH menor a 0. Curiosamente, la formación de IPCs de ácido policarboxílico/PEO en solución tienen pH críticos en el rango de 2.0-4.5^{7,19,20} (ver la Figura 2c). Estos pHs son menores que el pKa típico de un ácido carboxílico, $pK_{aCOOH} \approx 4.8$.²¹ Por otro lado, los pH críticos para los IPCs de PSSA/PEO y Nafion/PEO (0.5 y 1.0, respectivamente) son mucho mayores que el rango de pKa reportado para ácidos sulfónicos, $pK_{aSO_3H} = -1.5$ a -5.9 .²²

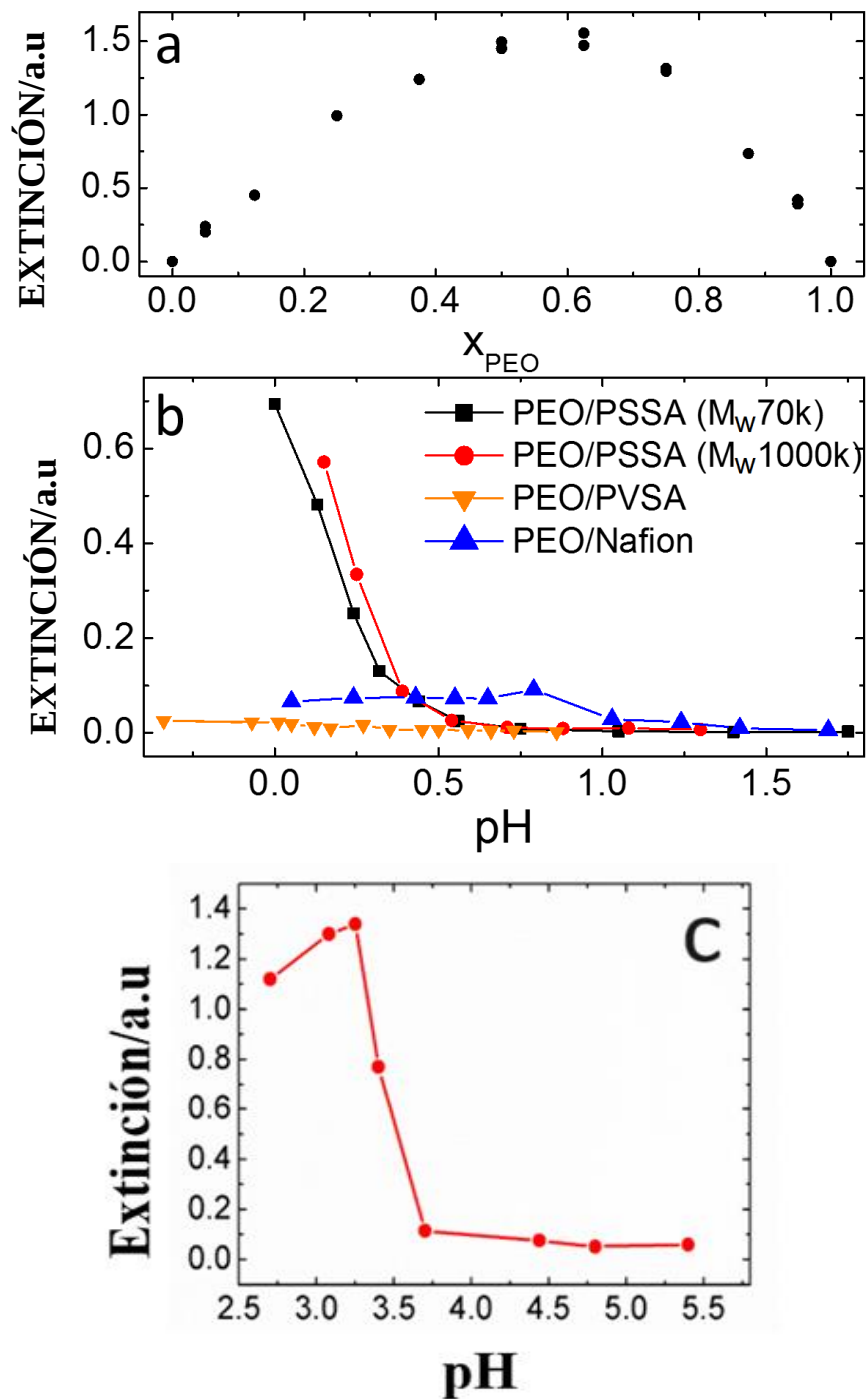


Figura 2. (a) Turbidez de mezclas de PEO/PSSA medidas por la extinción a 400 nm como una función de la fracción de monómeros de PEO+PSSA en solución. La concentración de monómeros total fue 10 mM y el pH fue 0.1 (HCl 1.0 M). b) Extinción de mezclas de PEO/ácido poli(sulfónico), para $x_{PEO}=0.5$, en función del pH de la solución. La concentración de PSSA, PVSA y soluciones PEO fue 10 mM, y la concentración de Nafion fue 1 mg mL⁻¹. c) Turbidez de una mezcla de PEO/PAA (1:1 Mezcla de 10 Mm PEO y 10 mM PAA) medida como extinción a 400 nm en función de pH. El pH fue ajustado con HCl 3M. El pH crítico determinado para el experimento es 3.65.

3.2.3 Deposición capa por capa de complejos de PEO y ácidos poli(sulfónicos).

Los complejos poliméricos pueden ser depositados en forma de películas delgadas mediante la técnica de autoensamblado capa por capa (LbL por sus siglas en inglés).²³ En este sentido, logramos depositar películas LbL de PSSA/PEO en una superficie plana de silicio recubierta por oro sólo cuando las soluciones de polímeros y lavado tenían un pH menor a 1.0. La deposición de Nafion/PEO a partir de soluciones con pH=0.1 también tuvo éxito (no se exploraron valores de pH más altos). Por otro lado, la deposición de PVSA/PEO no tuvo éxito incluso cuando las soluciones de deposición tenían un pH=0.1 (HCl 1.0 M), lo cual concuerda con la falta de precipitación de IPCs a partir de mezclas de PVSA/PEO en solución. La Figura 3a muestra que el espesor de la película de LbL de PSSA/PEO (medidos por elipsometría) aumenta monotónicamente en función del número de capas depositadas. El crecimiento no lineal observado es similar al observado previamente en algunas películas LbL de poli(ácido carboxílico)/PEO.^{8,14}

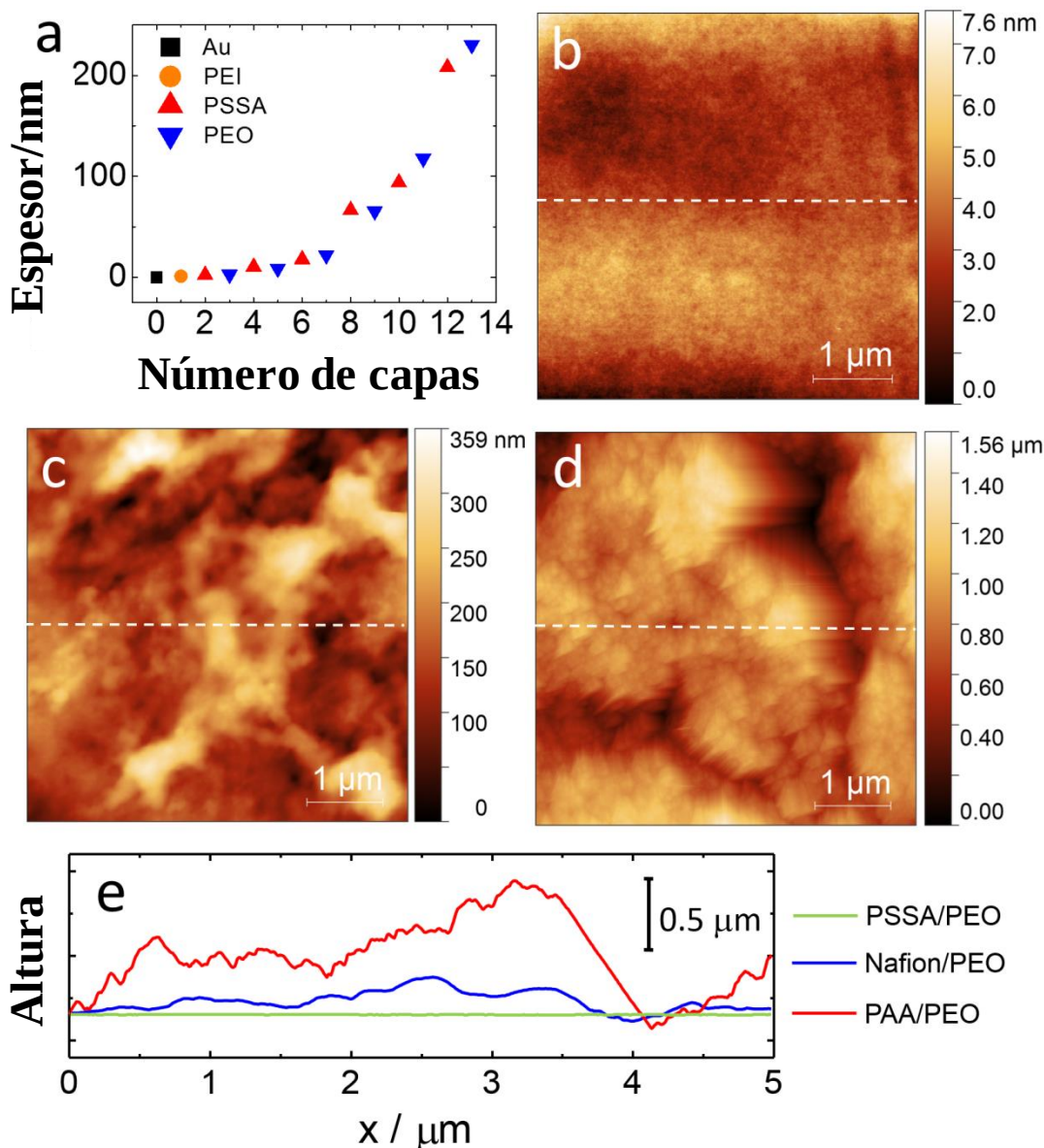


Figura 3. (a) Espesor elipsométrico en función del número de capas adsorbidas para la deposición LbL del film de PSSA/PEO a pH 0.5. El sustrato fue una superficie de oro cubierta con una capa única de PEI (polietilenimina ramificada). (b-d) Imágenes topográficas de AFM de los films LbL b) (PSSA/PEO)₅ PSSA depositado a partir de las soluciones de pH 0.1, c) (Nafion/PEO)₁₀ depositado a partir de soluciones de pH=2. e) Perfiles de altura a lo largo de las líneas punteadas en paneles b-d.

La Figura 3b-d muestra las imágenes AFM topográficas de films de PSSA/PEO, Nafion/PEO y PAA/PEO, respectivamente. Los espesores de los films (medidos por AFM mediante remoción mecánica de los films, ver Figura 4) fueron (306 ± 15) nm, (1080 ± 80) nm y (535 ± 44) nm, respectivamente (todos los films tienen 6 bicapas). Tal como puede verse en la figura, el film de PAA/PEO es más rugoso que el film de Nafion/PEO y el que resultó ser más homogéneo fue el film de PSSA/PEO. La baja rugosidad de este film (rugosidad cuadrática media, rms, de 1.3 nm medida con el programa Gwyddion) podría indicar la existencia de un proceso de recocido o envejecimiento durante su preparación.²⁴ La Figura

Se muestra los perfiles de altura a lo largo de las líneas seleccionadas para estas tres muestras. En la Figura 4 pueden observarse los films de Nafion/PEO y el de PAA/PEO. La rugosidad del film de Nafion/PEO fue de 159 nm, y la rugosidad del film de PAA/PEO fue de 230 nm.⁶

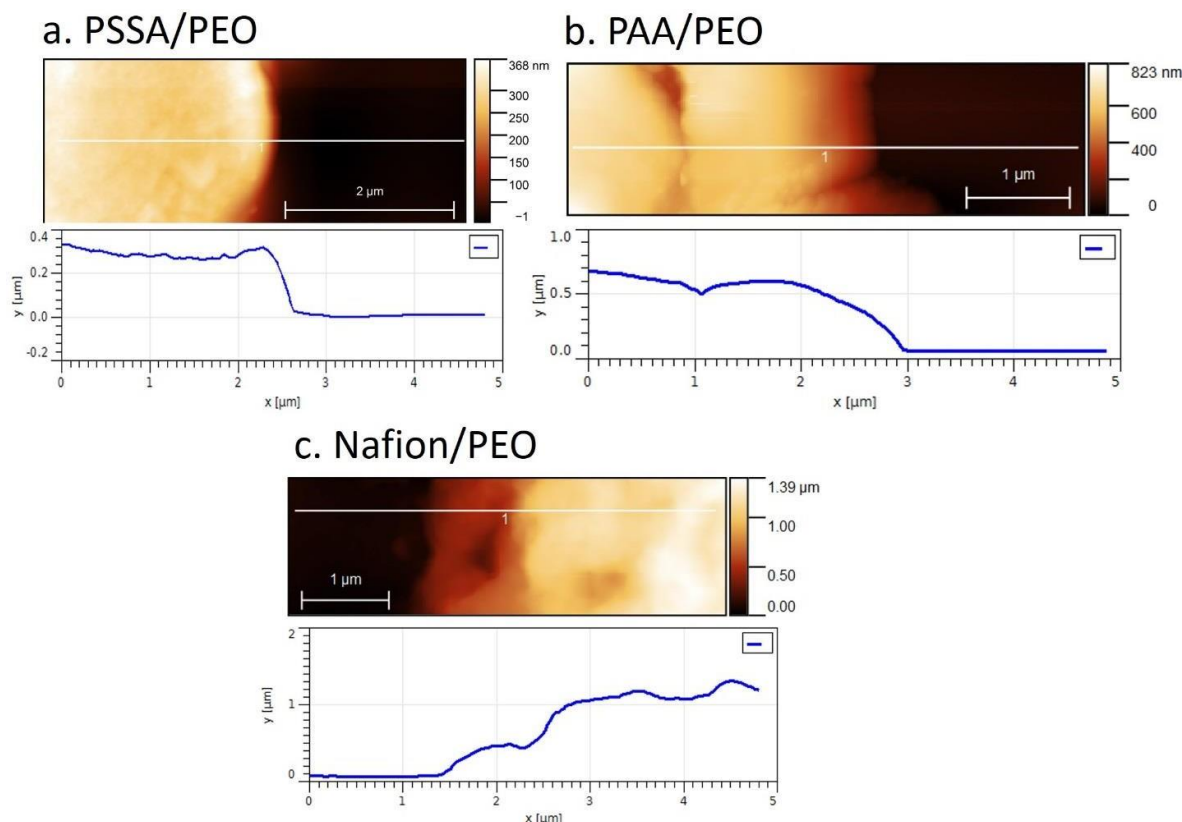


Figura 4. Imágenes topográficas de AFM (imagen superior en cada panel) para films de LbL en un sustrato de oro. Los films fueron parcialmente removidos por rayado de la superficie con un alambre de oro. Los gráficos inferiores en cada panel muestran los perfiles de altura que fueron usados para determinar el espesor del film. Los films corresponden a los que se muestran en la figura: a) PSSA/PEO (306±15) nm, b) PAA/PEO: (535±44) nm y c) Nafion/PEO (1080±80) nm.

3.3 Medidas de espectroscopía infrarroja

Con el fin de caracterizar las interacciones entre pares de polímeros, medimos los espectros infrarrojos (utilizando espectroscopía de reflexión-absorción infrarroja, IRRAS) de las películas preparadas mediante autoensamblado capa por capa (LbL) y de muestras de polímeros puros depositadas sobre el sustrato mediante deposición por gota seguido de secado (*drop casting*) desde soluciones de pH 0.1 y secadas con nitrógeno. En la región espectral de 1800-900 cm^{-1} , los espectros de las películas de PSSA y Nafion puros (ver líneas rojas en la Figura 5a y 5b, respectivamente) son consistentes con los de los poli(ácidos) respectivos hidratados,²⁵ que contienen grupos $\text{SO}_3^-\text{H}_3\text{O}^+$, en lugar del grupo sulfónico no hidratado, SO_3H .²⁵ Este resultado confirma que los ácidos sulfónicos están completamente

disociados, incluso en soluciones acuosas altamente ácidas. Las curvas negras en las Figuras 5a y b muestran los espectros de las películas PSSA/PEO y Nafion/PEO en la región espectral de 1800-900 cm^{-1} , respectivamente. El espectro de las películas PSSA/PEO muestra bandas intensas de PSSA en 1035 cm^{-1} (asociadas al estiramiento simétrico de los grupos SO_3),^{26,27} 1130 cm^{-1} (estiramiento simétrico de SO_2),²⁶⁻²⁸ 1184 cm^{-1} y 1213 cm^{-1} (estiramiento antisimétrico de SO_3^-), y las bandas de PEO a 946 cm^{-1} (rocking de CH_2),²⁹ 1100 cm^{-1} (combinación de vibraciones simétricas y asimétricas COC, y estiramiento CC y vibraciones de balanceo CH_2 ¹⁷), 1351 cm^{-1} (balanceo de CH_2 ^{29,30}) y 1453 cm^{-1} (modos de tijera/deformación de CH_2 ³⁰). El film de Nafion/PEO exhibe las mismas bandas ya asignadas al PEO en el espectro de PSSA/PEO y las bandas siguientes atribuidas al Nafion: 1163 cm^{-1} (CF_2 estiramiento simétrico³¹), 1258 cm^{-1} (CF_2 estiramiento asimétrico³¹) y 1300 cm^{-1} (vibraciones de enlace CF_2). Una lista de todas las bandas de IR en la Figura 5 y sus respectivas asignaciones se muestran en las Tablas 1 y 2.

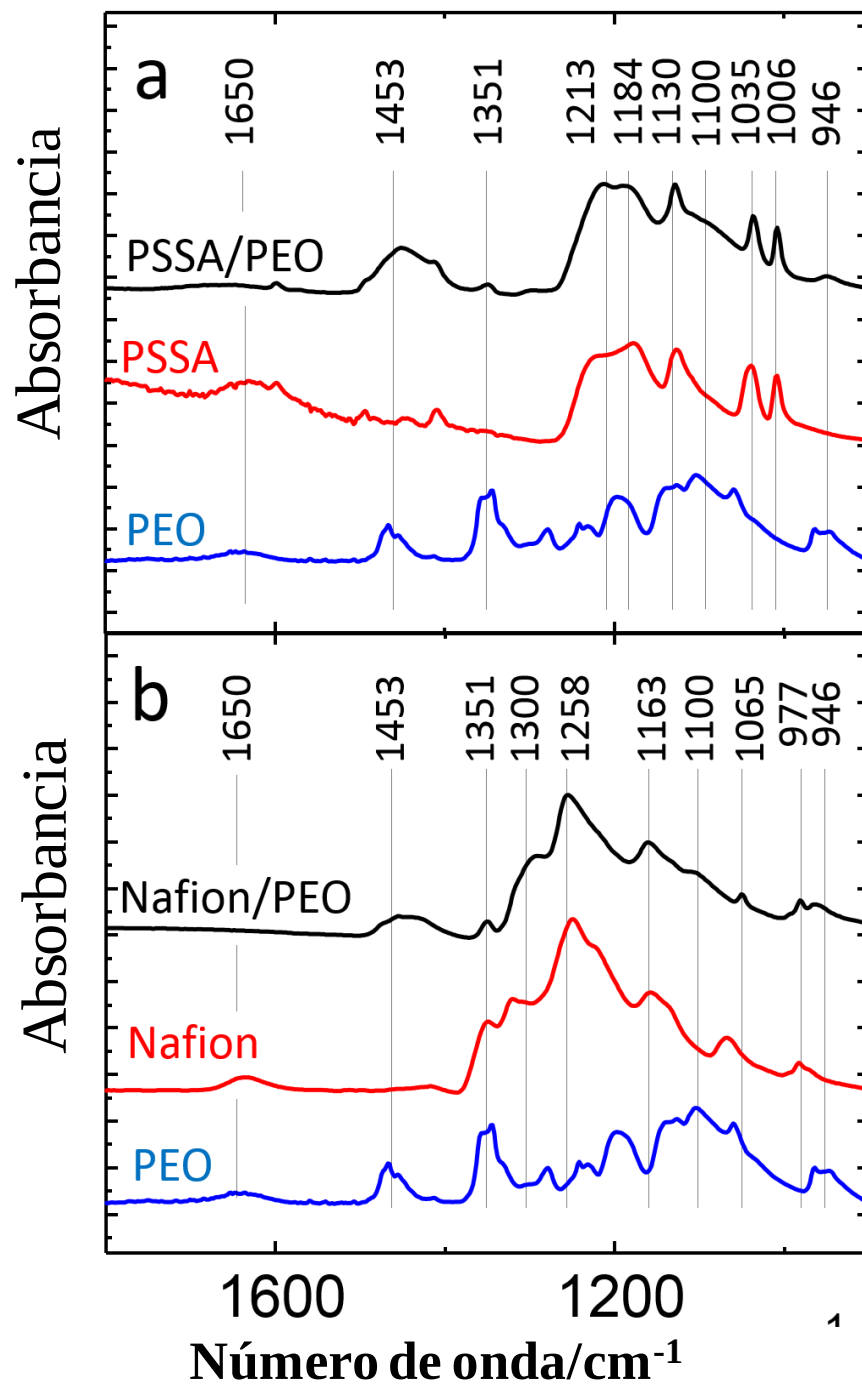


Figura 5. Espectro infrarrojo (IRRAS) en la región de 1800-900 cm^{-1} para los films LbL mixtos (PSSA/PEO y Nafion/PEO, los mismos films de la figura 3) y los films poliméricos puros obtenidos a partir de soluciones a pH 0.1 (PSSA, PEO y Nafion).

Tabla 1. Resumen de las bandas de absorción en el espectro IRRAS de PSSA/PEO en los films LbL en las Figuras 4a y 5a.

Número de onda/cm ⁻¹	Polímero	Asignación	Referencias
946	PEO	Balanceo de CH ₂	1
1035	PSSA	Estiramiento simétrico SO ₃ ⁻	2,3
1100	PEO	Vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico COC, CC estiramiento y vibraciones de balanceo CH ₂	4
1130	PSSA	Estiramiento simétrico del SO ₂	2,3,32
1184,1213	PSSA	Estiramiento antisimétrico SO ₃ ⁻	2,3
1352	PEO	Balanceo CH ₂	1,5
1453	PEO	Tijeras/Deformación de CH ₂	5
1650	PEO y PSSA	Modo del agua deformación	2,3,6
2848,2886,2921	PEO y PSSA	Estiramiento alifático C-H	10
3053	PSSA	Estiramiento aromático C-H	8
3053	PSSA/PEO IPC	Estiramiento O-H en SO ₃ H/complejo éter	En esta tesis 33
3194	PSSA/PEO IPC	Asignación no definitiva, puede estar relacionada con el H ₃ O ⁺ hidratado	En esta tesis 33
3454 (ancha)		Modos de estiramiento O-H	7

Tabla 2. Resumen de las bandas de absorción en el espectro IRRAS de Nafion/PEO en las Figuras 6a y Figuras 6b.

Número de onda/cm ⁻¹	Polímero	Asignación	Referencias
946	PEO	Balanceo CH ₂	1
977	Nafion	Modos de estiramiento de C-O-C y C-F	8
1065	Nafion	Estiramiento simétrico SO ₃ ⁻	2,8,15
1100	PEO	Vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas CC, estiramiento y	4

		vibraciones de balanceo CH ₂	
1163	Nafion	Estiramiento simétrico CF ₂	4
1258	Nafion	Estiramiento simétrico CF ₂	4
1300	Nafion	CF ₂ enlace	8
1352	PEO	Aleteo CH ₂	1,5
1453	PEO	Tijera/deformación CH ₂	5
1650 (ancha)	PEO y PSSA	Modo de deformación del agua	2,3,6,17
2886	PEO	C-H estiramiento alifático	15
3065	Nafion/PEO IPC	Estiramiento O-H en SO ₃ H/complejo de éter	Esta tesis ³³
3183	Nafion/PEO/ IPC	Asignación no definitiva, puede estar relacionada a la hidratación H ₃ O ⁺	Esta tesis ³³
3454 (ancha)		Estiramiento del agua O-H	7

El hecho de que los espectros de las películas LbL de PSSA/PEO y Nafion/PEO muestren bandas tanto del PEO como del ácido poli(sulfónico) confirma la presencia de ambos componentes en las películas. Las Figuras 6a y 6b muestran las regiones espectrales de 3800-2500 cm⁻¹ de las películas LbL de PSSA/PEO y Nafion/PEO, respectivamente, y los polímeros depositados por *drop casting* correspondientes. En ambas películas LbL, observamos una marcada disminución (con respecto a los polímeros depositados por *drop casting*) en la absorbancia de la banda de estiramiento de O-H debido al agua adsorbida en 3450 cm⁻¹. Esta disminución es consistente con la desaparición de la banda en 1650 cm⁻¹ (atribuida al modo de flexión de agua) en las películas LbL, ver Figura 5a y 5b. Por lo tanto, las bandas en 1650 y 3450 cm⁻¹ indican que las películas LbL están menos hidratadas que las películas de polímero depositadas por gota.

Las películas LbL de PSSA/PEO y Nafion/PEO también muestran dos nuevas bandas de absorción intensas en aproximadamente 3190 cm⁻¹ y 3060 cm⁻¹, respectivamente, lo que suponemos que nos indica cambios importantes en las interacciones de enlace de hidrógeno de los polímeros al formarse el IPC. En los IPC de ácido carboxílico/poliéter, la banda de estiramiento de O-H de complejos COOH/éter enlazados por hidrógeno se observa aproximadamente en 3100 cm⁻¹. Por lo tanto, asignamos tentativamente la banda de aproximadamente 3060 cm⁻¹ en los espectros de PSSA/PEO y Nafion/PEO al estiramiento

de O-H enlazado por hidrógeno al éter. Nótese que el Nafion puro carece completamente de bandas de absorción en esa frecuencia (ver Figura 6b). El estiramiento de C-H aromático del PSSA aparece en esa región, pero creemos que por sí solo no puede explicar la banda en 3053 cm^{-1} en los espectros de PSSA/PEO debido a su baja intensidad (ver espectros de PSSA como línea roja en la Figura 6a). No tenemos una asignación clara para la banda en aproximadamente 3190 cm^{-1} , aunque en el pasado se ha asociado una banda en esa frecuencia con iones H_3O^+ hidratados.^{34,35} Basándonos en la evidencia espectroscópica y en la estructura de los IPC de ácido carboxílico/PEO, proponemos tentativamente la estructura de la Figura 1b para los IPC de ácido polisulfónico/PEO, reportados en este estudio. Se puede esperar algún grado de transferencia de protones del ácido sulfónico al éter; sin embargo, hay que tener en cuenta que no se anticipa la protonación de los grupos éter en PEO en soluciones acuosas ácidas (el pKa del éter dietílico protonado se informa que es -3.6³⁶).

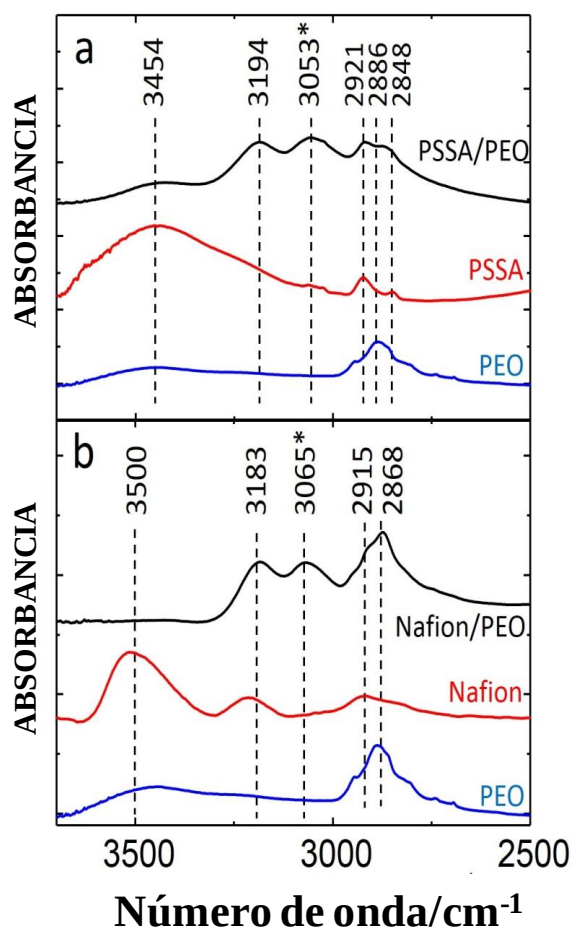


Figura 6. Espectro infrarrojo (IRRAS) en la región espectral entre 3800-2500 cm^{-1} de las películas poliméricas PSSA/PEO y Nafion/PEO, los mismos films de la Figura 3, y los polímeros depositados por secado de gota a partir de soluciones de pH 0.1 (PSSA, PEO y Nafion).

3.4 Discusión de las fuerzas de los enlaces de hidrógeno en complejos de ácido sulfónico/éter y complejos de ácidos carboxílicos/éter y su efecto en el equilibrio ácido-base.

Los grupos SO_3H están completamente disociados en solución acuosa debido a su fuerte acidez, por lo que resulta intrigante que este grupo pueda existir en un IPC con poli(éteres) en presencia de agua. Una pregunta relacionada es por qué los pHs críticos de los IPCs de PSSA/PEO y Nafion/PEO (0.5 y 1.0 respectivamente) son significativamente más altos que los $\text{pK}_{\text{aSO}_3\text{H}}$, mientras que los pH críticos de los IPCs de poli(ácidos carboxílicos) enlazados por hidrógeno son menores que el pK_{aCOOH} .^{6-8,19} Creemos que el factor principal que contribuye a la estabilidad de los IPCs de PSSA/PEO y Nafion/PEO es la fuerza de interacción de enlace de hidrógeno de $\text{SO}_3\text{H}/\text{éter}$.

Para contestar estos interrogantes se estudió la fuerza de los enlaces de hidrógeno $\text{SO}_3\text{H}/\text{éter}$ y $\text{COOH}/\text{éter}$ mediante cálculos de estructura electrónica en pequeñas moléculas modelo (cálculos DFT realizados por el Dr. Mario Tagliazucchi).³³ Se utilizó éter dimetílico, $\text{O}(\text{CH}_3)_2$, como contraparte de molécula pequeña de PEO y ácido acético (CH_3COOH), ácido metano sulfónico ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) y ácido bencensulfónico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$) como modelos moleculares para PAA, PVSA y PSSA, respectivamente. La Figura 7 muestra las estructuras de los distintos complejos y la Tabla 3 muestra las energías del complejo y las energías predichas (ambas columnas muestran la misma energía expresada en distintas unidades).

Tabla 3. Energías calculadas de estructura electrónica (para el cálculo de $k_B T$ se usó $T = 298 \text{ K}$).

Complejo	Energía (kJ mol^{-1})	Energía ($k_B T$)
$\text{CH}_3\text{COOH} \dots \text{O}(\text{CH}_3)_2$	38.5	15.5
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} \dots \text{O}(\text{CH}_3)_2$	54.9	22.2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} \dots \text{O}(\text{CH}_3)_2$	64.3	26.0

El complejo $\text{CH}_3\text{COOH} \dots \text{O}(\text{CH}_3)_2$ es menos estable que los complejos formados por éter dimetílico y ácidos sulfónicos. El hecho de que $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ forma un enlace de hidrógeno más fuerte que el $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ está de acuerdo con la observación que PSSA forma IPCs, pero PVSA no.

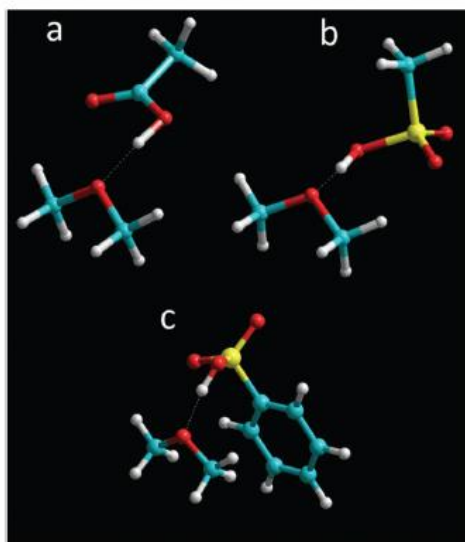
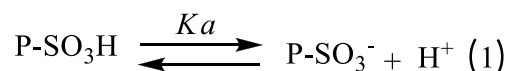
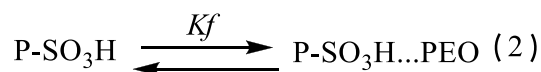


Figura 7. Estructuras de (a) $\text{CH}_3\text{COOH}\dots\text{O}(\text{CH}_3)_2$, b) $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}\dots\text{O}(\text{CH}_3)_2$ y (c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}\dots\text{O}(\text{CH}_3)_2$

La fuerza del enlace de hidrógeno en IPCs es importante no sólo por su efecto estabilizador directo, sino también debido a su efecto indirecto sobre el equilibrio ácido-base del poli(ácido). Este efecto se origina en el acoplamiento entre el equilibrio ácido-base de los grupos sulfónicos,



y la formación del equilibrio del enlace de hidrógeno,



Las constantes de equilibrio de estos equilibrios son K_a y K_f , respectivamente.

Aumentar la fuerza del enlace de hidrógeno (es decir, aumentar K_f) desplaza la ecuación (2) hacia el complejo enlazado por hidrógeno y, por tanto, desplaza la ecuación (1) hacia el ácido protonado, lo que resulta en un aumento en el pKa aparente del ácido (el pKa aparente es el pH donde la mitad de los grupos están desprotonados). Este efecto opera junto con el efecto de regulación de carga, que también aumenta el pKa aparente de los poli(ácidos) para disminuir las repulsiones electrostáticas en el sistema.³⁷

Además de la fuerza del enlace de hidrógeno entre ácidos sulfónicos y éteres, hay dos factores que pueden contribuir a la estabilidad más alta de lo esperado de sus IPCs. En primer lugar, las propiedades hidrofóbicas: el PVSA no forma IPCs porque es poco hidrofóbico, mientras que el PSSA es hidrofóbico y sí forma IPCs. Este factor concuerda con los informes de la literatura sobre IPCs de poli(ácidos carboxílicos) que muestran que aumentar la

hidrofobicidad del poli(ácido carboxílico) o el poli(aceptor) de hidrógeno resulta en un aumento del pH crítico. Un segundo factor que contribuye a la estabilidad más alta de lo esperado de los IPCs de poli(ácido sulfónico)/PEO es que estos complejos son estables en soluciones con $\text{pH} > 1.0$, que necesariamente tienen altas concentraciones iónicas ($\sim 0.1 \text{ M}$). En IPCs de poli(ácidos carboxílicos)/PEO, se ha demostrado que aumentar la fuerza iónica conduce a un pH crítico más alto debido al efecto de apantallamiento de la sal sobre las repulsiones electrostáticas.^{1,6} Para PSSA/PEO, observamos que agregar 500 mM de NaCl a la mezcla de polímeros aumenta el pH crítico (determinado a partir de la turbidez de la solución) en aproximadamente 0.1 unidades de pH (ver Figura 8).

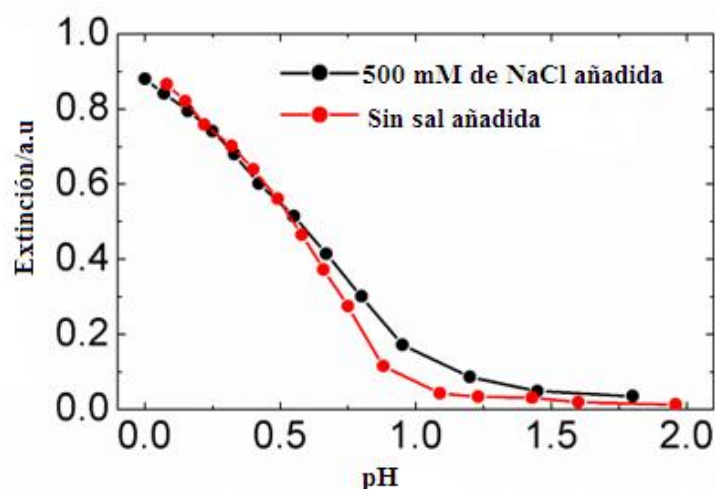


Figura 8. Turbidez de PEO/PSSA mezclas (1:1 mezclas de 10mM PEO y 10mM PSSA) medidas por extinción a 400 nm en función del pH sin sal añadida (línea roja) y 500mM de NaCl añadida (línea negra). El pH fue ajustado con 3M de HCl.

Creemos que el desplazamiento del pK_a aparente de los ácidos sulfónicos por la formación del enlace de hidrógeno puede ser relevante para otros materiales blandos además de los complejos IPC. Por ejemplo, los geles de poli(ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico) (PAMPS) muestran una transición de deshinchamiento a $\text{pH} \sim 1$ que se ha atribuido a la protonación de los grupos sulfónicos en PAMPS y la formación de un enlace de hidrógeno intermolecular con el grupo carbonilo de la amida.^{38,39} El hecho de que la transición de deshinchamiento ocurra a $\text{pH} \sim \text{pK}_{\text{aSO}_3\text{H}}$ sugiere que el acoplamiento entre los equilibrios ácido-base y de enlace de hidrógeno puede ser un mecanismo relevante para el colapso de los geles PAMPS.

3.5. Efecto del agregado de sales

Con el fin de comprender mejor la interacción entre PEO y PSS, se realizó un experimento con soluciones de PEO y PSS a pH=7, estas soluciones poliméricas se mezclaron entre sí y se les agregaron distintas sales tales como: NaClO_4 , NaCl , LiClO_4 , LiCl , KCl , y se midió la extinción (absorción+dispersión) por espectroscopía UV-Vis en función del $\log [C_{\text{sal}}]$, tal y como puede verse en la Figura 9. En estas condiciones de pH=7 los complejos interpoliméricos no deberían formarse, por lo que es de gran interés estudiar el efecto entre los cationes y aniones de la sal, así como las interacciones que puedan explicar la formación del complejo interpolimérico en estas condiciones. En la Figura 9 se observa que en las sales de cloruro la dispersión de la luz aumenta debido a la precipitación de un complejo. Notar que para HCl , la formación de complejos ocurre a concentraciones mucho menores que para las sales (debido a la formación del complejo PEO/PSSA discutida arriba), y por lo tanto la formación de los complejos PEO/PSSA no se debe simplemente a un efecto de la fuerza iónica.

En presencia de ácido, propusimos la existencia de una interacción del tipo enlace de hidrógeno entre las estructuras de PSSA y PEO (Figura 10, izquierda). Ahora bien, para el caso de los cationes, proponemos una interacción del tipo ácido/base de Lewis entre el par de electrones de libres del oxígeno del éter del PEO y el catión (por ejemplo el Li^+), Figura 10, derecha. Esta estructura se basa en la capacidad bien conocida del PEO para complejar cationes (por eso el PEO puro disuelve sales de Li^+). Además el $\text{PEO} \cdot \text{Li}^+$ interactúa electrostáticamente con el PSS y forma un IPC, similar al complejo que se forma entre polielectrolitos de carga opuesta.

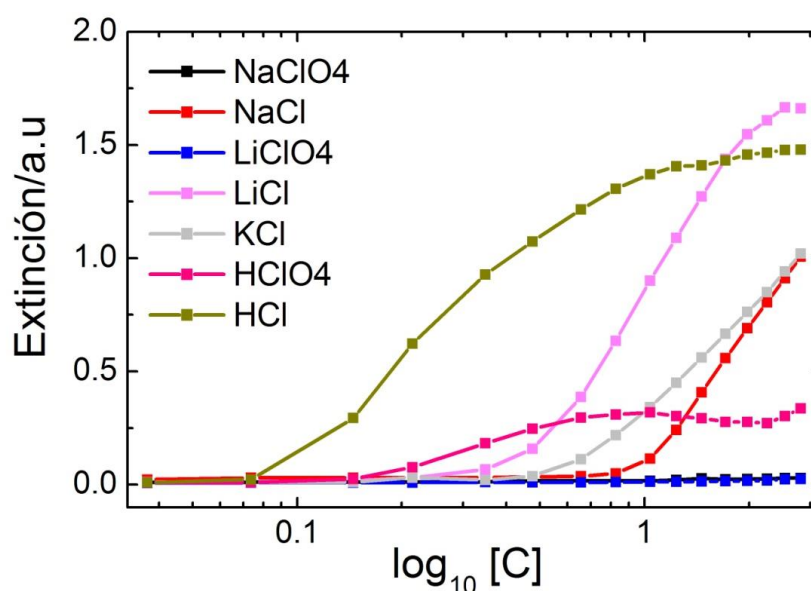


Figura 9. Extinción molar de una mezcla de PEO/PSS vs $\log [C]$ con diferentes sales NaClO_4 , NaCl , LiClO_4 , LiCl , KCl y ácidos HClO_4 y HCl

Por otra parte, se observó que las sales de Cl^- y el ClO_4^- dan resultados muy distintos para la formación del complejo interpolimérico. Haciendo una comparación general del tamaño y carga entre ambos aniones se podría decir que el cloruro es pequeño y con una carga concentrada, mientras que el perclorato es grande y con carga distribuida. Con respecto a la polarizabilidad el perclorato, este es más polarizable que el cloruro, lo que puede llevar a interacciones van der Waals más significativas y con respecto a los efectos en polímeros el cloruro tiende a influir más en las propiedades de movilidad y cristalización de los polímeros debido a su pequeño tamaño y carga concentrada. El Li^+ estaría menos disponible para interactuar con el PEO y el PSS cuando se usa la sal de perclorato. El Li^+ estaría interactuando más con el anión. El perclorato, por su parte, puede afectar más la estructura y la organización de los polímeros debido a su tamaño y polarizabilidad. Es por ello que el posible efecto de los aniones en la interacción podría explicarse por la formación de un par iónico entre el anión y el catión que podría ser más estable para el ClO_4^- que para el Cl^- . Este efecto del anión facilita la extracción del catión que formaba interacción del tipo ácido/base de Lewis con el PEO, previniendo la formación del complejo para sales de ClO_4^- .

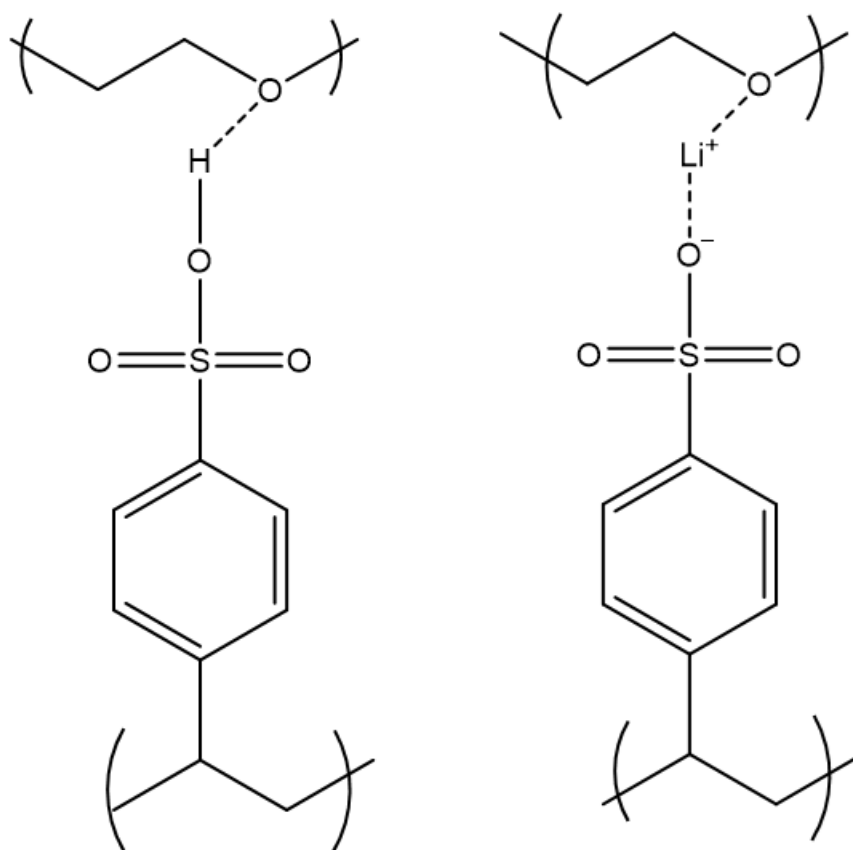


Figura 10. Estructuras de la interacción mediante enlace de hidrógeno entre PEO y PSS (izquierda) y entre PEO y PSS mediada por el catión litio (derecha).

Otra explicación posible del efecto del anion tiene que ver con la serie de Hofmeister o serie liotrópica, que está definida como una clasificación de los iones en orden de su capacidad para generar precipitación salina en las proteínas. De acuerdo a esta clasificación los aniones parecen tener un efecto mayor que los cationes y se ordenan de la siguiente forma:



En el caso de los cationes el orden observado es:



La serie de Hofmeister es relevante en muchos sistemas de materia blanda y podría explicar que el Cl^- y el ClO_4^- afecten de forma distinta a la formación de los IPCs en las curvas que se observan en la Figura 9. Ahora bien, el comportamiento de los cationes no sigue la tendencia esperada ($\text{K}^+, \text{Na}^+ > \text{Li}^+$), esto nos indicaría que el efecto de los aniones es predominante con respecto al efecto de los cationes y podría estar vinculado con la serie Hofmeister, mientras que el efecto de los cationes no.

3.6 Conclusiones:

Por primera vez, observamos la formación de complejos interpoliméricos (IPCs) entre poli(ácidos sulfónicos) y PEO. Estos complejos se precipitaron a partir de soluciones acuosas y se depositaron en superficies mediante un procedimiento de autoensamblado capa por capa (LbL). La evidencia experimental que respalda la formación de estos IPCs incluye la precipitación máxima del polímero con una estequiometría de monómero 1:1 (la cual concuerda con la estructura química propuesta) y la capacidad de depositar secuencialmente los polímeros como películas LbL, lo que requiere un mecanismo de complejación para los ensamblados. La síntesis y caracterización de estas películas delgadas se realizó mediante distintas técnicas, principalmente se evidenciaron los experimentos mediante espectroscopía infrarroja reflexión-absorción infrarroja (IRRAS) que confirmaron la presencia de ambos componentes, PEO y poli(ácidos sulfónicos), en las películas LbL.

La formación de IPCs con PEO fue exitosa en el caso de PSSA y Nafion, pero no con PVSA. Este resultado se explica mediante dos factores: primero, el PSSA y el Nafion son más hidrofóbicos que PVSA, y las interacciones hidrofóbicas son conocidas por estabilizar los IPCs; segundo, los enlaces de hidrógeno en los complejos éter-aromático/ácido sulfónico (por ejemplo, en PSSA/PEO) son más fuertes que aquellos en los complejos éter-alifáticos (por ejemplo, en PVSA/PEO). Los espectros IR de los IPCs de poli(ácido sulfónico)/PEO mostraron una banda alrededor de 3060 cm^{-1} , atribuida a la vibración de estiramiento del O-H, que está ausente en los polímeros puros.

El pH crítico de los nuevos IPCs de ácidos polisulfónicos y PEO se encuentra en el rango de 0.5 a 1.0, considerablemente más alto que el rango de pKa de SO_3H . Los cálculos de DFT en moléculas pequeñas modelo sugieren que la alta estabilidad de los IPCs se debe a una fuerte

interacción de enlace de hidrógeno entre los ácidos sulfónicos y el éter del PEO, lo que además desplaza el equilibrio ácido-base de los grupos sulfonatos hacia las especies protonadas.

Por otra parte, se estudió el efecto del agregado de las sales en una mezcla de PSS/PEO (pH 7) con diferentes sales: NaClO_4 , NaCl , LiClO_4 , LiCl y KCl con la finalidad de investigar la interacción entre el PSS y el PEO en presencia de distintas sales. A partir de estos resultados proponemos una interacción del tipo ácido/base de Lewis entre el par de electrones libres del oxígeno del éter del PEO y el catión salino (por ejemplo el Li^+). Esta estructura se basa en la capacidad bien conocida del PEO para complejar cationes (por eso el PEO puro disuelve sales de Li^+). Además, el $\text{PEO}\cdots\text{Li}^+$ interactúa electrostáticamente con el PSS y forma un IPC, similar al complejo que se forma entre polielectrolitos de carga opuesta. Adicionalmente, se estudió el efecto del anión en la posible interacción de los complejos interpoliméricos y se observó que el posible efecto de los aniones en la interacción podría explicarse por la formación de un par iónico entre el anión y el catión que podría estabilizarse en presencia del anión. Proponemos que hay un efecto del anión que facilita la extracción del catión que formaba interacción del tipo ácido/base de Lewis con el PEO, evitando la formación del IPC en el caso de sales de ClO_4^- . Se sugiere realizar más experimentos en el futuro para estudiar con mayor detenimiento el efecto de los agregados de sal en los complejos interpoliméricos con distintos iones.

Finalmente, la exploración de aplicaciones para estos nuevos complejos de poli(ácidos sulfónicos) es una dirección prometedora en la ciencia de materiales blandos, dada su amplia gama de posibles usos en campos como la medicina, ciencias de la separación y electrolitos en estado sólido para aplicaciones energéticas.

Referencias bibliográficas:

- (1) Khutoryanskiy, V. V.; Staikos, G. *Hydrogen-Bonded Interpolymer Complexes: Formation, Structure and Applications*; WORLD SCIENTIFIC, 2009. <https://doi.org/10.1142/6498>.
- (2) Such, G. K.; Johnston, A. P. R.; Caruso, F. Engineered Hydrogen-Bonded Polymer Multilayers: From Assembly to Biomedical Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40 (1), 19–29. <https://doi.org/10.1039/C0CS00001A>.
- (3) Kharlampieva, E.; Kozlovskaya, V.; Sukhishvili, S. A. Layer-by-Layer Hydrogen-Bonded Polymer Films: From Fundamentals to Applications. *Adv. Mater.* **2009**, 21 (30), 3053–3065. <https://doi.org/10.1002/adma.200803653>.
- (4) Kim, B.-S.; Park, S. W.; Hammond, P. T. Hydrogen-Bonding Layer-by-Layer-Assembled Biodegradable Polymeric Micelles as Drug Delivery Vehicles from Surfaces. *ACS Nano* **2008**, 2 (2), 386–392. <https://doi.org/10.1021/nn700408z>.
- (5) Mathur, A. M.; Drescher, B.; Scranton, A. B.; Klier, J. Polymeric Emulsifiers Based on Reversible Formation of Hydrophobic Units. *Nature* **1998**, 392 (6674), 367–370. <https://doi.org/10.1038/32856>.
- (6) DeLongchamp, D. M.; Hammond, P. T. Highly Ion Conductive Poly(Ethylene Oxide)-Based Solid Polymer Electrolytes from Hydrogen Bonding Layer-by-Layer Assembly. *Langmuir* **2004**, 20 (13), 5403–5411. <https://doi.org/10.1021/la049777m>.
- (7) Ikawa, T.; Abe, K.; Honda, K.; Tsuchida, E. Interpolymer Complex between Poly(Ethylene Oxide) and Poly(Carboxylic Acid). *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1975**, 13 (7), 1505–1514. <https://doi.org/10.1002/pol.1975.170130703>.
- (8) Sukhishvili, S. A.; Granick, S. Layered, Erasable Polymer Multilayers Formed by Hydrogen-Bonded Sequential Self-Assembly. *Macromolecules* **2002**, 35 (1), 301–310.
- (9) Erel, I.; Schlaad, H.; Demirel, A. L. Effect of Structural Isomerism and Polymer End Group on the pH-Stability of Hydrogen-Bonded Multilayers. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 361 (2), 477–482. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.033>.
- (10) Kozlovskaya, V.; Higgins, W.; Chen, J.; Kharlampieva, E. Shape Switching of Hollow Layer-by-Layer Hydrogel Microcontainers. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (29), 8352. <https://doi.org/10.1039/c1cc12960k>.
- (11) Erel-Unal, I.; Sukhishvili, S. A. Hydrogen-Bonded Multilayers of a Neutral Polymer and a Polyphenol. *Macromolecules* **2008**, 41 (11), 3962–3970. <https://doi.org/10.1021/ma800186q>.

- (12) Liu, Y.; Qiu, X.; Soni, S.; Chiechi, R. C. Charge Transport through Molecular Ensembles: Recent Progress in Molecular Electronics. *Chem. Phys. Rev.* **2021**, 2 (2), 021303.
- (13) Wang, L.; Cui, S.; Wang, Z.; Zhang, X.; Jiang, M.; Chi, L.; Fuchs, H. Multilayer Assemblies of Copolymer PSOH and PVP on the Basis of Hydrogen Bonding. *Langmuir* **2000**, 16 (26), 10490–10494. <https://doi.org/10.1021/la000733x>.
- (14) Stockton, W. B.; Rubner, M. F. Molecular-Level Processing of Conjugated Polymers. 4. Layer-by-Layer Manipulation of Polyaniline via Hydrogen-Bonding Interactions. *Macromolecules* **1997**, 30 (9), 2717–2725. <https://doi.org/10.1021/ma9700486>.
- (15) Kharlampieva, E.; Sukhishvili, S. A. Hydrogen-Bonded Layer-by-Layer Polymer Films. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **2006**, 46 (4), 377–395. <https://doi.org/10.1080/15583720600945386>.
- (16) Wang, L.; Fu, Y.; Wang, Z.; Wang, Y.; Sun, C.; Fan, Y.; Zhang, X. Multilayer Assemblies of Poly(4-Vinylpyridine) Bearing an Osmium Complex and Poly(Acrylic Acid) via Hydrogen Bonding. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200 (6), 1523–1527. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(19990601\)200:6<1523::AID-MACP1523>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(19990601)200:6<1523::AID-MACP1523>3.0.CO;2-6).
- (17) Sukhishvili, S. A.; Granick, S. Layered, Erasable, Ultrathin Polymer Films. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (39), 9550–9551. <https://doi.org/10.1021/ja002410t>.
- (18) Zhang, D.; Li, L.; Wu, X.; Wang, J.; Li, Q.; Pan, K.; He, J. Research Progress and Application of PEO-Based Solid State Polymer Composite Electrolytes. *Front. Energy Res.* **2021**, 9, 726738. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.726738>.
- (19) Khutoryanskiy, V. V.; Dubolazov, A. V.; Nurkeeva, Z. S.; Mun, G. A. pH Effects in the Complex Formation and Blending of Poly(Acrylic Acid) with Poly(Ethylene Oxide). *Langmuir* **2004**, 20 (9), 3785–3790. <https://doi.org/10.1021/la049807l>.
- (20) Swift, T.; Seaton, C. C.; Rimmer, S. Poly(Acrylic Acid) Interpolymer Complexes. *Soft Matter* **2017**, 13 (46), 8736–8744. <https://doi.org/10.1039/C7SM01787A>.
- (21) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th Ed Editor-in-Chief: David R. Lide (National Institute of Standards and Technology) CRC Press/Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL. 2007. 2640 Pp. \$139.95. ISBN 0-8493-0488-1. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (1), 382–382. <https://doi.org/10.1021/ja077011d>.
- (22) Guthrie, J. P. Hydrolysis of Esters of Oxy Acids: pK_a Values for Strong Acids; Brønsted Relationship for Attack of Water at Methyl; Free Energies of Hydrolysis of Esters of Oxy Acids; and a Linear Relationship between Free Energy of Hydrolysis and pK_a Holding over a Range of 20 pK Units. *Can. J. Chem.* **1978**, 56 (17), 2342–2354. <https://doi.org/10.1139/v78-385>.
- (23) Decher, G.; Schlenoff, J. *Multilayer Thin Films*; Wiley Online Library, 2012.

- (24) He, H.; Chen, R.; Yue, S.; Yu, S.; Wei, J.; Ouyang, J. Salt-Induced Ductilization and Strain-Insensitive Resistance of an Intrinsically Conducting Polymer. *Sci. Adv.* **2022**, *8* (47), eabq8160. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abq8160>.
- (25) Zundel, G. *Hydration and Intermolecular Interaction: Infrared Investigations with Polyelectrolyte Membranes*. 1st Edition 1, 1969.
- (26) Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3. ed., repr. as paperback.; Wiley: Chichester, 2010.
- (27) Krasovskii, A. N.; Kalnin'sh, K. K. IR Spectra of Long-Chain Alkylsulfonic Acids. *J. Appl. Spectrosc.* **1977**, *26* (6), 745–749. <https://doi.org/10.1007/BF01124478>.
- (28) Detoni, S.; Hadzi, D. Infra-Red Spectra of Some Organic Sulphur-Oxygen Compounds. *Spectrochim. Acta* **1956**, *11*, 601–608. [https://doi.org/10.1016/S0371-1951\(56\)80102-1](https://doi.org/10.1016/S0371-1951(56)80102-1).
- (29) Jeon, S. H.; Ree, T. Characterization of Poly(Carboxylic Acid)/Poly(Ethylene Oxide) Blends Formed through Hydrogen Bonding by Spectroscopic and Calorimetric Analyses. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1988**, *26* (5), 1419–1428. <https://doi.org/10.1002/pola.1988.080260514>.
- (30) Sim, L. H.; Gan, S. N.; Chan, C. H.; Yahya, R. ATR-FTIR Studies on Ion Interaction of Lithium Perchlorate in Polyacrylate/Poly (Ethylene Oxide) Blends. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2010**, *76* (3–4), 287–292.
- (31) Kosseoglou, D.; Kokkinofa, R.; Sazou, D. FTIR Spectroscopic Characterization of Nafion®–Polyaniline Composite Films Employed for the Corrosion Control of Stainless Steel. *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *15* (11–12), 2619–2631. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1241-3>.
- (32) Bell, C. L.; Peppas, N. A. Biomedical Membranes from Hydrogels and Interpolymer Complexes. In *Biopolymers II*; Peppas, N. A., Langer, R. S., Eds.; Abe, A., Benoit, H., Cantow, H.-J., Corradini, P., Dušek, K., Edwards, S., Fujita, H., Glöckner, G., Höcker, H., Hörhold, H.-H., Kausch, H.-H., Kennedy, J. P., Koenig, J. L., Ledwith, A., McGrath, J. E., Monnerie, L., Okamura, S., Overberger, C. G., Ringsdorf, H., Saegusa, T., Salamone, J. C., Schrag, J. L., Wegner, G., Series Eds.; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1995; Vol. 122, pp 125–175. https://doi.org/10.1007/3540587888_15.
- (33) Maldonado, L.; Debais, G.; Davia, F.; Méndez De Leo, L. P.; Tagliazucchi, M. Interpolymer Complexes of Poly(Sulfonic Acid)s and Poly(Ethylene Oxide): An Unexpected Association. *Soft Matter* **2019**, *15* (45), 9318–9324. <https://doi.org/10.1039/C9SM01768B>.
- (34) Warren, D. S.; McQuillan, A. J. Infrared Spectroscopic and DFT Vibrational Mode Study of Perfluoro(2-Ethoxyethane) Sulfonic Acid (PES), a Model Nafion Side-Chain

Molecule. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (34), 10535–10543. <https://doi.org/10.1021/jp801838n>.

- (35) Buzzoni, R.; Bordiga, S.; Ricchiardi, G.; Spoto, G.; Zecchina, A. Interaction of H₂O, CH₃OH, (CH₃)₂O, CH₃CN, and Pyridine with the Superacid Perfluorosulfonic Membrane Nafion: An IR and Raman Study. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (31), 11937–11951. <https://doi.org/10.1021/j100031a023>.
- (36) Olah, G. A.; White, A. Michael.; O'Brien, D. H. Protonated Heteroaliphatic Compounds. *Chem. Rev.* **1970**, *70* (5), 561–591. <https://doi.org/10.1021/cr60267a003>.
- (37) Tagliazucchi, M.; Szleifer, I. Stimuli-Responsive Polymers Grafted to Nanopores and Other Nano-Curved Surfaces: Structure, Chemical Equilibrium and Transport. *Soft Matter* **2012**, *8* (28), 7292. <https://doi.org/10.1039/c2sm25777g>.
- (38) Velada, J. L.; Liu, Y.; Huglin, M. B. Effect of pH on the Swelling Behaviour of Hydrogels Based on N-Isopropylacrylamide with Acidic Comonomers. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199* (6), 1127–1134. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(19980601\)199:6<1127::AID-MACP1127>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(19980601)199:6<1127::AID-MACP1127>3.0.CO;2-9).
- (39) Kabiri, K.; Zohuriaan-Mehr, M. J.; Mirzadeh, H.; Kheirabadi, M. Solvent-, Ion- and pH-Specific Swelling of Poly(2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulfonic Acid) Superabsorbing Gels. *J. Polym. Res.* **2010**, *17* (2), 203–212. <https://doi.org/10.1007/s10965-009-9306-7>.

Capítulo 4

Tuneleo electrónico a través de multicapas de polielectrolitos.

En este capítulo se aborda el estudio de la transferencia de carga a través de multicapas de polielectrolitos. En particular, y por motivos de simpleza estructural, se utilizó el sistema PAH/PAA para la formación de películas con espesores variables entre ~ 1 y ~ 20 nm. Luego de analizar los resultados, se encontró que la transferencia de carga en este sistema seguía un mecanismo de tipo tuneleo electrónico con una dependencia de $j \sim \exp(-\beta h)$, donde j es la densidad de corriente de tuneleo, h es el espesor y β es el coeficiente de decaimiento de tuneleo electrónico. Como corolario a esta caracterización, se demostró que las fluctuaciones en las barreras de espesor (relacionado a la rugosidad superficial de la película) producen valores aparentes de β sistemáticamente más pequeños que los intrínsecos de la película, lo que llevaría postular incorrectamente el fenómeno de tuneleo a largo alcance. Esta conclusión se obtuvo a partir de un modelo que considera el tuneleo electrónico a través de una película polimérica con una distribución Gaussiana de espesores, tal como se observa experimentalmente a través de microscopía de fuerza atómica. El modelo permite no solo explicar los resultados experimentales, sino que también indica que pequeñas fluctuaciones de espesor pueden producir un error sistemático en la determinación de β y que cuando el espesor promedio del film y su desviación estándar son comparables, es imposible determinar β .

4. Introducción

4.1 Tuneleo electrónico:

El tuneleo electrónico a través de junturas macroscópicas de materia blanda es un proceso de importancia práctica para el desarrollo de la electrónica molecular. Las corrientes de tuneleo se miden entre el sustrato conductor donde el film orgánico es depositado y un contacto superior (encima de la película orgánica) que puede ser de distintos materiales como oro evaporado,¹ grafeno,² Hg,^{3,4} polímeros conductores,⁵ puntas de AFM/STM^{6,7} o EGaIn/Ga₂O₃.⁸⁻¹² La medida se realiza comúnmente a través de métodos de corriente continua (DC) o corriente alterna (AC). Las junturas más comúnmente estudiadas son las de SAMs de tioles^{8,13} debido al alto grado de orden molecular que poseen y el control que se puede lograr sobre el espesor de los films y la longitud molecular. Asimismo, se ha estudiado el tuneleo electrónico a través de films de proteínas (menos ordenados).^{14,15}

La corriente de tuneleo es analizada en términos del modelo simplificado de Simmons en el régimen de bajo potencial aplicado ($V \sim 0$):^{16,17}

$$j(V) = j_0(V) \exp(-\beta h)$$

Donde h es el espesor del film aislante, β es la constante de decaimiento de tuneleo electrónico, y j_0 es la densidad de corriente de inyección del tipo túnel (corriente ideal para $h=0$). $\beta = 2(\frac{2m\phi}{\hbar^2})^{1/2}$, con m la masa del electrón y ϕ la barrera de energía entre el nivel de Fermi del electrodo y la frontera del orbital molecular. Además, de acuerdo al modelo de Simmons, en el régimen de bajo potencial aplicado, j_0 debe seguir una dependencia lineal

con el potencial aplicado (respuesta óhmica). Según el modelo de Simmons, mientras que un valor alto de β significa que la corriente decrece rápidamente con el espesor, un valor pequeño de β significa que los electrones pueden tunelear grandes distancias.

El estudio de transferencia electrónica en películas delgadas se ha visto dificultado en el pasado por la dispersión en los valores de los parámetros de tuneleo, β y j_0 , medidos para SAMs de tioles.^{4,11,18} Las SAMs de alcanotioles son posiblemente el sistema donde el tuneleo fue estudiado en mayor detalle debido al buen empaquetamiento de los tioles sobre superficies de oro. En el caso de junturas moleculares de Au-SH-(CH₂)_n-SH-Au, se ha demostrado que el valor de β para el tuneleo electrónico es de alrededor de 1 por metileno (CH₂)^{19,20} ($\beta \sim 0.8 \text{ \AA}^{-1}$). Sin embargo, es bien conocido que este valor disminuye cuando los grupos terminales del tiol son remplazados por -NH₂ ($\beta_{\text{NH}_2} \sim 0.9/\text{CH}_2$),^{21,22} -COOH ($\beta_{\text{COOH}} \sim 0.8/\text{CH}_2$)^{21,22} y por átomos altamente polarizables como yoduro ($\beta_{\text{I}} \sim 0.5/\text{CH}_2$).²³ En el trabajo realizado por Chen y colaboradores se muestra que variando los grupos X=H, F, Cl, Br, I en junturas de S(CH₂)₍₁₀₋₁₈₎X medidas por EGaIn (diámetro ~350 μm^2), las junturas muestran valores reducidos de β , en el rango 0.75-0.25 $\text{\AA}^{-1}$. Por otra parte, las moléculas que contienen una región conjugada (fenilo, viológeno, o α -tertiofeno) en el centro de las cadenas de alcanos producen valores de β en un rango entre 0.9 $\text{\AA}^{-1}$ (alcanoditiol) a 0.07 $\text{\AA}^{-1}$ (alcanoditiol con una unidad de α -tertiofeno central). En este último caso, este tipo de alcanotioles pueden considerarse como conductores (cables moleculares). Por último, en algunos sistemas de proteínas^{14,24} se observa tuneleo electrónico de largo alcance, aunque el mecanismo aún no está completamente establecido.^{25,26}

La rugosidad, organización molecular, y la presencia de defectos en la barrera y/o el sustrato pueden influenciar también en la determinación de β en junturas de gran área (mayor área que junturas moleculares). C. Nijuis y colaboradores reportaron valores de β 60% más pequeños que los esperados para SAMs de alcanotioles en sustratos rugosos.¹⁸ Los autores atribuyen este efecto a la deformación de las capas de tiol en los bordes de grano de la superficie rugosa.¹⁸ Otros trabajos reportaron valores de β para SAMs fuera del rango consensuado (0.73-0.89 $\text{\AA}^{-1}$),¹¹ atribuyéndolos a la presencia de defectos o poros,^{4,27,28} el efecto del campo eléctrico en las conformaciones moleculares,^{3,7,14,17} y la deformación física del film bajo la carga mecánica aplicada.⁶ Ninguno de estos mecanismos fue respaldado por un modelo cuantitativo que pueda predecir los parámetros de tuneleo. Además, casi no existen medidas de tuneleo electrónico para films orgánicos ultradelgados diferentes de las SAMS.

Esta Tesis reporta las primeras medidas de tuneleo electrónico a través de multicapas de polielectrolitos mediante técnicas impedimétricas utilizando contactos EGaIn.^{26,27}

4.2 Resultados y discusión:

Depositamos capas de polímeros de poli(alilamina) (PAH) y ácido poliacrílico (PAA),²⁹⁻³² sobre sustratos de oro y medimos las propiedades eléctricas usando el método EGaIn desarrollado por Whitesides y colaboradores (ver Capítulo 2).¹² Este método emplea un líquido eutéctico de Galio/Indio (aleación EGaIn) para hacer un contacto eléctrico superior sobre el film, mientras el contacto inferior es el sustrato de oro sobre el cual se deposita el film. El método EGaIn fue aplicado a diferentes sistemas autoensamblados, como SAMs de alcanotioles,^{9,12,29} SAMs de oligofenilimina,³⁰ SAMs redox de benzotetraafulvano, el fotosistema I, y otros, empleando principalmente medidas DC. En un experimento DC, las corrientes de estado estacionario son medidas en función del potencial aplicado, que generalmente es barrido desde -1 V hasta +1 V. Para cada medida, se traza una curva I/V , y para cada juntura (M-film-EGaIn) se miden muchas curvas. Los experimentos DC no solo permiten determinar la densidad de corriente en el régimen de bajo potencial sino que además proveen información acerca de las densidades de estados de las moléculas entre los dos electrodos.³¹ Por otro lado, en el experimento de AC empleado en esta tesis, se aplica una función seno centrada en 0 V con una baja amplitud (típicamente < 100 mV) y se varía la frecuencia (f). A partir del módulo de la impedancia y la fase entre I y V se obtiene el espectro de impedancia complejo del sistema, $Z(f)$. Esta metodología nos permite discriminar entre las contribuciones de la impedancia total a diferentes escalas de tiempo. En este sentido, fenómenos como los efectos dieléctricos y la conductancia iónica pueden ser estudiados cuantitativamente.^{30,32-34} En el caso de SAMs de alcanotioles medidas con EGaIn, Nijuis y colaboradores⁹ mostraron que ambas medidas de corriente directa DC e impedancia a baja frecuencia obtenidas por corriente alterna AC alcanzan valores de β similares. Las películas delgadas poliméricas de polielectrolitos bajo estudio contienen grupos poliméricos cargados eléctricamente ($-\text{NH}_3^+$, $-\text{COO}^-$) e iones (Na^+ y Cl^-), entonces usamos la técnica AC en esta tesis para descartar mecanismos de transporte diferentes del tuneleo electrónico. Cabe destacar que en todos los experimentos usamos amplitudes de onda sinusoidal de 100 mV (pico a pico) para reducir el ruido. Si bien lo usual es trabajar con 10 mV para evitar efectos de no linealidad, comprobamos experimentalmente que no existen diferencias significativas entre los espectros de impedancia medidos con amplitudes entre 10 y 100 mV (ver Figura 1). De este modo concluimos que la respuesta del sistema a la amplitud de trabajo se encuentra en el régimen lineal.

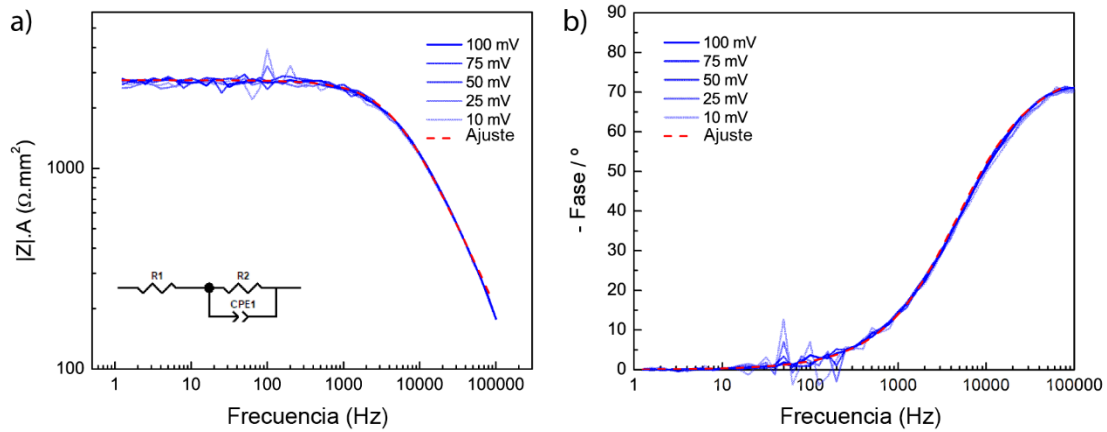


Figura 1. Espectro de impedancia de una muestra de (PAH/PAA)PAH ($m=1.5$) para diferentes señales de amplitud AC en un rango de 10 mV a 100 mV. Las líneas rojas corresponden al ajuste de un circuito equivalente compuesto de un resistor en serie con R/CPE paralelo.

La Figura 2 muestra espectros de impedancia representativos de los films de PAH/PAA con diferentes números de bicapas, m , depositados sobre sustratos ultraplanos preparados por el método TS (ver Capítulo 2). Los films con número m entero terminaron en PAA. A modo de ejemplo, $m=2$ y 2.5 indican (PAH/PAA)₂ y (PAH/PAA)₂PAH, respectivamente. Para todos los films, se encontró que existe una frecuencia límite inferior por debajo de la cual el módulo de impedancia $|Z|$, alcanza un valor constante o plateau (Figura 2a) y la fase se vuelve cero (Figura 2b). En estas condiciones (baja frecuencia) las junturas presentan un comportamiento resistivo (óhmico).

La Figura 2c, muestra un gráfico del promedio de $\ln(|Z|_{lf}A)$ vs el promedio del espesor del film, h , medido por microscopía de Fuerza atómica (AFM), donde A es el área de contacto y $|Z|_{lf}$ es $|Z|$ en el plateau a baja frecuencia. Los datos en la Figura 2c incluyen todas las mediciones para cada film excepto cortocircuitos y junturas inestables. La Figura 3 muestra los histogramas para los valores de $\ln(|Z|_{lf}A)$ obtenidos en medidas válidas. La Tabla 1 resume el promedio de los valores válidos, los cortos circuitos y las junturas inestables para todas las muestras.

Tabla 1. Resumen de mediciones de EGaIn para (PAH/PAA) _{m} depositadas en films sobre sustratos de oro TS (template-stripped).

M	Film	$\langle \ln(Z _{lf}A) \rangle$	Medidas válidas	Corto circuitos	Ruido/medidas irreproducibles
0.5	PAH	5.5 ± 1.7	11	11	8
1	PAH/PAA	8.4 ± 1.4	13	16	5
1.5	(PAH/PAA)PAH	8.5 ± 1.7	16	2	3
2	(PAH/PAA) ₂	15.2 ± 2.7	27	1	0
2.5	(PAH/PAA) ₂ PAH	12.3 ± 1.9	14	0	4
3	(PAH/PAA) ₃	17.6 ± 1.5	8	0	3

Nótese que el número de corto circuitos disminuye cuando se incrementa el número de capas, tal y como era de esperarse. Esto es así ya que cuando una película es demasiado delgada un mínimo defecto pueden generar que el EGaIn llegue hasta el sustrato produciéndose un corto circuito. Testeamos si los datos obtenidos para cada muestra siguen una distribución normal usando el test de Shapiro-Wilk y encontramos que $\ln(|Z|_{lf}A)$ está distribuido normalmente, (excepto para $m=2$, que muestra una distribución bimodal), mientras que $|Z|_{lf}$ no está distribuida normalmente. Podemos explicar esta tendencia porque el espesor está directamente relacionado con el $\ln(|Z|)$ (por el modelo de Simmons) y no con $|Z|$. El mismo resultado fue previamente observado para SAMs de alcanotioles.⁴ Como era de esperarse, los datos de $\ln(|Z|_{lf})$ están normalmente distribuidos y se obtuvo que el promedio de la distribución, $\langle \ln(|Z|_{lf}A) \rangle$, es muy cercano a la mediana.

4.3 Discusión del mecanismo de transferencia de carga a través de las juntas. Tuneleo electrónico vs conducción iónica.

Concluimos que el mecanismo responsable para la transferencia de carga en nuestros films es el tuneleo electrónico y no la conducción iónica, basados en las siguientes observaciones:

1- El comportamiento a baja frecuencia del espectro de impedancia es puramente óhmico, además la fase es cercana a cero y el módulo de la impedancia es independiente de la frecuencia. Esto es consistente con el mecanismo de tuneleo electrónico debido a que el EGaIn y los sustratos de Au son conductores electrónicos. Por lo tanto, si el mecanismo fuese conductividad iónica, se esperaría un comportamiento capacitivo (la fase cercana a -90° y $|Z| \sim f$) a bajas frecuencia debido a que los electrodos de EGaIn y Au son electrodos bloqueantes para los iones y se formaría una doble capa iónica cerca de la superficie. La Figura 4 muestra el circuito equivalente más simple propuesto para el tuneleo electrónico a través de las juntas de Au/SAM/EGaIn⁹ y la conductividad iónica a través de las multicapas de polielectrolitos.³⁶ Nuestro espectro de impedancia experimental es muy similar al espectro de impedancia propuesto para el tuneleo electrónico para el circuito equivalente. Notar que nuestros datos no pudieron ser ajustados exactamente por un circuito equivalente simple. Un buen ajuste requiere reemplazar la capacitancia por un elemento de fase constante (CPE) y una resistencia adicional en serie.

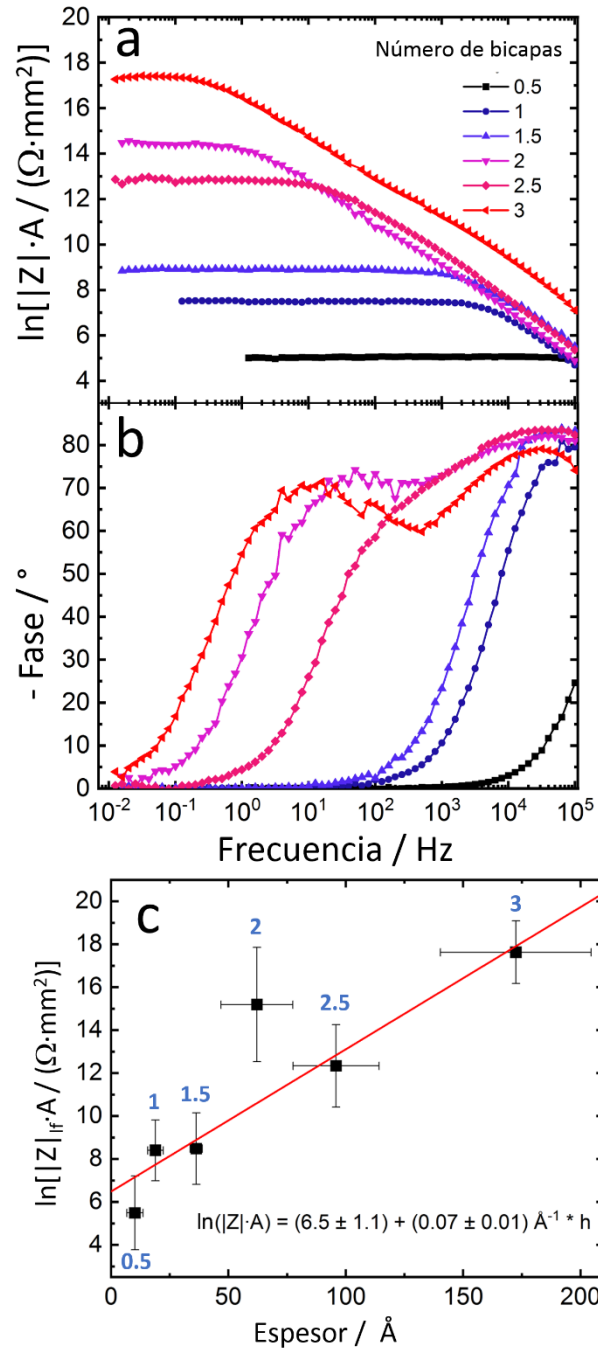


Figura 2. Logaritmo del módulo de impedancia (multiplicado por el área geométrica A) (a) y fase (b) medida para multicapas de PAH/PAA. (c) Promedio de $\ln(|Z|_{ir} \cdot A)$ vs espesor del film para los resultados en la parte b (el número de bicapas se indica con el siguiente símbolo). Los símbolos y barras de error indican el significado de la desviación estándar, respectivamente.

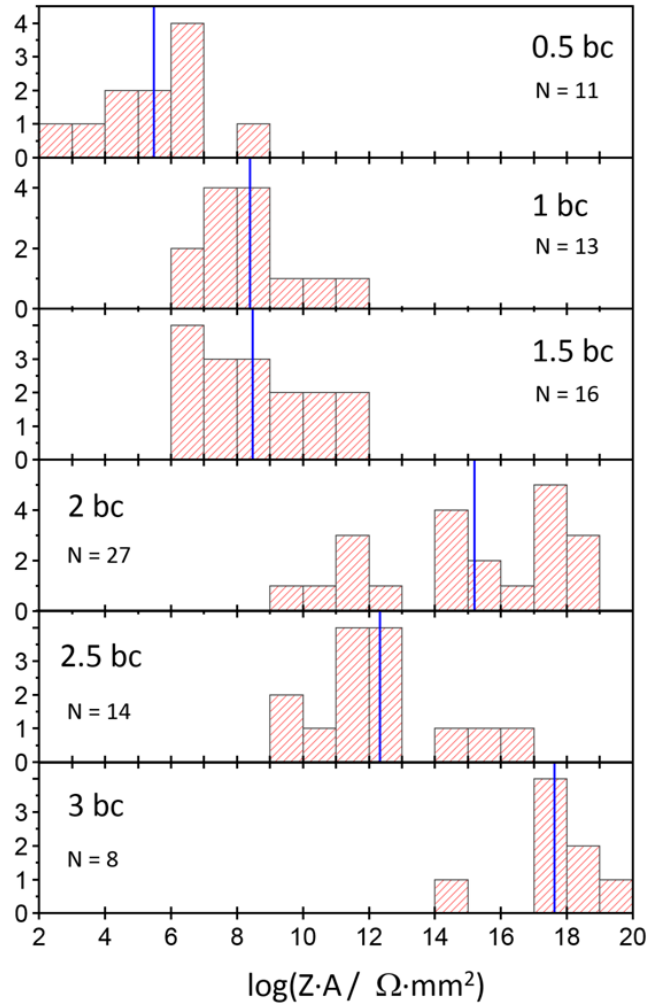
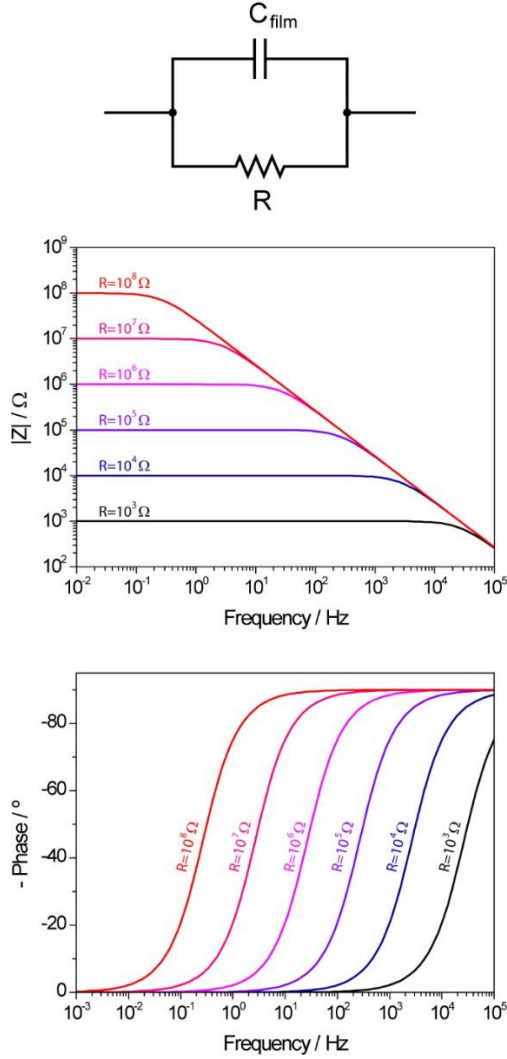


Figura 3. Histogramas de $\ln(|Z|_{lf}A)$, donde $|Z|_{lf}$ es el módulo de impedancia en la región a baja frecuencia, para films de PAH/PAA con diferente número de capas. N es el número de medidas para cada muestra. Las líneas azules verticales muestran los valores promedios.

La Figura 2c y la Tabla 1 muestran que el promedio $\ln(|Z|_{lf}A)$ sistemáticamente aumenta con el número de bicapas excepto para $m=2$, que es más resistiva que $m=2.5$. Este fenómeno también se observa en el gráfico de la Figura 3. La reproducibilidad de este resultado tiene origen en las bien conocidas oscilaciones de las propiedades y composición de las multicapas de polielectrolitos con el número de capas absorbidas.^{35,35}

Conducción via tuneleo



Conducción iónica

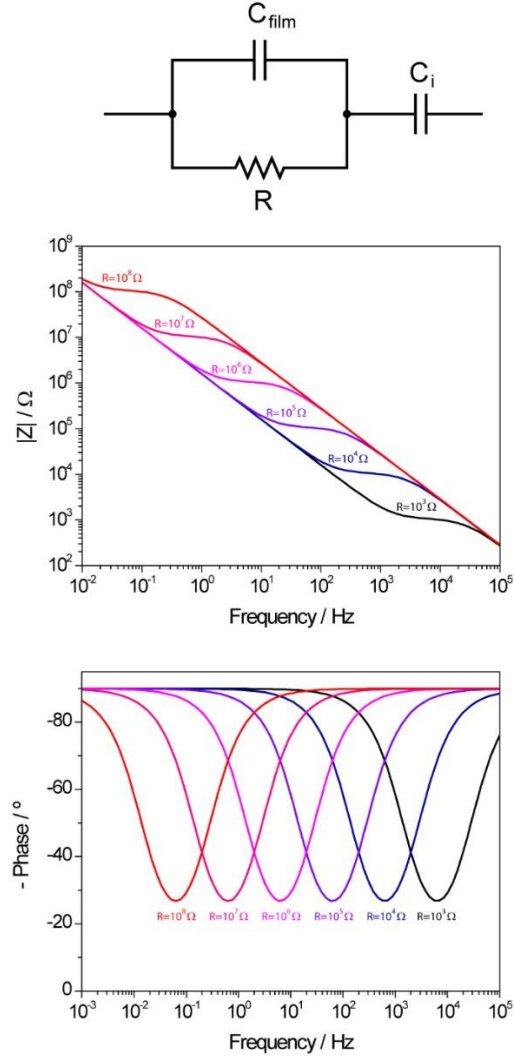


Figura 4. El lado izquierdo del gráfico muestra el circuito equivalente más simple para un mecanismo de transferencia de carga vía tuneleo electrónico y el módulo de impedancia simulado ($|Z|$) y la fase vs frecuencia para diferentes valores de la resistencia del film R , en el rango de 10^3 - $10^8 \Omega$. La capacidad del film (C_{Film}), que corresponde a la polarización dieléctrica, fue fijada a 6 nF para una mejor comparación con resultados experimentales (ver la Figura 2). Del lado derecho de gráfico se muestra el circuito equivalente más simple para la conducción iónica y los valores diferentes simulados de $|Z|$ y la fase vs la frecuencia para distintos valores de R , entre el rango de 10^3 - $10^8 \Omega$ ($C_{\text{Film}} = 6 \text{ nF}$). La diferencia entre los dos circuitos recae en la presencia (o ausencia) de una capacitancia C_i en serie, que afecta la región de baja frecuencia. C_i se debe a la polarización de la interface y la polarización de la doble capa (acumulación de iones en la interface del electrodo/film) a bajas frecuencias. En las simulaciones, C_i fue fijada a 100 nF. Las resistencias a partir de los cables y contactos no fueron considerados en este análisis.⁹

2- La conductividad iónica es un proceso activado y además, depende fuertemente de la temperatura. Durstock y Rubner reportaron una energía de activación de 1 eV para la conductividad de multicapas de PAH/PAA³⁷ y valores similares reportados para los complejos bulk y para otros polielectrolitos.³⁸ Esta energía de activación debería resultar en un incremento de la conductividad de ~ 1069 veces cuando la temperatura se incrementa desde 25 a 90°C, lo cual debería resultar en una disminución de $\ln(|Z|)$ de ~ 7.0 en ese rango de temperatura. Sin embargo, no se observaron cambios significativos de los módulos de impedancia a baja frecuencia cuando se varió la temperatura en ese rango (ver Figura 5). Este resultado es consistente con el mecanismo de tuneleo electrónico, que es insensible a la temperatura.¹⁷

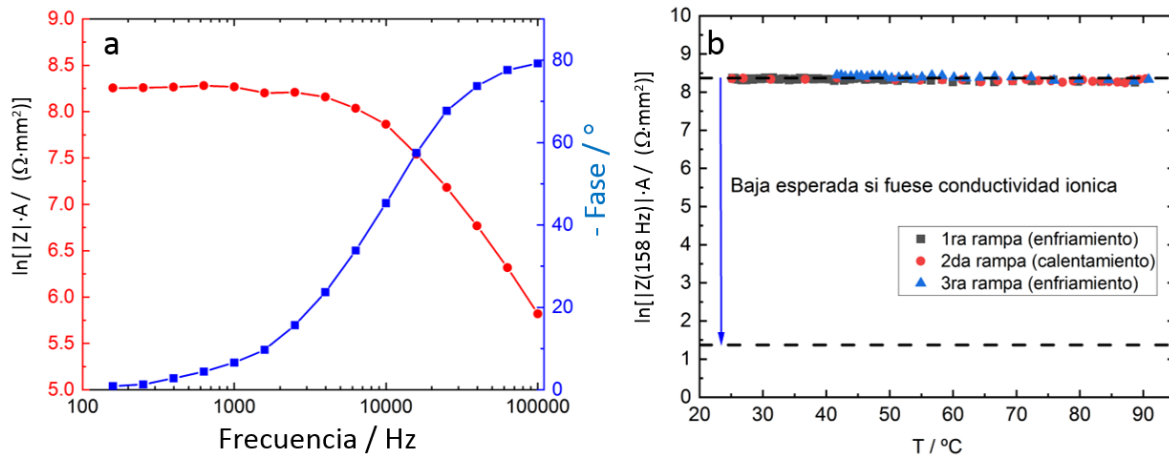


Figura 5. Espectro inicial de impedancia (a) y el efecto de temperatura (b). Módulo de impedancia del logaritmo natural a baja frecuencia $|Z|_{lf}$. La muestra fue calentada a 90°C y luego se midió la impedancia en un ciclo de calentamiento-enfriamiento. Las líneas punteadas indican la disminución de la impedancia esperada para la conducción iónica como el mecanismo de transporte de acuerdo a los valores de la energía de activación publicados en la literatura.

3- Durstock y Rubner³⁷ reportaron una conductividad de $\sigma=10^{-12}$ S/cm para multicapas de PAH/PAA (bajo atmosfera de Argón) a 30°C. Para otros pares de polielectrolitos, temperatura ambiente y humedad relativa de $\sim 50\%$, Schönhoff y colaboradores reportaron la conductividad típica de $\sigma=10^{-12}$ S/cm. Si el mecanismo responsable para el transporte de carga en nuestros films fuese la conductividad iónica, entonces la resistencia por unidad de área vendría dada por:

$$R \cdot A = \frac{h}{\sigma} \quad [1]$$

La Tabla 2 muestra que los valores de $R \cdot A$ predichos para la conductividad iónica son mayores que los de $|Z|_{lf} A$ medidas en este trabajo (con solo las excepciones de $m = 2$ y 3 asumiendo la σ más grande, 10^{-10} S/cm). Este resultado indica que se espera que la

contribución del transporte iónico a la conductividad total de la muestra sea más pequeña que la de tuneleo. Nótese que la conductividad iónica disminuye linealmente con el espesor del film, mientras que en el caso de tuneleo electrónico, la conductividad del film disminuye exponencialmente. Por esta razón, el tuneleo domina el transporte a través de los films delgados estudiados en este trabajo, mientras que la corriente iónica es el mecanismo dominante en las medidas de σ reportadas en la literatura, donde se usan films LbL gruesos con decenas de bicapas.^{37,39} En el capítulo siguiente (Capítulo 5), demostramos que para películas PAH/PAA más gruesas que las consideradas en este capítulo, el mecanismo de conducción iónica domina sobre el tuneleo electrónico.

Tabla 2. Espesor del film determinado por AFM, $\ln(|Z|_{lf}A)$ para las medias de EGaIn y $\ln(R.A)$ determinadas según la ecuación 1.

m	$h/\text{\AA}$	$\ln(Z _{lf}A)$	$\ln(R.A)$ $\sigma=10^{-12} \text{ S/cm}$	$\ln(R.A)$ $\sigma=10^{-10} \text{ S/cm}$
0.5	10.2	5.5 ± 1.7	16.1	11.5
1	18.9	8.4 ± 1.4	16.8	12.2
1.5	36.3	8.5 ± 1.7	17.4	12.8
2	62.1	15.2 ± 2.7	17.9	13.3
2.5	95.8	12.3 ± 1.9	18.4	13.8
3	172.4	17.6 ± 1.5	19.0	14.4

En este sentido, existe una evidencia adicional que tiene que ver con el efecto de humedad de las películas poliméricas de PAH/PAA que se discute en el capítulo siguiente. No se observa un efecto de la humedad en el valor del módulo de la impedancia para películas delgadas, comprobándose que el mecanismo de transferencia de carga en este caso es el tuneleo electrónico (ver Capítulo 5).

En resumen, concluimos que el mecanismo de conducción es tuneleo electrónico (y no conductividad iónica, la cual puede ser razonable esperar para los films de polielectrolitos) ya que: (i) la impedancia observada a baja frecuencia es puramente óhmica (fase igual a cero), mientras que para transporte iónico se espera una fase mayor que cero debido a la capacitancia de doble capa de los electrodos (Figura 4),^{27,40} (ii) $|Z|_{lf}$ aumenta exponencialmente con espesor en los films (Figura 2c) como es de esperarse para el tuneleo electrónico (el transporte iónico produciría un aumento lineal), (iii) $|Z|_{lf}$ no se ve afectada por la temperatura (Figura 5b), ni humedad (Capítulo 5), como se espera para tuneleo electrónico, mientras que la conductividad iónica debería incrementarse con la temperatura y humedad,^{37,39,38} y (iv) las resistencias calculadas a partir de conductividades iónicas reportadas en la literatura.^{37,39} son mucho más grandes que aquellas calculadas con la ecuación 1 y reportadas en la Tabla 2. Además, se nota que el espectro de impedancia en la Figura 2a es similar a aquellos reportados en la literatura para SAMs con diferentes longitudes de cadena.^{9,30} En dichos estudios, los espectros de impedancia muestran un comportamiento capacitivo a alta frecuencia y un comportamiento resistivo a baja frecuencia.

4.4 Análisis del valor de β para multicapas de polielectrolitos.

El modelo simplificado de Simmons para el tuneleo electrónico,¹⁶ predice $|Z|_{lf}A \sim \exp(\beta h)$, donde β es el coeficiente de decaimiento de tuneleo electrónico. Aplicando el modelo a nuestros datos (el mejor ajuste lineal se muestra en la Figura 2c) obtenemos $\beta_{app} = (0.07 \pm 0.01) \text{ \AA}^{-1}$, donde “app” indica que este es un valor aparente debido a que (como se muestra abajo) este valor no corresponde al valor real de β de la juntura. Típicamente, $\beta = (0.79-0.83) \text{ \AA}^{-1}$ para las moléculas de SAMs con dobles enlaces conjugados.^{17,36,40} Considerando que los films de PAH/PAA no contienen orbitales π conjugados, el valor de $\beta_{app} = (0.07 \pm 0.01) \text{ \AA}^{-1}$ (que corresponde a un valor de tuneleo de largo alcance) es extremadamente bajo incluso si consideramos la presencia de especies polarizables como $-\text{NH}_2$ y $-\text{COOH}$ que pueden contribuir a una baja barrera de tuneleo electrónico (ver introducción). Las mediciones del espesor del film no introducen grandes errores: los valores de h determinados por AFM tienen un error menor al 10% respecto a los valores medidos independientemente por elipsometría (Figura 6). La rugosidad del sustrato y de la reproducibilidad muestra-muestra tampoco son críticos, ya que los valores de $\langle \ln|Z|_{lf}A \rangle$ reportados en la Figura 2c fueron medidos con sustratos ultraplano (ver Capítulo 2) y no son significativamente diferentes que las mediciones realizadas con sustratos estándar evaporados térmicamente (Si (100) cubiertos por evaporación térmica con 10 nm Ti, 10 nm Pd, 200 nm Au). Además, encontramos $\beta_{app} = (0.14 \pm 0.04) \text{ \AA}^{-1}$ para multicapas depositadas a pH=7, donde el espesor por bicapa es menor que en los films medidos en la Figura 2 (depositado pH=8 para PAH y 4 para PAA); ver Figura 7. Estos resultados indican que el bajo valor de β_{app} es un resultado robusto para films de PAH/PAA.

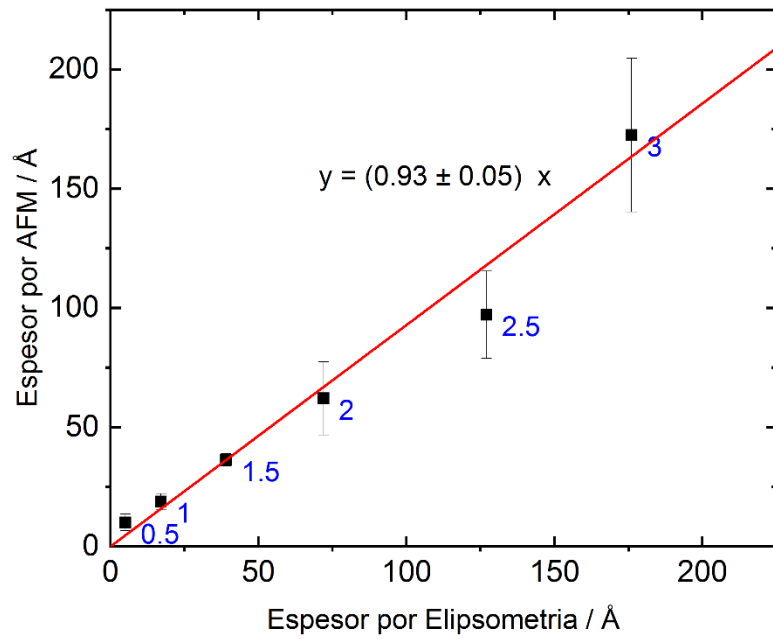


Figura 6. Comparación de AFM y espesor de elipsometría para las muestras medidas con el setup de EGaIn.

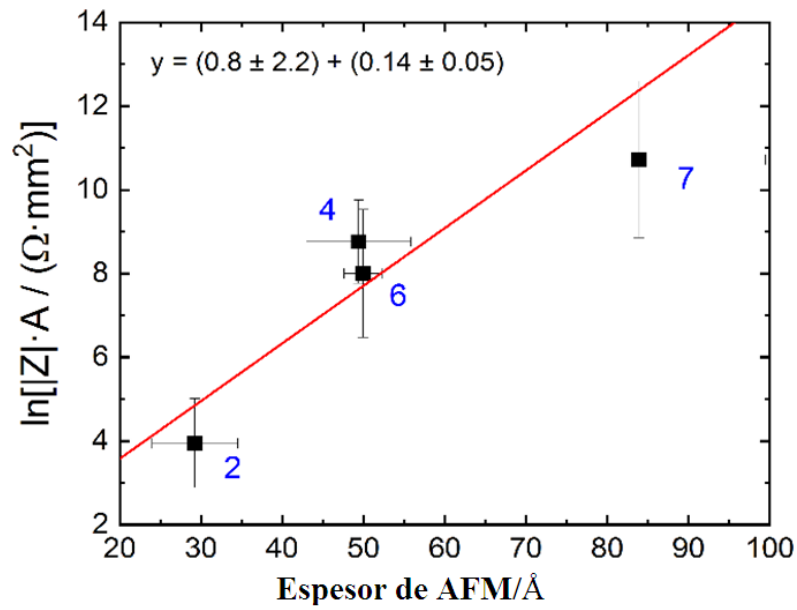


Figura 7. Gráfico de $\ln(|Z| \cdot A)$ vs espesor de película para partículas preparadas a partir de soluciones de pH 7. El valor de m se indica al lado de cada símbolo. Las barras de error indican la desviación estándar.

4.5 Caracterización del espesor de las multicapas.

En las multicapas de polielectrolitos los espesores en distintas partes de la muestra son menos homogéneos que en las SAMs. El espesor de las SAMs viene dado por la longitud molecular del tiol, y exhibe pequeñas fluctuaciones. El espesor de las multicapas del polielectrolito tiene fuertes fluctuaciones debido a las distintas conformaciones del polímero. Para caracterizar la distribución de espesores de nuestros films, realizamos experimentos de AFM removiendo mecánicamente partes de film usando una punta del AFM. El histograma de espesores (Figura 8b) tiene dos picos, correspondientes al sustrato (pico de la izquierda) y al film (pico de la derecha). El sustrato plano con oro evaporado usado en este trabajo minimiza la rugosidad del sustrato,³⁵ resultando en anchos de picos para el sustrato que son aproximadamente 60% menores en promedio que los anchos de pico para el film (ver Figura 8b).

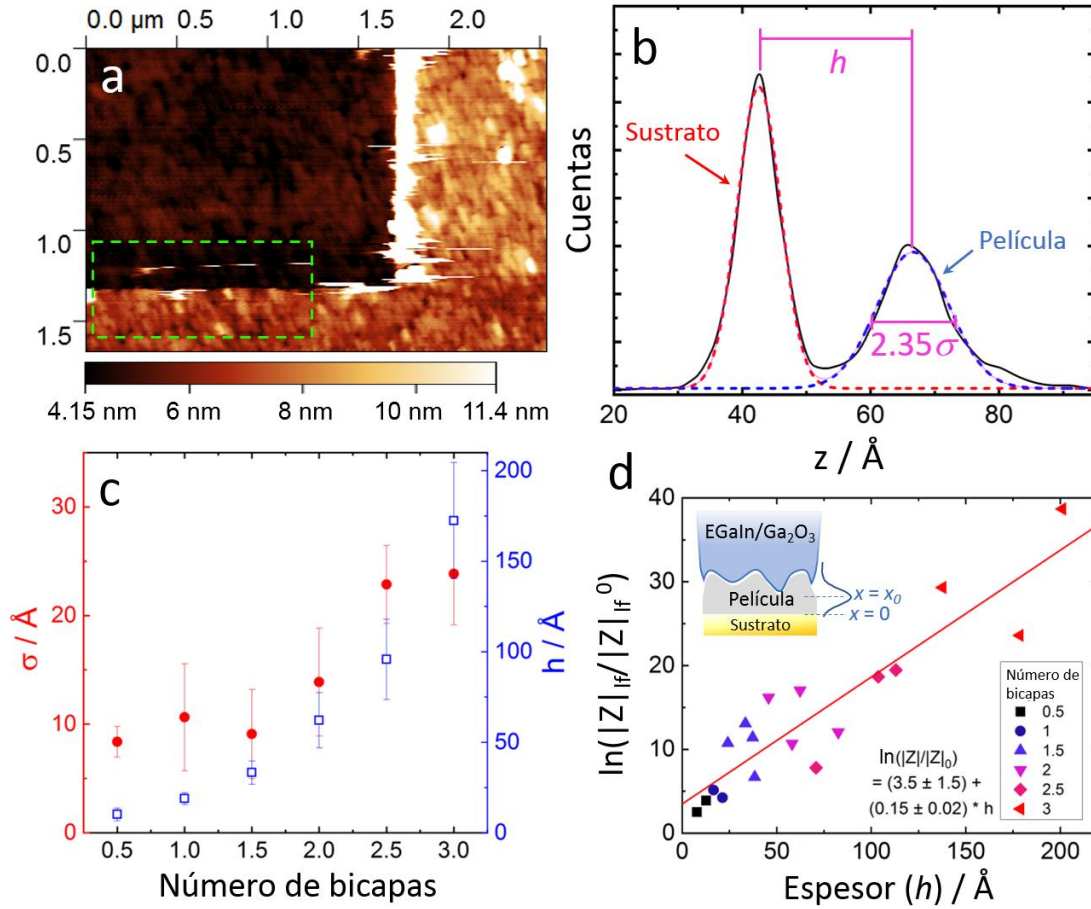


Figura 8. (a) Imagen de AFM (topografía) de un film de 1.5 bicapas de PAH/PAA. En la región de inferior-izquierda, el film fue mecánicamente removido usando el tip de AFM. b) Histogramas de la distribución de alturas en realizado sobre el área del rectángulo insertado en (a). Las líneas rojas y azules punteadas representan los mejores ajustes a una suma de dos gaussianas. El espesor del film (h) y la desviación estándar (σ) se determinaron como se indica. (c) El promedio de h (círculos sólidos) y σ (cuadros abiertos) para las muestras usadas para las medidas de EGaln vs números de bicapas. d) $\ln(|Z|_{if}/|Z|_{if}^0)$ vs h calculado con el modelo para tuneleo a través de films inhomogéneos. Cada punto corresponde a una imagen diferente en el AFM.

Ajustamos los picos en la distribución de la Figura 8b con la suma de dos funciones gaussianas y obtuvimos el promedio del espesor del film, h , y la desviación estándar σ , como se muestra en la Figura 8b. Este experimento se realizó al menos por duplicado para los mismos films usados en las mediciones de EGaIn de la Figura 2. En la tabla 3 reportamos h y σ para todas las medidas. La Figura 8c revela que h y σ aumentan monótonicamente con el número de bicapas y su respectivas fluctuaciones de espesor son altas ($\sigma/h = 0.14-0.82$).

4.6 Modelo teórico para el tuneleo electrónico en películas de espesor heterogéneo.

Para probar nuestra hipótesis que $\beta_{app} < \beta$ debido a las fluctuaciones de espesor, vamos a considerar el tuneleo electrónico a través de junturas que presentan una distribución gaussiana del espesor local (de acuerdo a los experimentos de AFM en la Figura 8c). Asumiendo un sustrato plano localizado en $x=0$ y que el EGaIn/Ga₂O₃ se adapta a la superficie del film (ver Figura 8d), la densidad de corriente total (j) viene dada por

$$j = j_0 \int_0^{\infty} P(X) \exp(-\beta x) dx \quad [2]$$

Donde j_0 es la densidad de corriente de inyección túnel (corriente ideal para $h=0$) y

$$P(x) = \frac{1}{A} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{(x-x_0)^2}{\sigma^2} \right) \right] \quad [3]$$

es una distribución gaussiana, en donde A es la constante de normalización que asegura $\int_0^{\infty} P(x) dx = 1$. El límite más bajo de la integral es cero debido a que el sustrato está presente en $x=0$ (ver Figura 8d). La ecuación 2 tiene la siguiente solución analítica,

$$j = j_0 \frac{\exp \left(\frac{(\beta\sigma)^2}{2} - \beta x_0 \right) \operatorname{erfc} \left(\sqrt{\frac{1}{2}} \left(\beta\sigma - \frac{x_0}{\sigma} \right) \right)}{\operatorname{erfc} \left(-\sqrt{\frac{1}{2}} \frac{x_0}{\sigma} \right)} \quad [4]$$

Donde erfc es la función error complemento. El espesor promedio del film, h , es

$$h = \int_0^{\infty} P(x) x dx = x_0 + \sigma \frac{\exp \left(-\frac{1}{2} \left(\frac{x_0}{\sigma} \right)^2 \right)}{\sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\operatorname{erfc} \left(-\sqrt{\frac{1}{2}} \frac{x_0}{\sigma} \right) \right)} \quad [5]$$

Nótese que el espesor promedio del film es ligeramente mayor que la media de la gaussiana, x_0 debido a la presencia del sustrato (ver Figura 9), $\frac{x_0}{h} = 0.97$ para un valor típico de $\frac{\sigma}{h} = 0.5$.

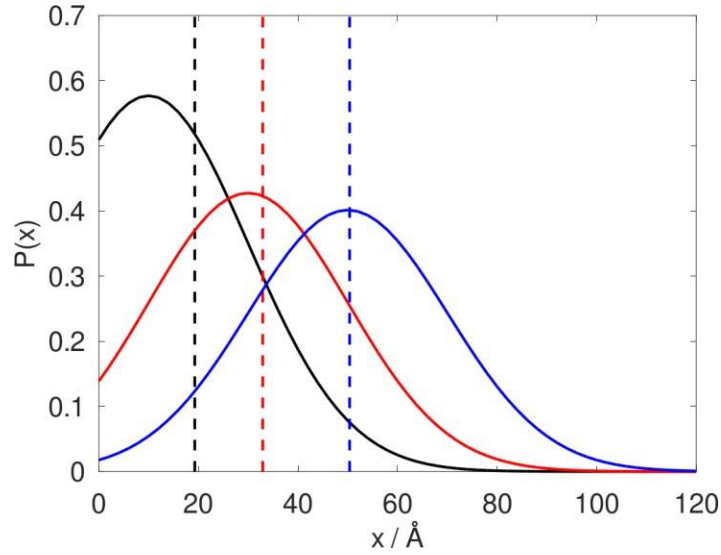


Figura 9. Ejemplo de funciones Gaussianas (líneas sólidas) y promedio del espesor del film (h , líneas punteadas verticales) obtenidas con ecuaciones mostradas en el texto principal para $x_0=10$ Å (negro), 30 Å (rojo) y 50 Å (azul) y $\sigma=20$ Å.

Usamos las ecuaciones mostradas previamente para obtener j a partir de h y los valores σ determinados en cada experimento de AFM (tabla 3), usando $\beta=1$ Å⁻¹. Luego calculamos $|Z|/|Z_0|=|j_0|/|j|$ y graficamos $\ln |Z|/|Z_0|$ vs h como se muestra en la Figura 8d. Mediante un ajuste lineal, se obtiene una pendiente de $\beta_{app}=(0.15\pm0.02)$ Å⁻¹. Este valor es mucho más pequeño que el valor de β usado en los cálculos (1 Å⁻¹), y esto demuestra que las fluctuaciones de espesor resultan en coeficientes de decaimiento artificialmente bajos. Las fluctuaciones de rugosidad del film produce $\beta_{app}<\beta$ debido a que la constante de tuneleo electrónica es dominada por las regiones más delgadas del film. Las discrepancias entre nuestra predicción $\beta_{app}<\beta$ [(0.15±0.02) Å⁻¹] y la medida por EGaIn [$\beta=(0.07\pm0.01)$ Å⁻¹] probablemente residen en asumir que el espesor tiene una distribución gaussiana perfecta. Los términos con pequeñas contribuciones de x son los que más contribuyen a la integral de la ecuación 2; sin embargo, estos términos están en la cola de la gaussiana. Debido a esto, las desviaciones de una distribución gaussiana perfecta (las que de hecho se observan en la Figura 8) pueden introducir grandes errores. Por otro lado, el valor de β usado en el cálculo no es una fuente de error ya que tiene un impacto menor sobre β_{app} : usando $\beta=0.5$ Å⁻¹ no afecta β_{app} dentro de la incertidumbre de las mediciones. Este resultado es importante porque revela un régimen donde el coeficiente de tuneleo electrónico aparente está exclusivamente dominado por las fluctuaciones de espesor, y consecuentemente, es imposible de determinar β .

Tabla 3. Resumen de los parámetros que resultan a partir del ajuste de las alturas de histogramas obtenidas a partir de AFM con la suma de dos funciones gaussianas (ver en el texto principal) para diferentes films. Mediciones para la misma m donde realizada en diferentes regiones de la misma muestra, la cual es usada para las mismas medidas de EGaIn.

m	Film	Sustrato $\sigma/\text{\AA}$	Film $\sigma/\text{\AA}$	$h/\text{\AA}$
0.5	PAH	3.3	9.4	7.7
0.5	PAH	4.1	7.4	12.6
1	PAH/PAA	4.2	7.2	16.6
1	PAH/PAA	5.2	14.1	21.3
1.5	PAH/PAA	3.9	7.1	33.4
1.5	(PAH/PAA)PAH	4.1	8.8	37.3
1.5	(PAH/PAA)PAH	6.0	14.9	38.3
2	(PAH/PAA) ₂	5.8	8.6	45.7
2	(PAH/PAA) ₂	4.2	15.2	58.1
2	(PAH/PAA) ₂	4.6	11.7	62.3
2	(PAH/PAA) ₂	4.0	20.2	82.5
2.5	(PAH/PAA) ₂ PAH	7.7	25.7	70.8
2.5	(PAH/PAA) ₂ PAH	7.5	24.0	113
2.5	(PAH/PAA) ₂ PAH	6.1	18.8	103.7
3	(PAH/PAA) ₃	10.6	19.1	137.7
3	(PAH/PAA) ₃	5.8	28.5	178.6
3	(PAH/PAA) ₃	4.3	24.0	201.0

4.7 Conclusiones.

A partir de los resultados obtenidos mediante espectroscopía de impedancia realizados en las multicapas poliméricas de PAH/PAA medidas sobre sustratos de oro mediante el método EGaIn, identificamos que el tuneleo electrónico es el mecanismo responsable de la transferencia de carga en estos films, y no el de conducción iónica. Estas conclusiones surgen del análisis de la resistencia a baja frecuencia en los films obtenidos a partir del modelo de Simmons y resultan en un valor inusualmente bajo de la constante de decaimiento de tuneleo $\beta=(0.07\pm0.01) \text{ \AA}^{-1}$. Este valor bajo de la constante de decaimiento túnel se deben a las fluctuaciones del espesor h de los films, por lo tanto, se puede concluir que no hay transferencia a largo alcance en estos films. Estos resultados se corroboraron con las medidas de AFM ya que revelaron que los films tienen una distribución de fluctuaciones de espesor aproximadamente gaussianas. Para ello fue necesario introducir estas distribuciones en un modelo teórico que considera el tuneleo electrónico a través de una barrera de espesor inhomogéneo y predice valores de β aparentes que son siempre más pequeños que el valor intrínseco de β del material, indicando así que las fluctuaciones son las responsables de los valores menores de β que los esperados.

Es importante mencionar que la obtención de valores β menores a los esperados se deben a las fluctuaciones de espesor del film y no la rugosidad superficial del sustrato (un factor que fue previamente propuesto para justificar obtener los valores de β más pequeños que los esperados), ver Figura 10. Por ejemplo, las SAMs de tioles pueden ser rugosas debido a la rugosidad de los sustratos que se encuentran subyacentes aún si su espesor es muy homogéneo. Por lo tanto, nuestros resultados muestran que uno de los factores a considerar en el estudio del transporte de carga en películas poliméricas delgadas de PAH/PAA mediante tuneleo electrónico son las fluctuaciones de espesor para obtener valores de β menores.

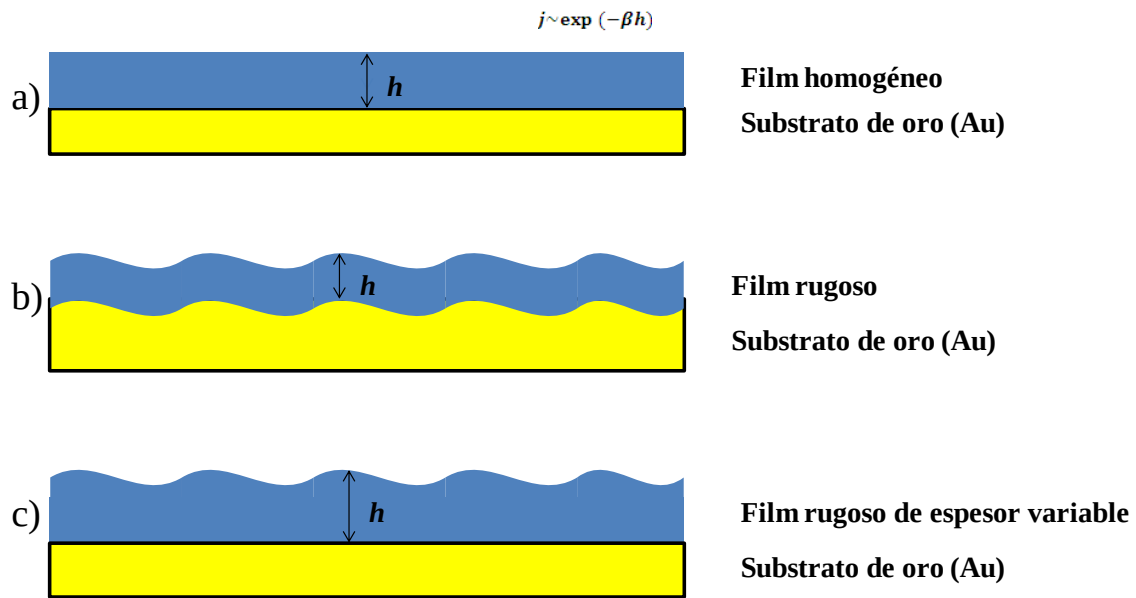


Figura 10. Representación de los sustratos de oro con films poliméricos: a) espesor homogéneo, b) film rugoso y c) film con espesor variable, en donde el mecanismo de transferencia electrónica ocurre vía tuneleo electrónico. El mecanismo propuesto en este capítulo para explicar valores de β más pequeños que los esperados solo se aplica al caso c.

Referencias Bibliográficas:

- (1) Kim, T.-W.; Wang, G.; Lee, H.; Lee, T. Statistical Analysis of Electronic Properties of Alkanethiols in Metal–Molecule–Metal Junctions. *Nanotechnology* **2007**, *18* (31), 315204.
- (2) Wang, G.; Kim, Y.; Choe, M.; Kim, T.; Lee, T. A New Approach for Molecular Electronic Junctions with a Multilayer Graphene Electrode. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (6), 755–760.
- (3) Slowinski, K.; Fong, H. K.; Majda, M. Mercury– Mercury Tunneling Junctions. 1. Electron Tunneling across Symmetric and Asymmetric Alkanethiolate Bilayers. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (31), 7257–7261.
- (4) Weiss, E. A.; Chiechi, R. C.; Kaufman, G. K.; Kriebel, J. K.; Li, Z.; Duati, M.; Rampi, M. A.; Whitesides, G. M. Influence of Defects on the Electrical Characteristics of Mercury-Drop Junctions: Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiolates on Rough and Smooth Silver. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (14), 4336–4349.
- (5) Milani, F.; Grave, C.; Ferri, V.; Samorì, P.; Rampi, M. A. Ultrathin Π -conjugated Polymer Films for Simple Fabrication of Large-area Molecular Junctions. *ChemPhysChem* **2007**, *8* (4), 515–518.
- (6) Cui, X.; Zarate, X.; Tomfohr, J.; Sankey, O. F.; Primak, A.; Moore, A.; Moore, T.; Gust, D.; Harris, G.; Lindsay, S. M. Making Electrical Contacts to Molecular Monolayers. *Nanotechnology* **2001**, *13* (1), 5.
- (7) Song, H.; Lee, H.; Lee, T. Intermolecular Chain-to-Chain Tunneling in Metal–Alkanethiol– Metal Junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (13), 3806–3807.
- (8) Nijhuis, C. A.; Reus, W. F.; Barber, J. R.; Whitesides, G. M. Comparison of SAM-Based Junctions with Ga₂O₃/EGaIn Top Electrodes to Other Large-Area Tunneling Junctions. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (26), 14139–14150.
- (9) Sangeeth, C. S.; Wan, A.; Nijhuis, C. A. Equivalent Circuits of a Self-Assembled Monolayer-Based Tunnel Junction Determined by Impedance Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (31), 11134–11144.
- (10) Weiss, E. A.; Porter, V. J.; Chiechi, R. C.; Geyer, S. M.; Bell, D. C.; Bawendi, M. G.; Whitesides, G. M. The Use of Size-Selective Excitation To Study Photocurrent through Junctions Containing Single-Size and Multi-Size Arrays of Colloidal CdSe Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (1), 83–92. <https://doi.org/10.1021/ja076439+>.

- (11) Simeone, F. C.; Yoon, H. J.; Thuo, M. M.; Barber, J. R.; Smith, B.; Whitesides, G. M. Defining the Value of Injection Current and Effective Electrical Contact Area for EGaIn-Based Molecular Tunneling Junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (48), 18131–18144. <https://doi.org/10.1021/ja408652h>.
- (12) Chiechi, R. C.; Weiss, E. A.; Dickey, M. D.; Whitesides, G. M. Eutectic Gallium–Indium (EGaIn): A Moldable Liquid Metal for Electrical Characterization of Self-Assembled Monolayers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (1), 142–144. <https://doi.org/10.1002/anie.200703642>.
- (13) Liu, Y.; Qiu, X.; Soni, S.; Chiechi, R. C. Charge Transport through Molecular Ensembles: Recent Progress in Molecular Electronics. *Chem. Phys. Rev.* **2021**, *2* (2), 021303.
- (14) Kumar, K. S.; Pasula, R. R.; Lim, S.; Nijhuis, C. A. Long-Range Tunneling Processes across Ferritin-Based Junctions. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (9), 1824–1830.
- (15) Castañeda Ocampo, O. E.; Gordiichuk, P.; Catarci, S.; Gautier, D. A.; Herrmann, A.; Chiechi, R. C. Mechanism of Orientation-Dependent Asymmetric Charge Transport in Tunneling Junctions Comprising Photosystem I. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (26), 8419–8427. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b01241>.
- (16) Simmons, J. G. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. *J. Appl. Phys.* **1963**, *34* (6), 1793–1803.
- (17) Khoo, K. H.; Chen, Y.; Li, S.; Quek, S. Y. Length Dependence of Electron Transport through Molecular Wires—a First Principles Perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (1), 77–96.
- (18) Yuan, L.; Jiang, L.; Zhang, B.; Nijhuis, C. A. Dependency of the Tunneling Decay Coefficient in Molecular Tunneling Junctions on the Topography of the Bottom Electrodes. *Angew. Chem.* **2014**, *126* (13), 3445–3449.
- (19) Vilan, A.; Aswal, D.; Cahen, D. Large-Area, Ensemble Molecular Electronics: Motivation and Challenges. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (5), 4248–4286.
- (20) Akkerman, H. B.; de Boer, B. Electrical Conduction through Single Molecules and Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *20* (1), 013001.
- (21) Li, X.; He, J.; Hihath, J.; Xu, B.; Lindsay, S. M.; Tao, N. Conductance of Single Alkanedithiols: Conduction Mechanism and Effect of Molecule–Electrode Contacts. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (6), 2135–2141.
- (22) Gu, M.-W.; Peng, H. H.; Chen, I.; Peter, W.; Chen, C. Tuning Surface d Bands with Bimetallic Electrodes to Facilitate Electron Transport across Molecular Junctions. *Nat. Mater.* **2021**, *20* (5), 658–664.

- (23) Peng, L.-L.; Huang, B.; Zou, Q.; Hong, Z.-W.; Zheng, J.-F.; Shao, Y.; Niu, Z.-J.; Zhou, X.-S.; Xie, H.-J.; Chen, W. Low Tunneling Decay of Iodine-Terminated Alkane Single-Molecule Junctions. *Nanoscale Res. Lett.* **2018**, *13* (1), 1–6.
- (24) Amdursky, N.; Marchak, D.; Sepunaru, L.; Pecht, I.; Sheves, M.; Cahen, D. Electronic Transport via Proteins. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (42), 7142–7161.
- (25) Zhang, Y.; Liu, C.; Balaeff, A.; Skourtis, S. S.; Beratan, D. N. Biological Charge Transfer via Flickering Resonance. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2014**, *111* (28), 10049–10054.
- (26) Ha, T. Q.; Planje, I. J.; White, J. R.; Aragonès, A. C.; Díez-Pérez, I. Charge Transport at the Protein–Electrode Interface in the Emerging Field of BioMolecular Electronics. *Curr. Opin. Electrochem.* **2021**, *28*, 100734.
- (27) Jiang, L.; Sangeeth, C. S.; Yuan, L.; Thompson, D.; Nijhuis, C. A. One-Nanometer Thin Monolayers Remove the Deleterious Effect of Substrate Defects in Molecular Tunnel Junctions. *Nano Lett.* **2015**, *15* (10), 6643–6649.
- (28) Levine, I.; Weber, S. M.; Feldman, Y.; Bendikov, T.; Cohen, H.; Cahen, D.; Vilan, A. Molecular Length, Monolayer Density, and Charge Transport: Lessons from Al–AlOx/Alkyl–Phosphonate/Hg Junctions. *Langmuir* **2012**, *28* (1), 404–415.
- (29) Chen, X.; Kretz, B.; Adoah, F.; Nickle, C.; Chi, X.; Yu, X.; Del Barco, E.; Thompson, D.; Egger, D. A.; Nijhuis, C. A. A Single Atom Change Turns Insulating Saturated Wires into Molecular Conductors. *Nat. Commun.* **2021**, *12* (1), 1–11.
- (30) Sangeeth, C. S. S.; Demissie, A. T.; Yuan, L.; Wang, T.; Frisbie, C. D.; Nijhuis, C. A. Comparison of DC and AC Transport in 1.5–7.5 Nm Oligophenylene Imine Molecular Wires across Two Junction Platforms: Eutectic Ga–In versus Conducting Probe Atomic Force Microscope Junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (23), 7305–7314. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b02039>.
- (31) Han, Y.; Nickle, C.; Maglione, M. S.; Karuppannan, S. K.; Casado-Montenegro, J.; Qi, D.; Chen, X.; Tadich, A.; Cowie, B.; Mas-Torrent, M.; Rovira, C.; Cornil, J.; Veciana, J.; del Barco, E.; Nijhuis, C. A. Bias-Polarity-Dependent Direct and Inverted Marcus Charge Transport Affecting Rectification in a Redox-Active Molecular Junction. *Adv. Sci.* **2021**, *8* (14), 2100055. <https://doi.org/10.1002/advs.202100055>.
- (32) Decher, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science* **1997**, *277* (5330), 1232–1237. <https://doi.org/10.1126/science.277.5330.1232>.
- (33) Weiss, E. A.; Kaufman, G. K.; Kriebel, J. K.; Li, Z.; Schalek, R.; Whitesides, G. M. Si/SiO₂-Templated Formation of Ultraflat Metal Surfaces on Glass, Polymer, and Solder

Supports: Their Use as Substrates for Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **2007**, 23 (19), 9686–9694. <https://doi.org/10.1021/la701919r>.

(34) Lilly, G. D.; Whalley, A. C.; Grunder, S.; Valente, C.; Frederick, M. T.; Stoddart, J. F.; Weiss, E. A. Switchable Photoconductivity of Quantum Dot Films Using Cross-Linking Ligands with Light-Sensitive Structures. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21 (31), 11492–11497.

(35) Schönhoff, M.; Ball, V.; Bausch, A. R.; Dejugnat, C.; Delorme, N.; Glinel, K.; Klitzing, R. v; Steitz, R. Hydration and Internal Properties of Polyelectrolyte Multilayers. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2007**, 303 (1–2), 14–29.

(36) DeLongchamp, D. M.; Hammond, P. T. Fast Ion Conduction in Layer-by-Layer Polymer Films. *Chem. Mater.* **2003**, 15 (5), 1165–1173.

(37) Durstock, M. F.; Rubner, M. F. Dielectric Properties of Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir* **2001**, 17 (25), 7865–7872. <https://doi.org/10.1021/la010954i>.

(38) Imre, Á. W.; Schönhoff, M.; Cramer, C. A Conductivity Study and Calorimetric Analysis of Dried Poly (Sodium 4-Styrene Sulfonate)/Poly (Diallyldimethylammonium Chloride) Polyelectrolyte Complexes. *J. Chem. Phys.* **2008**, 128 (13), 134905.

(39) Schönhoff, M.; Imre, A. W.; Bhide, A.; Cramer, C. Mechanisms of Ion Conduction in Polyelectrolyte Multilayers and Complexes. *Prog. Phys. Chem. Vol. 4* **2011**, 123–157.

(40) Selzer, Y.; Salomon, A.; Cahen, D. The Importance of Chemical Bonding to the Contact for Tunneling through Alkyl Chains. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106 (40), 10432–10439.

CAPÍTULO 5

Estudio del efecto de la humedad en las propiedades de transporte de películas ensambladas capa por capa de PAH-PAA y PSS-PEO.

5.1. Introducción:

Las multicapas de polielectrolitos (PEMs) son estructuras formadas por la deposición alternada de capas de polielectrolitos de carga opuesta. Esta metodología de síntesis, conocido como técnica capa por capa (layer-by-layer LbL), aprovecha las interacciones electrostáticas entre los polielectrolitos para crear películas delgadas y estables. Cada capa puede tener un espesor en el rango de los nanómetros, permitiendo la fabricación de películas ultradelgadas con un control preciso del espesor total.¹ Las PEMs tienen un gran potencial en la industria energética debido a sus propiedades únicas y la versatilidad en su fabricación. Entre algunas de las aplicaciones clave propuestas para las PEMs en la industria energética se pueden nombrar las siguientes:

1. Membranas en celdas de combustible:

Las PEMs pueden utilizarse como membranas en celdas de combustible junto con membranas de intercambio protónico (PEMFC), facilitando el transporte de protones desde el ánodo al cátodo mientras actúan como barrera para los electrones y otros gases.² En este contexto, las PEMs permiten la creación de membranas de conductividad iónica mejorada y estabilidad química, esenciales para el funcionamiento eficiente de las pilas de combustible a diferentes temperaturas y condiciones de humedad.²

2. Baterías recargables:^{3,4}

Las PEMs pueden emplearse como capas de recubrimiento de electrodos de las baterías de iones de litio para mejorar la estabilidad del ciclo y la capacidad de carga. Además, pueden servir como separadores, previniendo cortocircuitos y mejorando la seguridad de las baterías.

En baterías de estado sólido, las PEMs pueden formar parte de las membranas de electrolito sólido, proporcionando conductividad iónica a la vez que mantienen una estructura robusta y estable.

3. Supercapacitores:⁵⁻⁷

Las PEMs pueden utilizarse para modificar la superficie de los electrodos en supercapacitores, mejorando la capacidad de almacenamiento de energía y la velocidad de carga/descarga.

4. Sistemas de captura y almacenamiento de energía:^{4,8,9}

Las PEMs pueden incorporarse en sistemas de almacenamiento de hidrógeno, esencial para el uso en celdas de combustible y de otros dispositivos energéticos.

En dispositivos de conversión de energía, como las celdas fotovoltaicas, las PEMs pueden mejorar la eficiencia del transporte de cargas y la durabilidad del dispositivo.^{2,10,11}

En todas estas aplicaciones, es crucial medir y controlar la conductividad iónica de las PEMs.¹² En varias publicaciones se han reportado valores de conductividades de PEMs en el orden 10^{-5} - 10^{-12} S/cm.¹³⁻¹⁵ Uno de los problemas a tener en cuenta en la síntesis de las multicapas de los complejos de polielectrolitos es que no se puede controlar la estequiometría de los polielectrolitos ni su composición, ya que estas se obtienen mediante autoensamblado capa por capa. Esto es relevante, ya que controlar la composición de los films podría permitir mejorar la conductividad iónica. Un factor importante a considerar es la sobrecompensación de cargas durante la adsorción de las cadenas, ya que controla la estequiometría de los films y la presencia de iones pequeños. El exceso de carga en la capa exterior de la capa de polielectrolitos puede ser compensada exactamente por los segmentos de carga opuesta de la siguiente capa, a esto se le denomina “carga de compensación intrínseca”. Alternativamente, pequeños contraiones podrían incorporarse y compensar las cargas externas del polielectrolito (“compensación de carga extrínseca”).

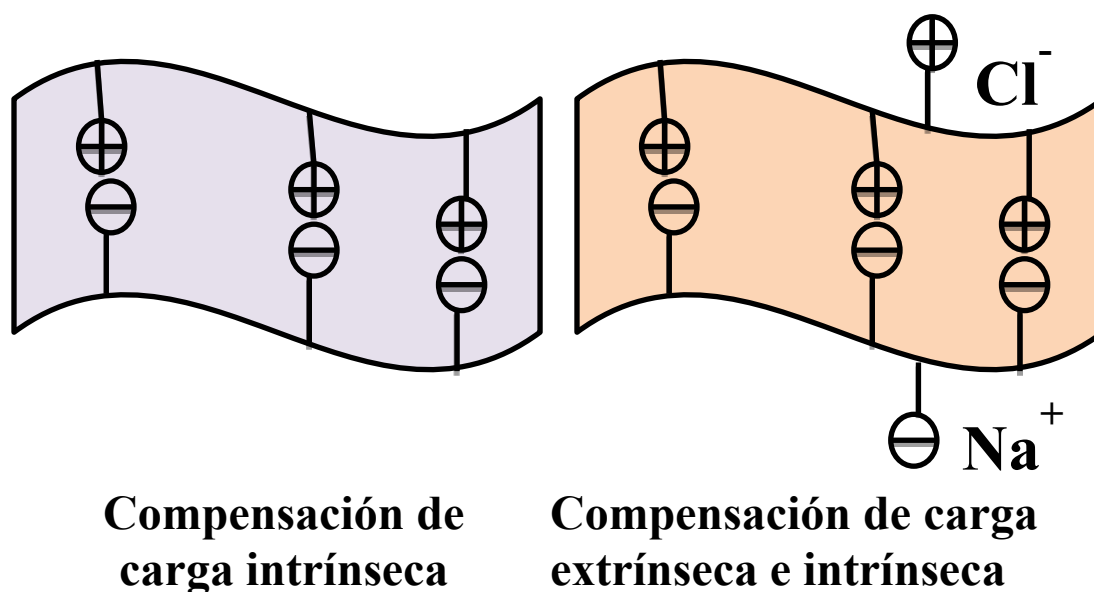


Figura 1. Representación de la compensación de carga intrínseca y extrínseca en un film autoensamblado.

Por otra parte, los complejos de polielectrolitos (PECs) son materiales macroscópicos (ya no depositados en superficies) formados por la interacción electrostática entre polielectrolitos de carga opuesta disueltos en solución⁸. Un PEC se forma cuando un polielectrolito con carga positiva (policación) se mezcla con uno con carga negativa (polianión), resultando en la formación de un complejo estable debido a las atracciones electrostáticas y a cambios entrópicos debido a la reorganización del solvente.¹⁶ Una de las ventajas que presentan los PECs es que se pueden preparar a partir de soluciones acuosas de los polielectrolitos por separado y, por ello, se puede controlar su estequiometría. La síntesis de los PECs requiere distintos pasos tales como: 1) Selección de electrolitos, 2) Mezclas de polielectrolitos, 3)

Formación del PEC, 4) Purificación y secado del PEC. Una descripción más detallada se describe a continuación.

El primer paso consiste en seleccionar dos polielectrolitos de cargas opuestas. Una vez seleccionados, se preparan las soluciones acuosas de los polielectrolitos por separado, en donde la concentración de cada solución puede variar dependiendo de la aplicación deseada, usualmente en el rango de 0.01 a 1.0 M. En segundo lugar, se mezclan las soluciones de polielectrolitos en una proporción estequiométrica o con un exceso de uno de los componentes para controlar las propiedades del PEC. La mezcla puede realizarse a temperatura ambiente y bajo agitación para asegurar una distribución homogénea. La mezcla resulta en la formación inmediata del PEC, que puede precipitarse si la fuerza iónica es baja. El precipitado puede recuperarse por filtración o centrifugación. Por último, el PEC formado puede purificarse lavándolo con agua para eliminar contraiones no coordinados y secándose posteriormente al vacío o en un horno.

Ahora bien, si comparamos las multicapas de polielectrolitos (PEMs) y los complejos de polielectrolitos (PECs) observamos que en la síntesis de los PECs se puede controlar la estequiometría mientras que para las multicapas de polielectrolitos PEMs no se puede controlar. Como una primera aproximación, para una estequiometría 1:1 se puede esperar una compensación intrínseca de cargas, porque eso libera los contraiones pequeños, lo cual es muy favorable entrópicamente. Por otro lado, el grado de compensación intrínseca para los PEMs es desconocida. Esto hace que el análisis de la conductividad sea difícil, porque no se conoce el contenido de iones pequeños del film. Si en la película delgada no hubiese absolutamente ningún ion entonces la única especie que puede conducir carga son los protones y oxhidrilos producidos por la disociación del agua de hidratación.⁸

Uno de los trabajos que han estudiado y reportado la conductividad de los PEMs es el realizado por Rubner y colaboradores,¹³ en donde midieron la conductividad de polielectrolitos en distintas multicapas de polielectrolitos débiles, por ejemplo, PAH/PAA. Se conoce que el estado de hidratación de la capa autoensamblada tiene una fuerte influencia en la conductividad. Uno de los trabajos que estudian este tipo de sistemas es el Hammond y colaboradores,¹⁵ en donde generalmente se sugiere que los protones son los portadores de carga. A la misma conclusión llegaron Schönhoff y colaboradores¹⁷ quienes estudiaron distintos sistemas de polielectrolitos para formar films mediante autoensamblado: PAH/LiPSS, PAH/NaPSS y PAH/CsPSS. Estos films fueron evaluados mediante espectroscopía de impedancia, estudiándose el efecto de la variación de humedad relativa (RH). A partir del espectro de impedancia, se estudió la conductividad en corriente continua en el límite de baja frecuencia σ_{dc} y su dependencia con la humedad (RH). La dependencia de la humedad de σ_{dc} sigue una ley general $\log(\sigma_{dc}) = aRH + b$, la cual es válida para todos los sistemas. Los valores absolutos de σ_{dc} y los valores de la pendiente a dependen del polielectrolito empleado, pero son independientes del contraión alcalino involucrado. Una

observación importante que se deriva de este resultado es que, si σ_{dc} no depende del catión empleado en el PSS, entonces lo más probable es que los portadores de carga sean protones.

Hammond y colaboradores¹⁵ estudiaron la conductividad de films autoensamblados de PEO/PAA (interacción puente hidrógeno), obteniendo un valor de 5×10^{-5} S/cm luego de una corta exposición a 100% de humedad relativa (HR) para producir el fenómeno de plastificación. Luego, mediante experimentos exploratorios, observaron que las películas permanecían estables al exponerlas a concentraciones de LiCF_3SO_3 (triflato de litio) de hasta 1 M. Con esta información, sumergieron los films de PEO/PAA en soluciones de triflato de litio 0.1, 0.5, y 1.0 M por 24 horas con la finalidad de estudiar el efecto de la sal sobre la conductividad iónica. Seguidamente, se secaron los films y se analizó la conductividad iónica de los mismos mediante espectroscopía de impedancia. Las medidas de conductividad iónica se realizaron en films depositados sobre sustratos de ITO (óxido de indio y estaño), y luego, sobre estos films se evaporó oro utilizando una plantilla para formar los electrodos superiores. La respuesta en frecuencia de la película se midió en una atmosfera seca, y la impedancia compleja de la película se ajustó a un circuito equivalente para determinar la resistencia de la película. A partir del valor de la resistencia y del espesor de la película, se calculó la conductividad iónica del sistema de PEO/PAA seco obteniéndose un valor de 4×10^{-11} S/cm. La exposición a triflato de litio mostró influenciar fuertemente la conductividad iónica, tal y como se muestra en la Tabla 1. Con respecto a los valores medidos a 17% de HR que se muestran en la Tabla 1, se observa que son muy similares entre ellos. Sin embargo, para 52% HR se obtuvieron valores de hasta 4 órdenes de magnitud mayores en presencia de sal comparado con el equivalente en ausencia de sal. Esto muestra el incremento de la conductividad en presencia de sal (que aporta iones móviles) y en presencia de humedad.

Tabla 1. Conductividad iónica a temperatura ambiente (25 °C) de películas de PEO/PAA que fueron ensambladas a pH 2.5, secadas y luego expuestas a soluciones acuosas de trifluorosulfonato de Litio durante 24h. Esta tabla se reprodujo del trabajo de realizado por Hammond y colaboradores.¹⁵

Concentración de LiCF_3SO_3 empleado en la inmersión (m)	Conductividad iónica (S/cm) 17% HR (seco)	Conductividad iónica (S/cm) 52%HR
Ninguna	$(3.9 \pm 0.2) \times 10^{-11}$	$(2.0 \pm 1.0) \times 10^{-10}$
0.1	$(3.8 \pm 0.4) \times 10^{-12}$	$(8.5 \pm 0.6) \times 10^{-8}$
0.5	$(1.7 \pm 0.2) \times 10^{-11}$	$(4.3 \pm 0.4) \times 10^{-6}$
1.0	$(8.9 \pm 0.8) \times 10^{-12}$	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-5}$

Los resultados de la conductividad iónica de PEO/PAA mostraron que en condiciones de humedad baja (17% HR, film seco), la misma no se incrementa cuando el film es expuesto a la sal, pero sí aumenta significativamente con la exposición a la sal cuando se mide en ambiente húmedo. El agua contribuye a la disociación de la sal y aumenta la movilidad del PEO y del PAA (plastificación). El agua es el plastificante ideal para un estudio básico de la conducción iónica en estas películas debido a la naturaleza compatible tanto con el PEO como con el PAA, y porque la medida de exposición del agua puede controlarse fácilmente

en una cámara sellada aprovechando su equilibrio vapor-líquido. El uso de agua como plastificante no es útil en aplicaciones de energía como las baterías de litio; por esta razón, actualmente se está examinando el uso de plastificantes anhidros, como los carbonatos de etileno o propileno, aunque estos no pueden introducirse de manera controlada de manera sencilla. Resultados recientes han mostrado que la exposición a plastificantes orgánicos adecuados incrementa la conductividad iónica de las películas ensambladas por capas LbL a niveles casi exactamente iguales a los de la hidratación completa.¹⁸

En los experimentos de Hammond y colaboradores, la conductividad de PEO/PAA expuesto a la sal no pudo ser evaluada en todas las muestras al 100% HR debido a la deformación de la celda, ya que tanto el contacto inferior como el superior tendían a sufrir deformaciones debido al fuerte hinchamiento de la película, que fue mucho mayor para PEO/PAA expuesto a la sal que para el PEO/PAA no expuesto. La celda de PEO/PAA que fue expuesta a concentraciones bajas de triflato de litio (0.1 M) fue la que menos se deformó, lo que permitió una medición de 10^{-4} S/cm a 100% HR, aproximadamente 4 órdenes de magnitud mayor que su conductividad a 52% HR y 8 órdenes de magnitud mayor que su conductividad seca. Esto sugiere que las películas expuestas a más sal podrían beneficiarse de manera similar del aumento de humedad y carga plastificante, es decir, la cantidad de plastificante utilizado en el material para mejorar sus propiedades. Se necesitaría un diseño de celda más robusto para evaluar completamente los posibles límites superiores de conductividad que se puedan lograr con esta estrategia, ya que existe principalmente un problema de deformación de los films cuando se realizan las medidas de conductividad a humedad del 100%. Haciendo una comparación entre el trabajo reportado por Hammond y colaboradores y el realizado en esta tesis existe similitud en cuanto a la metodología experimental para la síntesis y preparación de las películas poliméricas y las medidas de conductividad mediante espectroscopía de impedancia en los films en condiciones secas y húmedas. Los autores estudiaron el sistema PEO/PAA. Nosotros intentamos realizar medidas en dicho sistema sin resultados satisfactorios, sin embargo, para el sistema PAH/PAA se lograron obtener mediciones de conductividad mediante espectroscopía de impedancia en condiciones secas y de humedad y en presencia de sal, estos resultados se explicaran más adelante en este capítulo.

En otro trabajo relevante, Schönhoff y colaboradores¹⁷ describieron la conductividad iónica de las PEMs en función de la frecuencia para multicapas de PAH/LiPSS y $\text{PAZ}^+/\text{PAZ}^-$ (PAZ^- = (yoduro de poli(bis 3-amino-N,N,N-trimetil-1-propanamino)fosnoceno) y graficaron $\log_{10}(\sigma' \cdot \Omega \cdot \text{cm})$ en función de la frecuencia (Hz) (ver Figura 2) a diferentes valores de HR. El objetivo de estas mediciones fue entender cómo la conductividad iónica de estos materiales se ve afectada por la humedad relativa y la frecuencia. Como se verá más adelante se utilizó esta manera de graficar la conductividad σ' en función de la frecuencia (Hz) para comparar nuestros films de 4 bicapas de PAH/PAA (ensamblados electrostáticos) y 5 bicapas de PSS/PEO (ensamblados mediante enlace de hidrógeno) en condiciones de HR con distintos espesores.

Es importante destacar que Schönhoff y colaboradores graficaron la parte real de conductividad (σ' , ver Figura 2), en lugar de la impedancia (Z). A continuación, se explica la relación matemática entre la conductividad y la impedancia. Comenzamos con la definición de conductividad compleja $\sigma = \sigma' + i \cdot \sigma''$ en términos de la admitancia compleja, $Y = Y' + i \cdot Y''$:

$$\sigma = Y \cdot d/A$$

donde d y A es el espesor y área de la muestra y la admitancia se define como $Y = \frac{1}{Z}$. Haciendo uso de:

$$Y=1/Z = \frac{1}{(Z'+i \cdot Z'')} \cdot \frac{(Z'-iZ'')}{(Z'-iZ'')} = (Z'-iZ'') / (Z'^2+Z''^2)$$

Se llega a $Y'=(Z')/|Z|^2$ y entonces:

$$\sigma' = \frac{Z'}{|Z|^2 d/A}$$

La Figura 2 muestra que la parte real de la conductividad aumenta significativamente con HR a frecuencias constantes. Pueden observarse tres zonas principales: la primera región a baja frecuencia muestra que hay efectos de polarización que se incrementan cuando aumenta la conductividad dc, y cuando se aumenta la humedad relativa este comportamiento proviene de la capacidad de los electrodos que son bloqueantes para el paso de los iones. En el régimen de la frecuencia intermedia, se observa un plateau dc que puede ser identificado donde la conductividad es independiente de la frecuencia. Finalmente, a frecuencias altas, se observa un régimen dispersivo que se refiere a la parte del espectro donde la conductividad vuelve a depender de la frecuencia. Este comportamiento es típico de materiales donde los portadores de carga (como por ejemplo iones) se mueven más lentamente a bajas frecuencias que a altas frecuencias. Lo que sucede es que, a bajas frecuencias, los iones deben explorar regiones mayores y por ello pueden quedar atrapados y su conductividad baja. A altas frecuencias, los iones se mueven en una región más pequeña y por esto la conductividad comienza a subir con la frecuencia. Cuando se incrementa la humedad, la conductividad también aumenta, por los mismos motivos antes mencionados. El análisis del efecto de la frecuencia sobre la conductividad puede hacerse con los datos experimentales obtenidos para nuestro film de PAH/PAA, como se explica más abajo.

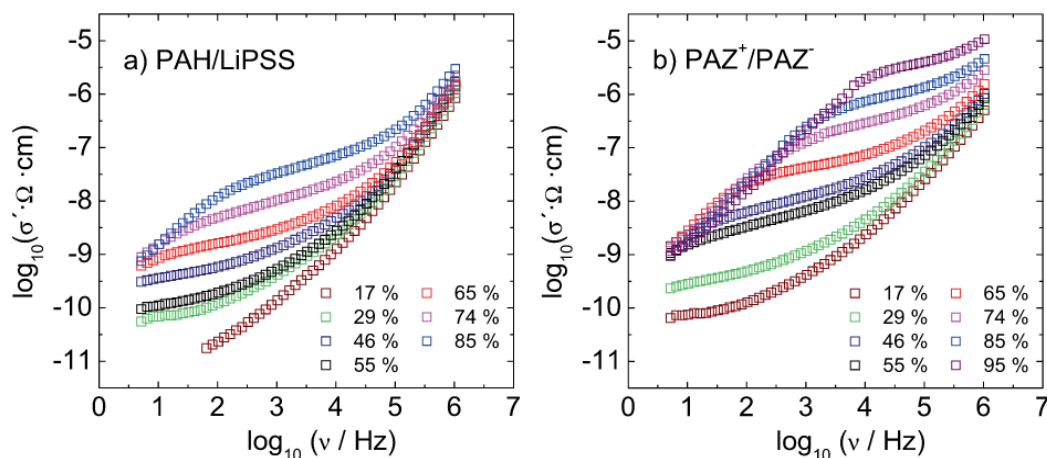


Figura 2. Espectro de impedancia de 100 capas de (a) multicapas de PAH/LiPSS y b) multicapas de PAZ⁺/PAZ⁻ a RH entre 17% y 95%. Reproducido del trabajo de Schönhoff y colaboradores.¹⁷

5.2 Resultados experimentales.

5.2.1 Efecto de la humedad relativa sobre la impedancia de las películas multicapas.

En este capítulo se discutirá primero el efecto de la humedad relativa en el transporte iónico de las películas poliméricas autoensambladas de PAH/PAA y PSS/PEO de distinto espesor.

A continuación, se presentan los gráficos correspondientes a las películas poliméricas de PAH/PAA de diferentes espesores y número de capas y sus medidas del módulo de impedancia por área ($|Z|.A$ ($\Omega \cdot \text{mm}^2$)) en función de la frecuencia (Hz), en condiciones de humedad relativa baja, es decir, bajo flujo de nitrógeno (HR: 4-10%), y luego en condiciones de humedad relativa alta (HR: 80%). La metodología experimental utilizada se describe en detalle en el Capítulo 2 (materiales y métodos). Para cada experimento, se formó un contacto del tipo punta cónica de EGaIn entre el líquido eutéctico y la película polimérica autoensamblada y se midió el área de la misma, es decir, todas las medidas del módulo de impedancia $|Z|$ están normalizadas por el área de contacto. Es muy importante destacar que las medidas en distintas condiciones de HR que se muestran a continuación se realizaron en un único contacto, lo cual disminuye el error asociado a la variabilidad de los contactos. Para verificar la estabilidad y reproducibilidad de la medida, se alternaron medidas realizadas en flujo de N₂ seco y saturado con vapor de agua. Todo contacto estable (que no cambia su área de contacto en el tiempo) debe responder en forma reproducible en sucesivas medidas realizadas en el mismo ambiente. Notar aquí que una única medida (realizada sobre un contacto) puede demorar hasta 1 h ya que el experimento implica: 1) realizar el contacto, 2) saturar en nitrógeno seco hasta registrar valores invariables y mínimos de HR, 3) realizar 4 espectros de impedancia a cada escala del amplificador de corriente, 4) saturar en nitrógeno húmedo (utilizando un burbujeador) hasta registrar valores invariables y máximos de HR, 5) realizar 4 espectros de impedancia a cada escala del amplificador de corriente, 6) repetir los

pasos 2, 3 y 4 al menos 2 veces más para asegurarse de que el contacto permanezca estable en el tiempo.

En la Figura 3, puede observarse que para la película polimérica de PAH/PAA de dos bicapas no se observa una diferencia entre las medidas de impedancia en condiciones secas y humedad. Se observa, además, que la impedancia disminuye en función de la frecuencia y tiene un comportamiento resistivo a bajas frecuencias, lo cual puede corroborarse mediante la Figura 3b (fase en función de la frecuencia). Esto podría explicarse por un mecanismo de transporte electrónico del tipo túnel, tal como se discutió en detalle en el Capítulo 4.

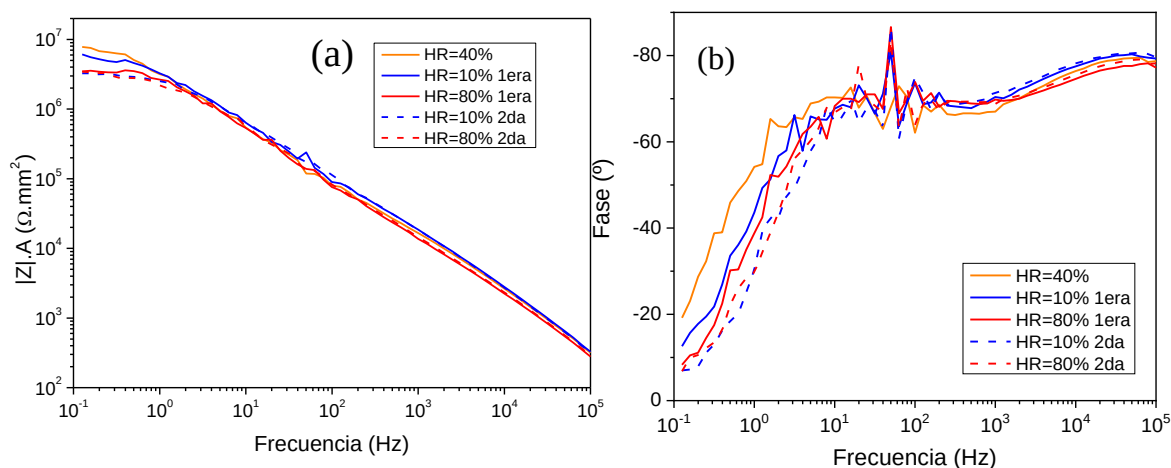


Figura 3. Medidas de $|Z|_A$ ($\Omega \cdot \text{mm}^2$) vs Frecuencia (Hz) en 2 bicapas de PAH/PAA en atmósfera de nitrógeno saturado en vapor de agua (HR ~ 80%) y nitrógeno seco (HR 10%) (Panel a) y medidas de Fase vs Frecuencia (Hz) (Panel b). El orden en el que se realizaron las medidas es el mismo que figura en las leyendas.

Tal y como puede observarse en la Figura 3a, las medidas sucesivas en la película polimérica de dos bicapas de PAH/PAA no presentan diferencias de módulo de impedancia por área $|Z|_A$ ($\Omega \cdot \text{mm}^2$) en función de la frecuencia (Hz), por lo cual se puede decir que los contactos son estables y no hay efectos de histéresis. También puede observarse que la curva de la fase en el segundo gráfico (Figura 3b) baja alrededor de frecuencias de 10 Hz aunque no llega al plateau que podría esperarse a bajas frecuencias para el tuneleo.

Se midieron películas poliméricas de PAH/PAA de tres bicapas (Figura 4) y cuatro bicapas (Figura 5) en las mismas condiciones de humedad relativa empleadas para las películas de dos bicapas. En estos casos se observó un comportamiento diferente, es decir, al aumentar el espesor de la película, los comportamientos en N_2 seco y en N_2 saturado con vapor de agua son distintos.

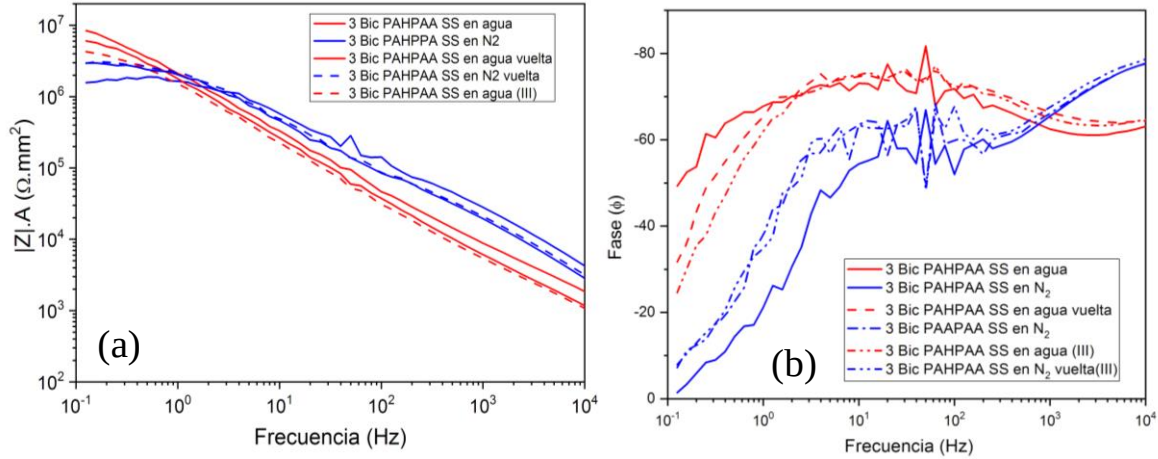


Figura 4. Medidas de $|Z|A$ ($\Omega \cdot \text{mm}^2$) vs Frecuencia (Hz) en 3 bicapas de PAH/PAA en atmosfera de nitrógeno saturado en vapor de agua (HR ~80%) y nitrógeno seco (HR 10%) (Panel a) y medidas de Fase vs Frecuencia (Hz) (Panel b). El orden en el que se realizaron las medidas es el mismo que figura en las leyendas.

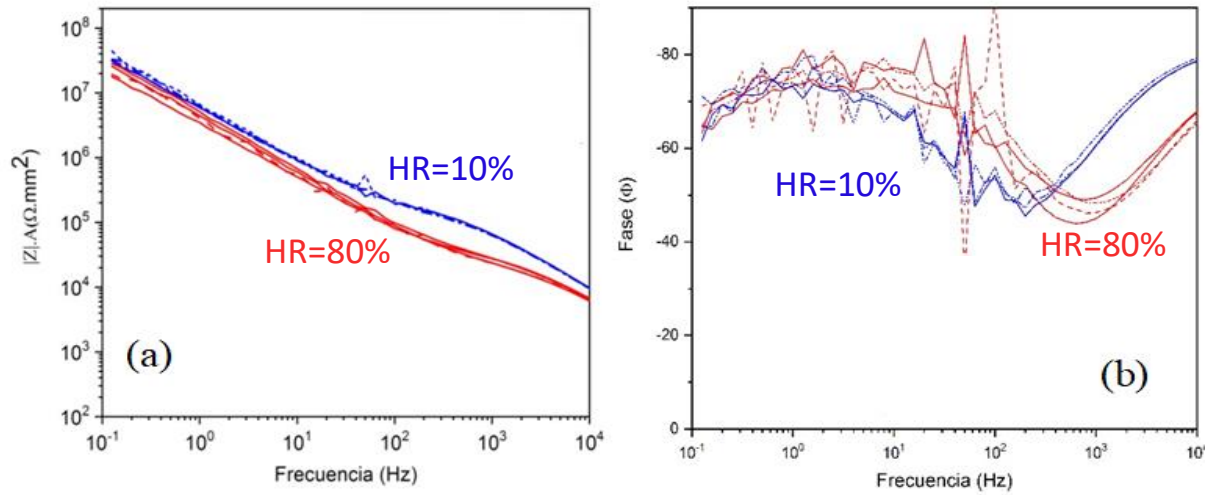


Figura 5. Espectros de impedancia en films de 4 bicapas de PAH/PAA en atmosfera de humedad relativa controlada. a) $|Z|A$ ($\Omega \cdot \text{mm}^2$) vs Frecuencia (Hz). b) Gráfico de Bode (Fases vs frecuencia (Hz)). Las curvas rojas corresponden a condiciones de atmosfera de nitrógeno saturado en vapor de agua a 80% y las curvas azules corresponden a condiciones de nitrógeno seco cercana a 10%.

En las Figuras 4 y 5 puede verse que, en la región de frecuencia media del espectro, es decir entre (100-10.000) Hz, hay una separación en las curvas entre las mediciones obtenidas en presencia de nitrógeno seco y las mediciones en presencia de nitrógeno húmedo. Estas últimas presentan menores impedancias que las obtenidas en atmosfera de nitrógeno seco, tal como observaron Hammond y colaboradores para el sistema PAA/PEO.¹⁵ Esto nos puede

indicar que para este número de capas el mecanismo de transporte dominante es iónico, ya que, a diferencia del transporte de carga vía túnel, el transporte iónico es dependiente de la humedad relativa.¹⁹

El transporte iónico en materiales poliméricos y orgánicos depende fuertemente de la humedad porque las moléculas de agua facilitan la movilidad de los iones. En condiciones de alta humedad, el agua se adsorbe en el material, creando caminos de baja resistencia que permiten a los iones moverse más fácilmente. Esto es particularmente relevante en conductores mixtos iónicos y electrónicos, donde la presencia de agua puede influir significativamente en la conductividad iónica mientras que la conductividad electrónica permanece relativamente constante.²⁰ A diferencia del transporte iónico, el transporte por túnel es un fenómeno cuántico que no depende de las condiciones ambientales como la humedad. En el transporte por túnel, los electrones atraviesan barreras energéticas delgadas debido a su naturaleza ondulatoria, lo cual es un proceso que se ve afectado principalmente por la naturaleza de la barrera y la energía del electrón, pero no por la presencia de agua o humedad del entorno.²⁰

En el caso de transporte iónico, es necesario discutir además qué iones son los portadores de carga. Tal y como se describió en el capítulo de autoensamblado, en las películas delgadas de cloruro de poli(alilamina) (PAH) y ácido poli(acrílico) (PAH/PAA), los portadores de carga son posiblemente los iones presentes en la solución durante el proceso de ensamblaje capa por capa (LbL). Durante el proceso de formación de películas delgadas mediante el método LbL, los polímeros interactúan con iones de carga opuesta presentes en la solución, como iones de cloruro (Cl^-) o iones de sodio (Na^+). En la situación en la cual la compensación de carga no es completamente intrínseca, existen iones Cl^- o Na^+ atrapados en la película, los cuales pueden actuar como portadores de carga.

Ahora bien, proponemos transporte iónico para películas de tres y cuatro bicapas, mientras que para dos bicapas se propone tuneleo electrónico. Es importante discutir por qué se observa un cambio en el mecanismo de transporte electrónico a iónico debido al espesor del film. Cuando se tienen espesores grandes, la corriente túnel se hace despreciable, entonces toda la corriente se debe al movimiento de los iones. Como mencionamos en el Capítulo 4, la densidad de corriente túnel (j) según el modelo simplificado de Simmons en el régimen de bajo potencial aplicado ($V \sim 0$) es:^{16,17,21}

$$J(V) = J_0(V) \exp(-\beta h)$$

donde d es la distancia a través de la barrera.

Por otro lado, la corriente iónica se comporta de manera diferente. Si hacemos una analogía con la ley de ohm tenemos que la densidad de corriente iónica está dada por:

$$J = I/A = (1/R) \cdot \Delta V/A = \sigma/d \cdot \Delta V$$

Ahora, para discutir la transición entre la corriente túnel y la corriente iónica en función del espesor del material, consideremos cómo cambian estas corrientes con el espesor. Para túnel $J \sim \exp(-\beta \cdot d)$, mientras que para la conductividad iónica la corriente es inversamente proporcional al espesor, $J \sim 1/d$. Entonces, para espesores muy pequeños, la corriente túnel será mayor que la iónica debido a la alta probabilidad de que los electrones atraviesen la barrera de potencial a través del efecto túnel. Sin embargo, a medida que aumenta el espesor del material, la probabilidad de túnel disminuye exponencialmente, mientras que la corriente iónica también disminuye, pero en forma inversa al espesor, es decir más lentamente. Entonces, en algún punto intermedio, la corriente túnel y la corriente iónica pueden ser comparables. En resumen, la transición entre la corriente túnel y la corriente iónica en función del número de capas se debe a las diferentes dependencias de estas corrientes con respecto al espesor. Este análisis proporciona una comprensión fundamental de cómo varía el transporte de carga a través de materiales delgados y es relevante para el diseño y optimización de dispositivos nanoelectrónicos.

Como la conductividad iónica depende de la humedad y la conductividad por efecto túnel no depende de la humedad, las medidas de impedancia con humedad controlada nos ayudan a saber a partir de qué espesor la corriente túnel se vuelve despreciable y el sistema funciona como electrolito polimérico.

5.3 Efecto del agregado de sal

A continuación se muestran resultados de mediciones de impedancia en films de PAH/PAA mediante el método EGAIn en condiciones de humedad relativa controlada para films con distinto número de bicapas (2-5) en presencia de atmosfera seca de nitrógeno y atmosfera húmeda de nitrógeno con vapor de agua y en presencia o ausencia de sal agregada.

La Figura 6a muestra el sistema de películas poliméricas de 5 bicapas de PAH/PAA luego del agregado de sal, es decir, una vez ensamblada la película polimérica con el número de capas deseado, se sumergió en una solución salina de LiTFSI (1M), se secó con nitrógeno (sin lavado previo) y posteriormente se midió la impedancia de los films variando el porcentaje de humedad relativa, es decir, en atmosfera de nitrógeno seco (4%) y en atmosfera de nitrógeno con vapor de agua (80%). Se observó que el valor de la impedancia en presencia de nitrógeno con vapor de agua es menor que el valor de impedancia en atmosfera de nitrógeno seco. Tal como se discutió en la sección anterior, esto podría indicar que el mecanismo de conducción es iónico. Además, puede observarse que la presencia de sal en el film disminuye la impedancia del film para todas las frecuencias. En la Figura 6 se observa que el valor de la impedancia es menor con mayor humedad, y adicionalmente el gráfico de la fase en función de la frecuencia tiene valores cercanos a -90° a bajas frecuencias, es decir tiene un comportamiento pseudo capacitivo. En presencia de sal hay un corrimiento hacia la derecha de las curvas de las fases (Figura 6b panel derecho). Se intentó realizar un ajuste de

los resultados obtenidos con el circuito RC (ver panel izquierdo de la Figura 4, Capítulo 4), sin embargo, no se obtuvieron buenos resultados.

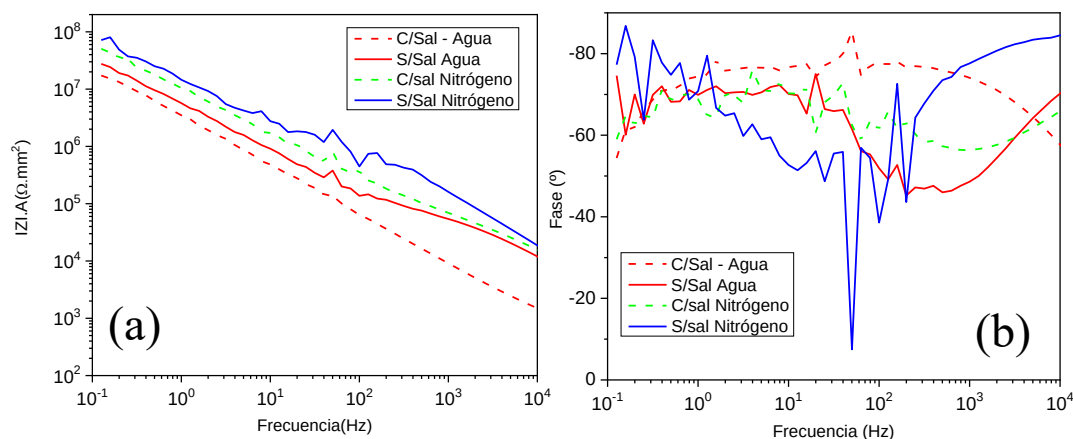


Figura 6. Espectros de impedancia en films de 5 bicapas de PAH/PAA en atmosfera de humedad relativa controlada, con sal y sin sal. a) $|Z| \cdot A$ ($\Omega \cdot \text{mm}^2$) vs Frecuencia (Hz). b) Gráfico de Bode de las fases vs frecuencia (Hz). Las curvas rojas corresponden a condiciones de atmosfera de nitrógeno saturado en vapor de agua a 80% y las curvas azul y verde corresponden a condiciones de nitrógeno seco cercana a 10%.

5.4 Estudio del mecanismo de transferencia de carga para películas estabilizadas por enlace hidrógeno y comparación con las multicapas estabilizada electrostáticamente.

Hasta el momento, se describieron dos sistemas de multicapas autoensambladas mediante el método capa por capa LbL. En el Capítulo 3 se describió la preparación de multicapas estabilizadas por enlace de hidrógeno y en el Capítulo 4 se describieron las medidas de transporte en películas autoensambladas electrostáticamente, específicamente PAH/PAA. Es por ello, que es interesante comparar ambos sistemas de multicapas estabilizadas por enlace de hidrógeno y electrostáticamente y poder estudiar el mecanismo de transporte de carga en ambas.

En las Figuras 7 (grafico de $|Z| \cdot A$ vs frecuencia) y 8 (fase vs frecuencia), se comparan dos sistemas autoensamblados: 4 bicapas de PAH/PAA (curvas rojas y azules) y 5 bicapas de PSSA/PEO (curva magenta y verde). Ambos films poseen espesores similares (30 nm). Al comparar ambos sistemas se observa que los valores de impedancia para la película de PSSA/PEO son menores que los valores de impedancia para PAH/PAA, y disminuyen aún más en presencia de humedad, tal y como puede observarse hasta frecuencias de 1000 Hz. En ambos sistemas se aprecia un efecto de la humedad en el mecanismo de conducción iónica y esto puede observarse en el cambio de las pendientes de las curvas con y sin humedad presente.

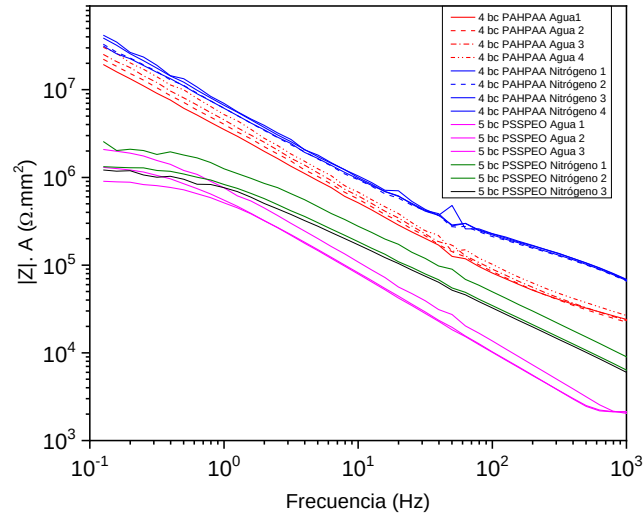


Figura 7. Espectros de impedancia en films de 4 bicapas de PAH/PAA y 5bc de PSSA/PEO en atmosfera de humedad relativa controlada. a) $|Z|.A$ ($\Omega.\text{mm}^2$) vs Frecuencia (Hz). b) Gráfico de Bode de las fases vs frecuencia (Hz). Las curvas rojas y magentas corresponden a condiciones de atmosfera de nitrógeno saturado en vapor de agua a 80% y las curvas azules y verdes corresponden a condiciones de nitrógeno seco cercanas a 10%. Las curvas rojas y azules corresponden a los films de 4 bicapas de PAH/PAA y las curvas rosas y corresponden a 5 bicapas de PSSA/PEO. Para cada film, las medidas en nitrógeno seco y húmedo se realizaron en forma alternada.

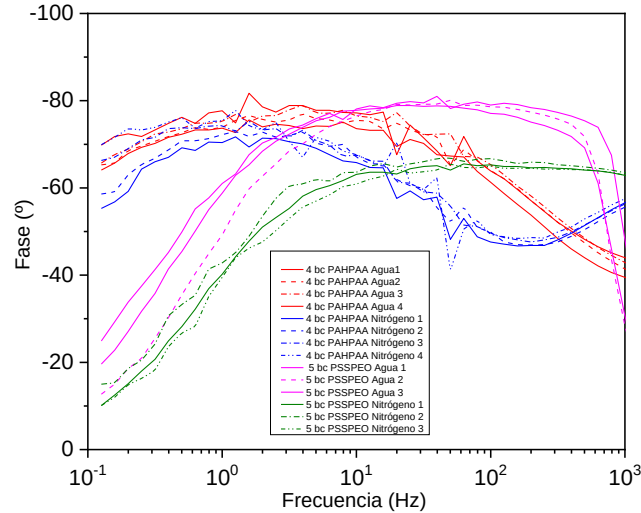


Figura 8. Gráfico de Bode de las fases vs frecuencia (Hz) para las mismas mediciones mostradas en la Figura 7.

Análogamente al estudio realizado por Schönhoff y colaboradores,¹⁷ se graficaron las conductividades de los films de PAH/PAA, $\log_{10}(\sigma'.\Omega.\text{cm})$, en función de la frecuencia (Hz) (ver Figura 9). Estos valores de conductividad se obtuvieron a partir de los valores de Z real e imaginaria obtenidos a partir de los espectros de impedancia y empleando la relación matemática que se explicó en la introducción de este capítulo. Se compararon los films de

PAH/PAA y PSSA/PEO, obteniéndose que los films de PSSA/PEO tienen valores de conductividad mayores que PAH/PAA. Ninguno de los gráficos muestra una región de plateau bien definida (ver Figura 9). Es posible que sea necesario emplear frecuencias más altas para observar el plateau y la región de dispersión a frecuencias mayores, pero desafortunadamente, no pudieron obtenerse medidas confiables para frecuencias mayores de 1000 Hz. Aproximadamente a una frecuencia de 1000 Hz se observa una disminución de la pendiente de las curvas (principalmente PSSA/PEO), por lo que estimamos la conductividad a esta frecuencia. En este sentido, los films de PSSA/PEO presentan valores de $\sigma' = 5 \cdot 10^{-9}$ - $2 \cdot 10^{-8}$ S/cm en atmosfera seca y $2 \cdot 10^{-8}$ - $6 \cdot 10^{-8}$ S/cm en atmosfera húmeda. Para el film de PAH/PAA los valores de conductividad son: $\sigma' = 9 \cdot 10^{-10}$ S/cm en atmosfera seca y $\sigma' = 2 \cdot 10^{-9}$ - $3 \cdot 10^{-9}$ S/cm atmosfera húmeda.

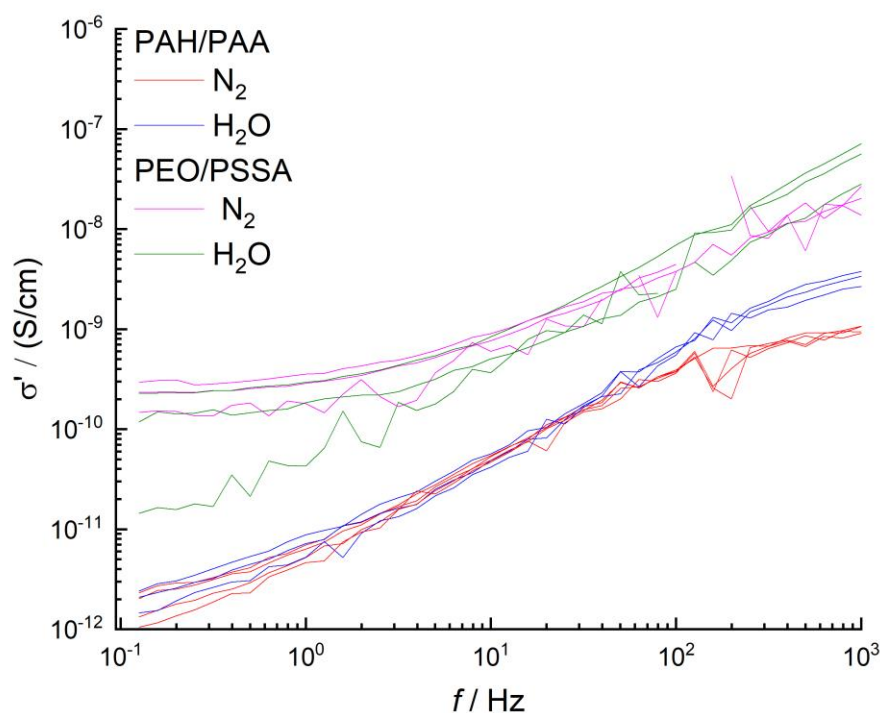


Figura 9. Gráfico comparativo de conductividad σ' (S/cm) vs. frecuencia (Hz) para films de PSSA/PEO (líneas rosadas nitrógeno, líneas verdes: vapor de agua) y para PAH/PAA (líneas rojas: nitrógeno seco, líneas azules: vapor de agua).

5.5. Conclusiones:

En este capítulo se estudió el mecanismo de transporte de carga de films de PAH/PAA. Proponemos un mecanismo de transporte iónico para películas de tres y cuatro bicapas, mientras que para dos bicapas proponemos un mecanismo vía tuneleo electrónico. Es importante discutir por qué ocurre un cambio en el mecanismo de transporte electrónico a iónico debido al espesor del film. Cuando se tienen espesores grandes, la corriente túnel se hace despreciable, entonces toda la corriente se debe al movimiento de los iones.

Ahora bien, el transporte iónico en materiales poliméricos y orgánicos depende fuertemente de la humedad porque las moléculas de agua facilitan la movilidad de los iones. En condiciones de alta humedad, el agua se adsorbe en el material, creando caminos de baja resistencia que permiten a los iones moverse más fácilmente. Esto es particularmente relevante en conductores mixtos iónicos y electrónicos, donde la presencia de agua puede influir significativamente en la conductividad iónica mientras que la conductividad electrónica permanece relativamente constante.²⁰ A diferencia del transporte iónico, el transporte por túnel es un fenómeno cuántico que no depende de las condiciones ambientales como la humedad. En el transporte por túnel, los electrones atraviesan barreras energéticas delgadas debido a su naturaleza ondulatoria, lo cual es un proceso que se ve afectado principalmente por la naturaleza de la barrera y la energía del electrón, pero no por la presencia de agua o humedad del entorno.

Cuando se compararon los films de 4 bicapas de PAH/PAA (LbL electrostático) y de 5 bicapas de PSSA/PEO (LbL puente hidrógeno con PEO) en condiciones de atmosfera seca de nitrógeno y en condiciones de humedad elevada, se observó que los valores de impedancia para la película de PSSA/PEO son menores que los valores de impedancia para PAH/PAA, y disminuyen aún más en presencia de humedad, tal y como puede observarse hasta frecuencias de 1000 Hz. En ambos sistemas se aprecia un efecto de la humedad en el mecanismo de conducción iónica y esto puede observarse en el cambio de las pendientes de las curvas con y sin humedad presente. Si bien consideramos que existe transporte iónico en ambas películas, la Figura 8 muestra que en ninguna de ellas se observa una fase cercana a -90° a bajas frecuencias, como predice el circuito equivalente de la Figura 4 del Capítulo 4. Esto sugiere que existe una rama paralela en el circuito que no es capacitiva (es decir, los electrodos no son completamente bloqueantes). El efecto es mayor para PSSA/PEO, para el cual se observa una fase cercana a -20° a bajas frecuencias. En ese caso, el efecto resistivo a frecuencias bajas podría justificarse debido a la posible reacción entre la interfase de la multicapa ácida de PSSA/PEO y la superficie de EGaIn, tratándose posiblemente de una reacción de corrosión en la interfase. Por otra parte, sería recomendable para mediciones futuras realizar estos experimentos a frecuencias mayores, debido a que el efecto de la humedad se observa a altas frecuencias y no se llega al plateau a altas frecuencias.

Por último, una observación importante es que el film de PSSA/PEO no debería tener iones Na^+ o Cl^- (porque es un ensamblado capa por capa LbL formado mediante enlace de Hidrógeno) y por lo tanto la única posibilidad es que conduzcan los H^+ . Es posible que estos protones provengan de los ácidos sulfónicos involucrados en los enlaces Hidrogeno con el PEO, cuya existencia se verificó en el Capítulo 3. La alta movilidad del H^+ (comparado con Na^+ o Cl^-) podría explicar por qué la conductividad de PEO/PSS es mayor que la de PAA/PAH en condiciones similares.

Referencias Bibliográficas:

- (1) Akgöl, Y.; Cramer, C.; Hofmann, C.; Karatas, Y.; Wiemhöfer, H.-D.; Schönhoff, M. Humidity-Dependent DC Conductivity of Polyelectrolyte Multilayers: Protons or Other Small Ions as Charge Carriers? *Macromolecules* **2010**, *43* (17), 7282–7287. <https://doi.org/10.1021/ma1012489>.
- (2) Farhat, T. R.; Hammond, P. T. Designing a New Generation of Proton-Exchange Membranes Using Layer-by-Layer Deposition of Polyelectrolytes. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15* (6), 945–954. <https://doi.org/10.1002/adfm.200400318>.
- (3) Lee, S. H.; Harding, J. R.; Liu, D. S.; D’Arcy, J. M.; Shao-Horn, Y.; Hammond, P. T. Li-Anode Protective Layers for Li Rechargeable Batteries via Layer-by-Layer Approaches. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (8), 2579–2585. <https://doi.org/10.1021/cm404154u>.
- (4) Cui, M.; Lee, P. S. Solid Polymer Electrolyte with High Ionic Conductivity via Layer-by-Layer Deposition. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (9), 2934–2940. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04739>.
- (5) Xiang, Y.; Lu, S.; Jiang, S. P. Layer-by-Layer Self-Assembly in the Development of Electrochemical Energy Conversion and Storage Devices from Fuel Cells to Supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (21), 7291. <https://doi.org/10.1039/c2cs35048c>.
- (6) Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for Electrochemical Capacitors. *Nature Mater* **2008**, *7* (11), 845–854. <https://doi.org/10.1038/nmat2297>.
- (7) Futaba, D. N.; Hata, K.; Yamada, T.; Hiraoka, T.; Hayamizu, Y.; Kakudate, Y.; Tanaike, O.; Hatori, H.; Yumura, M.; Iijima, S. Shape-Engineerable and Highly Densely Packed Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Application as Super-Capacitor Electrodes. *Nature Mater* **2006**, *5* (12), 987–994. <https://doi.org/10.1038/nmat1782>.
- (8) Srivastava, S.; Tirrell, M. V. POLYELECTROLYTE COMPLEXATION. In *Advances in Chemical Physics*; Rice, S. A., Dinner, A. R., Eds.; Wiley, 2016; Vol. 161, pp 499–544. <https://doi.org/10.1002/9781119290971.ch7>.
- (9) Wronski, Z. S. Materials for Rechargeable Batteries and Clean Hydrogen Energy Sources. *International Materials Reviews* **2001**, *46* (1), 1–49. <https://doi.org/10.1179/095066001101528394>.
- (10) Hu, Z.; Chen, L.; Betts, D. E.; Pandya, A.; Hillmyer, M. A.; DeSimone, J. M. Optically Transparent, Amphiphilic Networks Based on Blends of Perfluoropolyethers and Poly(Ethylene Glycol). *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (43), 14244–14252. <https://doi.org/10.1021/ja803991n>.

- (11) Hu, L.; Mandelis, A. Advanced Characterization Methods of Carrier Transport in Quantum Dot Photovoltaic Solar Cells. *Journal of Applied Physics* **2021**, *129* (9), 091101. <https://doi.org/10.1063/5.0029440>.
- (12) Karimi, M. B.; Hooshyari, K.; Salarizadeh, P.; Beydaghi, H.; Ortiz- Martínez, V. M.; Ortiz, A.; Ortiz Uribe, I.; Mohammadi, F. A Comprehensive Review on the Proton Conductivity of Proton Exchange Membranes (PEMs) under Anhydrous Conditions: Proton Conductivity Upper Bound. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46* (69), 34413–34437. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.015>.
- (13) Durstock, M. F.; Rubner, M. F. Dielectric Properties of Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir* **2001**, *17* (25), 7865–7872. <https://doi.org/10.1021/la010954i>.
- (14) DeLongchamp, D. M.; Hammond, P. T. Fast Ion Conduction in Layer-by-Layer Polymer Films. *Chemistry of materials* **2003**, *15* (5), 1165–1173.
- (15) DeLongchamp, D. M.; Hammond, P. T. Highly Ion Conductive Poly(Ethylene Oxide)-Based Solid Polymer Electrolytes from Hydrogen Bonding Layer-by-Layer Assembly. *Langmuir* **2004**, *20* (13), 5403–5411. <https://doi.org/10.1021/la049777m>.
- (16) Imre, Á. W.; Schönhoff, M.; Cramer, C. A Conductivity Study and Calorimetric Analysis of Dried Poly (Sodium 4-Styrene Sulfonate)/Poly (Diallyldimethylammonium Chloride) Polyelectrolyte Complexes. *The Journal of chemical physics* **2008**, *128* (13), 134905.
- (17) Schönhoff, M.; Imre, A. W.; Bhide, A.; Cramer, C. Mechanisms of Ion Conduction in Polyelectrolyte Multilayers and Complexes. *Progress in Physical Chemistry Volume 4* **2011**, 123–157.
- (18) Tokuhisa, H.; Hammond, P. T. Solid-State Photovoltaic Thin Films Using TiO_2 , Organic Dyes, and Layer-by-Layer Polyelectrolyte Nanocomposites. *Adv Funct Materials* **2003**, *13* (11), 831–839. <https://doi.org/10.1002/adfm.200304404>.
- (19) Durstock, M. F.; Rubner, M. F. Dielectric Properties of Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir* **2001**, *17* (25), 7865–7872. <https://doi.org/10.1021/la010954i>.
- (20) Fabiano, S.; Flagg, L.; Hidalgo Castillo, T. C.; Inal, S.; Kaake, L. G.; Kayser, L. V.; Keene, S. T.; Ludwigs, S.; Muller, C.; Savoie, B. M.; Lüssem, B.; Lutkenhaus, J. L.; Matta, M.; Meli, D.; Patel, S. N.; Paulsen, B. D.; Rivnay, J.; Surgailis, J. On the Fundamentals of Organic Mixed Ionic/Electronic Conductors. *J. Mater. Chem. C* **2023**, *11* (42), 14527–14539. <https://doi.org/10.1039/D3TC03058J>.
- (21) Electron Emission in Intense Electric Fields. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1928**, *119* (781), 173–181. <https://doi.org/10.1098/rspa.1928.0091>.

(22) Sangeeth, C. S.; Wan, A.; Nijhuis, C. A. Equivalent Circuits of a Self-Assembled Monolayer-Based Tunnel Junction Determined by Impedance Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (31), 11134–11144.

Capítulo 6

CONCLUSIONES GENERALES

Esta tesis se centró en el estudio, síntesis y caracterización de películas poliméricas delgadas, con un enfoque en el autoensamblado de complejos interpoliméricos mediante el método capa por capa. Se discutieron las condiciones necesarias para la obtención de estos complejos, incluyendo la composición química de los bloques de construcción, el tipo de interacciones presentes (electrostáticas y uniones enlace hidrógeno) y el pH de las soluciones (grado de ionización y/o protonación). Una vez que se caracterizaron las películas mediante técnicas espectroscópicas, el siguiente paso fue la caracterización de sus propiedades de transporte de carga utilizando espectroscopía de impedancia mediante el método EGaIn. Para ello, fue esencial diseñar, montar y optimizar el set-up experimental en el laboratorio. Se llevaron a cabo un número significativo de mediciones para obtener la reproducibilidad esperada. Un aspecto clave en estas mediciones fue la habilidad del operador del equipo para establecer un buen contacto y realizar la medida de manera precisa. Luego, en ciertos casos, los resultados se ajustaron utilizando los circuitos propuestos para estudiar el mecanismo de transporte o transferencia de carga en cada sistema.

A lo largo de esta tesis se han logrado identificar fenómenos que aportan nuevas ideas al área de materiales blandos autoensamblados:

- 1) Debido a la fuerte interacción que puede existir entre un poliacido y una polibase de Lewis, la formación de un complejo interpolimérico estabilizado por uniones enlace hidrógeno puede ocurrir aún en condiciones básicas con respecto al pKa del ácido (pH hasta 3 unidades más alto que el pKa del ácido).
- 2) Para un complejo de polielectrolitos depositado capa por capa, existe un espesor crítico de alrededor de 10-15 nm (3 bicapas para PAA/PAH) a partir del cual el sistema pasa de transferir carga a través de efecto túnel (conducción electrónica) a conducir carga a través de conducción iónica.
- 3) La determinación experimental de la constante de decaimiento túnel para películas aislantes sólo puede ser realizada si se trabaja con películas de espesor muy homogéneo. En caso contrario, la transferencia de carga por efecto túnel está dominada por las regiones del film más delgadas.

6.1 Autoensamblado de películas poliméricas

Uno de los principales aportes de este trabajo consistió en obtener nuevos tipos de películas poliméricas delgadas mediante el método de ensamblado capa por capa mediante interacciones de enlace de hidrógeno. Se obtuvo por primera vez la formación de IPCs entre los ácidos poli(sulfónicos) y el PEO. Estos complejos se precipitaron a partir de soluciones acuosas y se depositaron en superficies mediante el procedimiento capa por capa. Este trabajo

es notable porque varios de los resultados obtenidos ayudaron a explicar comportamientos inusuales, como las interacciones de enlace de hidrógeno en complejos interpoliméricos de ácidos poli(sulfónicos) bajo condiciones de pH en las cuales, *a priori*, los grupos sulfónicos se encontrarían desprotonados.

En cuanto a la evidencia experimental que soporta la formación de estos complejos se pueden mencionar:

- 1) La precipitación polimérica es maximizada para una estequiometría del monómero 1:1.
- 2) Los dos polímeros pueden ser depositados secuencialmente como films LbL, lo que requiere un mecanismo de complejación para el autoensamblado.

Adicionalmente, se demostró la presencia de ambos bloques (PEO y el poli(ácido sulfónico)) en los films mediante los experimentos de IRRAS.

Se obtuvieron complejos interpoliméricos de PEO con PSSA y Nafion, sin embargo, para el caso de PEO/PVSA no se formaron los IPCs. Una posible explicación se debe a las interacciones hidrofóbicas, ya que estas permiten estabilizar la interacción de enlace hidrogeno y esto podría explicar porque ocurre el autoensamblado de IPCs de poliácidos hidrofóbicos (PSSA y Nafion), pero no de poliácidos hidrofílicos (PVSA). Otro efecto que podría explicar esta observación es la fuerza del enlace PSSA-PEO, que es más fuerte que la interacción entre el PVSA y el PEO.

La evidencia experimental de la formación del enlace interpolimérico entre PSSA/PEO y Nafion/PEO se corroboró con la presencia de la banda a 3060 cm^{-1} en el espectro de infrarrojo, esto indica cambios importantes en las vibraciones O-H en estos complejos. Lo interesante y llamativo de este hallazgo es que la interacción interpolimérica propuesta es inesperada, ya que las especies de SO_3H son conocidas por ser inestables en presencia de agua debido a su naturaleza ácida. Es decir, para que se pueda formar este tipo de interacción de enlace de hidrógeno entre el PSSA y PEO se necesitan condiciones muy ácidas para que sean estables los complejos. Se han reportado valores de $\text{pK}_{\text{aSO}_3\text{H}}$ para $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ y $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ de -1.5, -2.8 y -5.9, respectivamente. Es decir, los ácidos sulfónicos se encuentran totalmente disociados aún en presencia de pequeñas trazas de agua. Sin embargo, en esta tesis se encontró que los ácidos poli(sulfónicos) pueden formar complejos interpoliméricos con PEO tanto en solución como en superficies y ello se corroboró mediante espectroscopía infrarroja por la presencia de las bandas en la región comprendida entre $3800\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$. Por ello, la interacción de enlace de hidrógeno no solo permite estabilizar a las IPCs sino que además desplaza el equilibrio ácido-base de los grupos sulfónico/sulfonato hacia las especies de SO_3H protonadas. Este resultado podría ser de gran utilidad para la obtención de nuevos complejos poliméricos donde se tengan este tipo de interacciones.

En este orden de ideas, se estudió la interacción de PSS y PEO en soluciones a $\text{pH}=7$. El enlace de hidrogeno no ocurre en estas condiciones, sin embargo, se observó que ocurre

complejación polimérica en presencia de sales tales como NaClO_4 , NaCl , LiClO_4 y LiCl . Para el caso de las soluciones de PSS-PEO en medio ácido se forma una interacción del tipo enlace de hidrógeno, ahora bien, cuando se tienen cationes esta interacción es del tipo ácido/base de Lewis entre el catión (por ejemplo Li^+) y el par de electrones no enlazante del oxígeno del éter del PEO. Se ha reportado en la literatura que el PEO posee una capacidad bien conocida para complejar cationes (es por ello que disuelve las sales de Li^+). Este experimento se realizó con la finalidad de estudiar y discutir el rol de los cationes y de los aniones en la interacción de PSS y PEO en la formación de los complejos interpoliméricos. La interacción entre el PSS y el PEO complejado con los cationes es un efecto que se da por puente entre los polímeros. Una posible explicación de la interacción es que es posible formar pares iónico anión-catión entre el PSS y el PEO complejado con los cationes.

6.2 Espectroscopía de impedancia mediante el método EGaIn

Uno de los principales aportes de este trabajo fue medir impedancia mediante el método EGaIn en películas poliméricas delgadas capa por capa, para ello se diseñó y optimizó un set up experimental con la finalidad de medir películas delgadas con distintos espesores. Esta metodología permite medir el espectro de impedancia utilizando un líquido eutéctico de Galio e Indio como electrodo. Tradicionalmente, las medidas de impedancia sobre films de películas poliméricas se hacen sobre sustratos de vidrio recubiertos con ITO (óxido de In-Sn). Sobre estas superficies de ITO se depositan las películas poliméricas y/o material a estudiar y sobre este material se evapora térmicamente una capa de oro en la superficie para obtener una configuración del tipo sándwich. En contraste, nuestra metodología presenta la ventaja de usar pequeñas cantidades del electrodo de EGaIn sobre la superficie del film ensamblado sobre el sustrato de sílice recubierto con oro. Otra de las ventajas en el uso de este líquido eutéctico es la maleabilidad en la formación de la punta cónica y además que permite realizar el espectro de impedancia con distintas escalas de amplificación de corriente sin necesidad de cambiar el contacto. Cuando se compara con el uso de una gota de Hg como electrodo esférico sobre las superficies, el contacto del tipo punta cónica de EGaIn representa una ventaja en cuanto a su estabilidad durante la medición y además permite medir el área de contacto. Algunos autores, como Holmlin y colaboradores,¹ han reportado modificaciones en las junturas de Hg mediante la funcionalización de la superficie de la gota con tioles para mejorar la estabilidad del contacto y obtener así la reproducibilidad de las mediciones. En nuestro caso en particular, el contacto EGaIn permite obtener mediciones con el mismo contacto y además es posible realizar experimentos en condiciones de humedad relativa por un tiempo determinado.

En este sentido, lo descrito anteriormente es consistente con algunas de las características planteadas por algunos autores para la obtención de un electrodo ideal en estudios de monocapas autoensambladas.²⁻⁴ Primero, se deberían obtener contactos físicos conformes pero no dañinos para la muestra. En segundo lugar, se deberían formar fácilmente contactos

de área pequeña para minimizar la contribución a la corriente de defectos en las multicapas poliméricas. Tercero, las mediciones deberían poder realizarse con equipos no especializados. En la mayoría de los casos, la obtención de los electrodos se hacen mediante deposición de metales como Au o Ti mediante evaporación por haz de electrones o térmica, lo cual garantiza un contacto a nivel atómico, pero produce bajos rendimientos de dispositivos debido al daño a la monocapa orgánica por reacción con vapores metálicos calientes y a la formación de filamentos metálicos que cortocircuitan las uniones.⁵ El método EGaIn tiene como ventaja que no tiene este problema. Uno de los factores que se han estudiado en cuanto a las medidas de transporte de carga con puntas cónicas de EGaIn es el área de contacto geométrica, que se atribuye a la magnitud de la presión aplicada a la junta. Intuitivamente, a mayor presión se produciría una mayor área de contacto y además mayor daño a la película por presión del Ga₂O₃/EGaIn dentro de la película polimérica delgada.⁶ Por otro lado, la presión debería aumentar la estabilidad mecánica de la junta.

Para el caso de medidas de conductividad iónica en films de PEO/PAA, Hammond y colaboradores² reportaron valores de 4×10^{-11} S/cm para el ensamblado seco. Para medir los films depositados sobre sustratos de ITO, previamente fue necesario secarlos. Seguidamente, les evaporaron oro sobre la superficie con la finalidad de formar electrodos superiores con configuración del tipo sándwich. Empleando los valores de conductividad reportados por estos autores, podemos estimar el rango de espesores que podrían medirse por EGaIn a partir del rango de resistencias medibles experimentalmente por nuestro set-up (10^4 - 10^9 Ω) y la siguiente fórmula, $d = R \cdot \sigma \cdot A$. Por ejemplo, para el caso en donde el área es $A=1$ mm² y $\sigma=10^{-10}$ S/cm, la película es muy resistiva. Usando el rango de resistencias de $R=10^4$ - 10^9 Ω sería posible medir espesores en el rango de $d=10^{-10}$ - 10^{-5} m. En el otro límite, si $\sigma = 10^{-3}$ S/cm, obtenemos un rango de espesores de $d=10^{-7}$ - 10^{-2} m. Cabe destacar que en la práctica, el diámetro del electrodo debe ser mayor que el espesor del film para que las líneas de corriente sean perpendiculares a los electrodos, lo cual impone un límite al máximo espesor del film. Las películas más conductoras (10^{-3} S/cm) están limitadas a un espesor mínimo de $\sim 10^{-7}$ m (10 nm), mientras que las películas menos conductoras están limitadas a un espesor máximo de $\sim 10^{-5}$ m (10 μ m). Nótese que este análisis es válido cuando la impedancia de la película está controlada por la conducción iónica. A altas frecuencias, la impedancia es menor que la resistencia del film debido a capacidades en paralelo, lo cual limita la frecuencia máxima de la medida.

En resumen, nuestra metodología y sistema de medición EGaIn presenta varias ventajas y desventajas. Entre las ventajas, podemos mencionar que se puede medir la impedancia de películas poliméricas muy delgadas y también se pueden medir áreas chicas (menores a 1 mm²) con el contacto del tipo punta cónica. Además, existen menores posibilidades de corto circuitos que en el caso de electrodos preparados por evaporación térmica de metales, esto podría disminuir la ocurrencia de cortocircuitos y así favorecer la obtención de mayor cantidad de datos con menor cantidad de medidas, y, por lo tanto, mejorar la reproducibilidad

de los resultados. Un inconveniente general que se presenta en este tipo de mediciones es la gran cantidad de experimentos que hay que realizar, es decir, es necesario realizar una estadística grande debido a la variabilidad intrínseca de las mediciones. Esto implica por un lado, una gran habilidad por parte del operador del equipo y por otro lado la obtención de contactos estables. Esto podría mejorarse con la obtención de muestras que sean lo suficientemente homogéneas. Otra de las desventajas que presenta esta técnica es la dificultad para ajustar los espectros de impedancia con los circuitos equivalentes planteados y la interpretación de los mismos.

El uso de áreas de contactos chicas implica la obtención de corrientes chicas, lo cual trae aparejado una mayor susceptibilidad al ruido (el cual se buscó disminuir con el uso de la caja de Faraday). Otra de las desventajas es que el EGaIn no es un material inerte como el oro. Por lo cual podría ser la posible formación de los óxidos de Galio y/o reacciones secundarias de corrosión en la interface film-EGaIn que no son deseadas en el proceso.

6.3. Propiedades de transporte en películas autoensambladas capa por capa.

Otra de las contribuciones de este trabajo fue la aplicación del set-up de EGaIn para estudiar el transporte de las películas autoensambladas capa por capa, en donde no solo se midieron distintos sistemas autoensamblados con distintos espesores sino que además permitió medir en condiciones de distinta humedad relativa. Los films de PAH/PAA de hasta 2 bicapas no se vieron afectados por la humedad, por lo que se puede decir que el transporte de carga ocurre mediante tuneleo electrónico. Ahora bien, para el caso de las películas poliméricas delgadas de PAH/PAA, a partir de 3 bicapas se observó que la variación en el porcentaje de humedad relativa produce cambios en las curvas de módulo de impedancia $|Z|$ vs Frecuencia (Hz). En el caso de las películas autoensambladas basadas en enlace de hidrógeno, especulamos que los únicos iones presentes en la película (y por lo tanto los únicos que pueden transportar carga) son los protones. Si bien esta técnica permite medir la conductividad de los films con sal agregada, el problema que surge es que es necesario hacer contactos nuevos para cada medición, y por lo tanto surgen problemas de reproducibilidad.

El estudio de la conductividad es de gran interés en los electrolitos de estado sólido que son aplicados principalmente en los dispositivos de conversión y almacenamiento de energía, tales como celdas de combustibles y baterías de ion litio. En las primeras, se han empleado las membranas de Nafion que favorecen la conductividad de protones. Una alternativa a Nafion sería usar las membranas de PSSA/PEO para la conducción de protones. Nuestras medidas tienen además implicancias en la construcción de materiales electrolíticos para baterías ultradelgadas, ya que demuestran un límite inferior en cuanto al espesor del electrolito (por debajo de este espesor habría cortocircuito por efecto túnel).

El PEO en baterías de ion Li basadas en electrolitos sólidos de PSSA/PEO o PAA/PEO podría ofrecer una matriz más desordenada que el PEO puro a temperatura ambiente, por ende

podría significar una mejora en la conductividad del material. A la temperatura de transición vítrea, el PEO se convierte en un líquido viscoso y pierde la estabilidad dimensional. Una de las técnicas usadas para suprimir la cristalización y reforzar las propiedades mecánicas del PEO es la adición de partículas coloidales duras, pero esto a menudo causa una disminución de la conductividad iónica.⁷ De manera similar, se ha intentado mejorar la conductividad del PEO agregando plastificantes, pero esto conlleva el deterioro de las propiedades mecánicas. El uso de películas multicapa y/o complejos de polielectrolitos es una alternativa interesante que consiste en combinar en un mismo material dos polímeros con el fin de intentar mejorar tanto las propiedades mecánicas y la conductividad.

6.4 Perspectivas a Futuro

Como perspectiva futura en el estudio de sistemas autoensamblados empleando el método EGaIn consideramos que un factor importante es la obtención de films más homogéneos, lo que permitiría estudiar así el mecanismo de transferencia de carga con mayor reproducibilidad en las mediciones. Entonces un aspecto interesante a explorar sería construir películas homogéneas para poder: 1) Obtener valores de β reales para el caso de transporte por tuneleo electrónico (y obtener como cambian estos con la composición de la multicapa), y 2) Obtener valores de conductividad con baja dispersión, para el caso de transporte iónico. Una estrategia posible para mejorar la homogeneidad del film es la reportada por Schlenoff y colaboradores,⁸ quienes obtuvieron films de PDMAA/PSS rugosos y luego los sumergieron en 1 M NaCl para obtener films más homogéneos. En este ejemplo, la rugosidad puede ser eliminada o reducida mediante "recocido" en una solución con alta concentración de sal. La sal mejora la movilidad de las cadenas de polielectrolitos que están de cierta manera congeladas en su lugar vía numerosos sitios de entrecruzamiento electrostático. Estas interacciones intercadenas son moderadas por iones salinos, los cuales eventualmente llevan al film delgado a través de la transición vítrea cuando la concentración de sal es lo suficientemente alta. Este resultado podría ser de gran utilidad como estrategia sintética para obtener films poliméricos delgados más homogéneos que puedan ser medidos mediante impedancia con el método EGaIn, y estudiar así los mecanismos de transferencia y transporte de carga con mayor reproducibilidad en las mediciones. Estas estrategias se podrían implementar en los sistemas de multicapa PAH/PAA estudiados en esta tesis con la finalidad de obtener multicapas más planas y homogéneas.

Los electrolitos sólidos desempeñan un papel fundamental en el desarrollo y la mejora de las celdas de combustible. Estos materiales ofrecen ventajas significativas en comparación con los electrolitos líquidos o poliméricos tradicionales. La conductividad en los electrolitos sólidos puede variar considerablemente según el tipo de material y las condiciones bajo las cuales se mide. En conjunto, la investigación y el desarrollo de electrolitos sólidos representan un área prometedora en la búsqueda de tecnologías de energía más eficientes y sostenibles. El sistema PSSA/PEO, por ejemplo, podría ser interesante como propuesta para electrolito sólido en reemplazo de membranas de Nafion, por ejemplo en una celda de

combustible. En este sentido sería interesante continuar con la línea de investigación con este tipo de sistemas. Con la finalidad de estudiar la conductividad iónica de los films poliméricos de PSSA/PEO, sería conveniente analizar el efecto de la conductividad iónica de estos films en función de la temperatura, ya que la temperatura de transición vítrea del PEO, por ejemplo, podría verse afectada y mejorar así la conductividad iónica del film. De hecho para PAA/PEO se observó en la literatura una disminución de la temperatura de transición vítrea con respecto al PEO puro.⁹

Referencias Bibliográficas

- (1) Holmlin, R. E.; Haag, R.; Chabinyc, M. L.; Ismagilov, R. F.; Cohen, A. E.; Terfort, A.; Rampi, M. A.; Whitesides, G. M. Electron Transport through Thin Organic Films in Metal–Insulator–Metal Junctions Based on Self-Assembled Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (21), 5075–5085. <https://doi.org/10.1021/ja004055c>.
- (2) DeLongchamp, D. M.; Hammond, P. T. Highly Ion Conductive Poly(Ethylene Oxide)-Based Solid Polymer Electrolytes from Hydrogen Bonding Layer-by-Layer Assembly. *Langmuir* **2004**, *20* (13), 5403–5411. <https://doi.org/10.1021/la049777m>.
- (3) Sangeeth, C. S.; Wan, A.; Nijhuis, C. A. Equivalent Circuits of a Self-Assembled Monolayer-Based Tunnel Junction Determined by Impedance Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (31), 11134–11144.
- (4) Simeone, F. C.; Yoon, H. J.; Thuo, M. M.; Barber, J. R.; Smith, B.; Whitesides, G. M. Defining the Value of Injection Current and Effective Electrical Contact Area for EGaIn-Based Molecular Tunneling Junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (48), 18131–18144. <https://doi.org/10.1021/ja408652h>.
- (5) Rothmund, P.; Morris Bowers, C.; Suo, Z.; Whitesides, G. M. Influence of the Contact Area on the Current Density across Molecular Tunneling Junctions Measured with EGaIn Top-Electrodes. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (1), 129–137. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03384>.
- (6) Sporrer, J.; Chen, J.; Wang, Z.; Thuo, M. M. Revealing the Nature of Molecule–Electrode Contact in Tunneling Junctions Using Raw Data Heat Maps. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (24), 4952–4958. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b02300>.
- (7) Stephan, A. M. Review on Gel Polymer Electrolytes for Lithium Batteries. *European Polymer Journal* **2006**, *42* (1), 21–42. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.09.017>.
- (8) Ghostine, R. A.; Jisr, R. M.; Lehaf, A.; Schlenoff, J. B. Roughness and Salt Annealing in a Polyelectrolyte Multilayer. *Langmuir* **2013**, *29* (37), 11742–11750. <https://doi.org/10.1021/la401632x>.
- (9) Lutkenhaus, J. L.; McEnnis, K.; Hammond, P. T. Tuning the Glass Transition of and Ion Transport within Hydrogen-Bonded Layer-by-Layer Assemblies. *Macromolecules* **2007**, *40* (23), 8367–8373. <https://doi.org/10.1021/ma0713557>.