



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIANILINAS  
AUTO-DOPADAS POR COPOLIMERIZACIÓN DE  
ANILINA Y ÁCIDO 2-AMINO BENCENOSULFÓNICO  
APLICACIONES COMO BIOSENSORES Y  
ELECTROCATALIZADORES

Carlos Sanchis Bermúdez

Tesis

Doctorales

[www.eltallerdigital.com](http://www.eltallerdigital.com)

UNIVERSIDAD de ALICANTE

# UNIVERSIDAD DE ALICANTE

Departamento de Química Física  
Instituto Universitario de Materiales



## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIANILINAS AUTO-DOPADAS POR COPOLIMERIZACIÓN DE ANILINA Y ÁCIDO 2-AMINOBENCENOSULFÓNICO

### APLICACIONES COMO BIOSENSORES Y ELECTROCATALIZADORES

Memoria presentada para optar al Grado de Doctor  
por la Universidad de Alicante

**Carlos Sanchis Bermúdez**

Julio de 2012



Universitat d'Alacant

Universidad de Alicante

*"para quien se debilita y  
fortalece a la vez, la tarea  
más difícil es coser y cantar"*



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

Doña Emilia Morallón Núñez, Catedrática de Química-Física de la Universidad de Alicante y Don Horacio Javier Salavagione, Investigador Ramón y Cajal del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros y Departamento de Física e Ingeniería del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC),

CERTIFICAN:

Que el trabajo titulado "Síntesis y caracterización de polianilinas auto-dopadas por copolimerización de Anilina y Ácido 2-aminobenzenosulfónico. Aplicaciones como Biosensores y Electrocatalizadores." presentado por el licenciado Don Carlos Sanchis Bermúdez para aspirar al Grado de Doctor en Químicas, dentro del programa de doctorado de Ciencia de Materiales, ha sido desarrollado en el Departamento de Química-Física de la Universidad de Alicante bajo nuestra dirección,

y para que así conste se firma el siguiente certificado en Alicante, a 23 de Julio de 2012.

Prof. Emilia Morallón Núñez

Dr. Horacio Javier Salavagione





Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

Doña M<sup>a</sup> Paz Galache Payá, Directora del Departamento de Química-Física de la Universidad de Alicante

CERTIFICO:

Que la presente memoria titulada "Síntesis y caracterización de polianilinas auto-dopadas por copolimerización de Anilina y el Ácido 2-aminobenzenosulfónico. Aplicaciones en Biosensores y Electrocatalizadores." presentada por D. Carlos Sanchis Bermúdez para optar al Grado de Doctor , ha sido realizada en el Departamento de Química-Física de la Universidad de Alicante bajo la dirección de la Prof. Emilia Morallón Núñez y del Dr. Horacio Javier Salavagione.

y para que conste a los efectos oportunos, firmo el presente certificado en Alicante, a 23 de Julio de 2012.

Dña. M<sup>a</sup> Paz Galache Payá





Quisiera encabezar este trabajo con un sincero reconocimiento hacia las personas que han dirigido mi tesis, Emilia Morallón y Horacio J. Salavagione, por haber hecho posible, en muchos sentidos, que esta empresa haya llegado a buen puerto. Os agradezco vuestra paciencia y dedicación hasta el último minuto, vuestra cordialidad y sobre todo, vuestra confianza incondicional en mis capacidades. Ha sido un placer trabajar con vosotros.

Gracias a Pepe Vázquez por sentar las bases de un grupo modesto pero con una inquebrantable vocación de apertura, como es el GEPE. También a Cesar, a Paco Huerta y a Paco Montilla, quienes ponen nombre y apellidos al espíritu crítico en el día a día. Muchas gracias por haber contribuido de forma tan desinteresada a mi formación como investigador. A *J* por su puntual pero valiosa contribución a este trabajo y por potenciar mi capacidad "inventiva" con sus consejos.

A Javier Medina, por sus uno-partido-ene-donde-ene-tiende-a-cero pequeños, grandes favores. Gran compañero y espécimen, sin duda, digno de estudio por su resistencia sobre-humana a la nicotina y a la anilina. Discúlpame la licencia de dejar esta reflexión plasmada para la posteridad.

Gracias David y Omar, compañeros a la par que amigos, apoyo constante desde que llegasteis. También a mis excelentes compañeros: Zakaria, Alonso, Juan Manuel, Omar Ornelas, Sarai, Mackson, por nombrar sólo a los más cercanos. Un recuerdo especial para todos los compañeros que siguen sus carreras fuera: Joaquín, M<sup>a</sup> Ángeles, Raúl, Rocío, pero que llevan una parte del GEPE dentro.

A quienes no tuvieron inconveniente en abrirme en algún momento la puerta a otras culturas: comenzando por Intissar, Carla, Robert Francke, Chen, Vitali, Ahmed, Thomas, Hartini, Vinod y con especial cariño a Eman y a Nora.

A Toya por esa rara cualidad para estar en todo sin hacer ruido. A todo el personal del departamento de Química-Física y Servicios Técnicos de Investigación que han contribuido a hacer, del recuerdo de este dilatado doctorado, un cuadro colorido y agradable. Quisiera asimismo rendir un pequeño homenaje a nuestro estimado compañero José González, cuya repentina pérdida a principios de año supuso una tragedia humana; y cuyo espíritu bregador y compromiso hasta con el último becario, han calado en todos nosotros.



Este trabajo también está dedicado...

*This work is devoted as well...*

Al profesor Phil Bartlett por su impagable ejemplo como investigador y persona. Estaré siempre agradecido por invitarme a Southampton durante esos 4 enriquecedores meses. Al profesor Mohamed Ghanem por su excepcional trato y por facilitarme en todo lo posible mi trabajo allí.

*To professor Phil Bartlett in acknowledge of his priceless example as a researcher as well as person. I will be always grateful for the oportunity to join your group during what turned out to be a fruitful and enriching 4 month stay. To professor Mohamed Ghanem for making everything easier for me in the lab and for his kindness out of it.*

Al profesor Rudolf Holze, por su invitación a Chemnitz y su infatigable empeño en sacar lo mejor de cualquier instrumento de análisis. Sin olvidar la oportunidad de compartir buena comida y animadas conversaciones en el salón de su casa con investigadores de media Europa.

*To professor Rudolf Holze, in acknowledge of his invitation to Chemnitz and his tireless effort to take the most out of every single analytical technique. Not forgetting about giving me the chance to share fine meals and cheerful discussions in his launch with researchers coming from all around Europe.*



*A Vicen, Deli y Elena ...*

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant

Universidad de Alicante

*... por lo que hicisteis primero, criarme,  
pero sobre todo por lo que hicisteis luego,  
quererme y aceptarme ya como adulto ...*

*... Elena, cuento contigo,  
estemos más o menos cerca,  
eres muy importante ...*



Universitat d'Alacant ... *a Núria* ...  
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant

Universidad de Alicante

*... vas arribar quan tot estava encara a mitges,  
voldràs quedar-te a vore que ve ara!*

*i, per què no?, voldràs quedar-te amb mi*

*fins vore-ho tot, algun dia quiet, acabar ...*

Quisiera agradecer a toda mi familia y amigos por su afecto y apoyo en todas las circunstancias.

A mis abuelos, Consuelo, Eduardo, Edelio y Josefa. Con especial ilusión porque dos de ellos aún podrán leer este agradecimiento. Quien sabe si pronto seguiré vuestros pasos, saliendo al extranjero a buscar mis oportunidades.

A Edu, por ser referente y no rehuir nunca ese papel. Por ejercerlo siempre con enorme generosidad y cariño. Soy parte de su obra y él de alguna manera lo es de la mía.

A mis tíos y tías por su afecto incondicional. Por preocuparse lo mismo por mi evolución académica como por mi evolución personal. A mis primos y primas todos. También a Jorge.

A Álvaro y a Aldo. A Pasqui y María. Por invitarme a abrir los ojos y gozar de la amistad sin reservas. A tantos otros con los que he compartido grandes y pequeños momentos: David, Nando, Mauro, Érica, Pepe, Agus...

A Doro. A David Vila. A Darren. Por lo indiscifrable del vínculo que me une a cada uno de vosotros.

Con todo el cariño a Magdalena y a Pepe, padrinos de una primera madurez.

A mi familia de Talavera y de Palencia, por acogerme y visitarme en distintos momentos de mi vida, siempre aportándome cosas buenas.

A Josep Mataix pel seu interès en l'evolució i resolució d'aquest treball d'investigació.

*A la memoria de gente importante que perdí durante los años  
de mi formación como investigador,*

*de Concha y de Eduardo,*

*de Clemen,*

*y de Maria y de Jaume,*

*os lo dedico con cariño desde la honesta incerteza de si os  
volveré a recuperar algún día...*



# INDICE

|   |          |
|---|----------|
| <b>Capítulo 0: Motivación y Estructura del Trabajo</b>                            | <b>1</b> |
| <b>Capítulo I: Estudio de síntesis y caracterización de Polianilina sulfonada</b> | <b>5</b> |
| 1. Introducción.....  | 7        |
| 1.1. Polímeros conductores  | 7        |
| 1.1.1. Definición   | 7        |
| 1.1.2. Polímeros Conductores Intrínseca   | 8        |
| 1.1.3. Estructura electrónica y conducción  | 9        |
| 1.1.4. Dopado   | 10       |
| 1.2. La Polianilina   | 13       |
| 1.2.1. Introducción   | 13       |
| 1.2.2. Métodos de síntesis  | 14       |
| 1.2.2.a) Síntesis química   | 15       |
| 1.2.2.b) Síntesis electroquímica  | 15       |
| 1.2.3. Mecanismos de polimerización   | 16       |
| 1.2.4. Estados de oxidación/protonación de la PANI                                | 19       |
| 1.3. Dopado de la PANI  | 22       |
| 1.3.1. Portadores de carga  | 22       |
| 1.3.2. Estabilidad de la emeraldina sal   | 23       |
| 1.4. Introducción al trabajo de investigación del presente Capítulo               | 26       |
| 1.4.1. Post-modificación de la PANI   | 27       |
| 1.4.2. Copolimerización   | 28       |
| 2. Síntesis Electroquímica y estudio de los mecanismos de Auto-dopado.....        | 30       |
| 2.1. Estudio voltamétrico de la dependencia con el pH                             | 31       |
| 2.2. Estudio voltamétrico de la dependencia con la fuerza iónica                  | 48       |
| 2.3. Estudio UV-Vis-NIR in situ   | 65       |
| 2.3.1. Estudio potencioestático UV-Vis-NIR  | 65       |
| 2.3.2. Estudio potenciodinámico UV-Vis-NIR  | 74       |
| 2.4. Estudio FTIR in situ   | 88       |
| 2.5. Estudio EPR in situ  | 101      |

|   |     |
|---|-----|
| 3. Influencia de la sulfonación en las propiedades microscópicas de PANI..... | 104 |
| 3.1. Auto-dopado  | 104 |
| 3.2. Aniones fijos y mecanismos redox   | 105 |
| 3.3. Portadores de carga  | 107 |
| 3.4. Auto-dopado en copolímeros poco sulfonados                               | 108 |
| 4. Síntesis química y estudio de la influencia del grado de sulfonación.....  | 112 |
| 4.1. Condiciones de síntesis y seguimiento de la polimerización               | 113 |
| 4.2. Determinación del grado de sulfonación                                   | 118 |
| 4.2.1. Análisis Elemental   | 119 |
| 4.2.2. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X                              | 122 |
| 4.2.3. Espectroscopía FTIR de transmisión                                     | 125 |
| 4.3. Estudio voltamétrico de la dependencia con el pH                         | 131 |
| 4.4. Estudio FTIR <i>in situ</i>  | 135 |
| 4.5. Influencia del grado de sulfonación en las propiedades macroscópicas     | 139 |
| 4.5.1. Estudio de la solubilidad  | 139 |
| 4.5.2. Estudio de la conductividad eléctrica                                  | 141 |
| 5. Conclusiones.....  | 144 |
| 6. Bibliografía.....  | 147 |

## **Chapter II: Application of self-doped PANI in bioelectrochemistry** **155**

|   |     |
|---|-----|
| 1. Introduction.....  | 155 |
| 1.1. Sensing devices and conducting polymers  | 155 |
| 1.2. Biosensors   | 156 |
| 1.3. Redox mediators  | 157 |
| 2. Ferrocene voltammetry on electrodes modified with SPAN layers<br>and its use as a redox mediator in the oxidation of Cytochrome C..... | 158 |
| 2.1. Voltammetric study of the oxidation of Fc on SPAN coated electrodes  | 158 |
| 2.2. A study of the potentiostatic adsorption of Fc-Fc <sup>+</sup> on SPAN coated electrodes   | 166 |
| 2.3. Aging effect of SPAN stock solutions   | 169 |
| 2.4. A study of the electron transfer to a redox protein mediated by Fc   | 173 |

|   |     |
|---|-----|
| 3. A covalent mediator immobilization strategy for PANI.....  | 176 |
| 3.1. Binding of amino groups to the backbone of PANI through a post-synthetic approach  | 177 |
| 3.1.1. Bromination of PANI  | 178 |
| 3.1.2. Amination reaction of BPAN in liquid ammonia   | 182 |
| 3.2. Amino group derivatization for the covalent binding  | 187 |
| 3.2.1. Derivatization of APAN with FNBT   | 187 |
| 3.2.2. Covalent immobilization of a functionalized ferrocene derivative on APAN   | 191 |
| 3.2.3. Voltammetric characterization of the APAN-Fc polymer   | 195 |
| 4. Catalytic oxidation of ascorbate anion on electrodes covered with an electrochemically generated SPAN (PANI-co-ABSA <sub>1</sub> ). A Kinetic Study..... | 197 |
| 4.1. Introduction to previous literature  | 197 |
| 4.2. Michaelis-Menten based kinetic analysis  | 198 |
| 4.3. Validation of the model for PANI-co-2ABSA <sub>1</sub>   | 201 |
| 4.4. Potential dependence of kinetic parameters   | 203 |
| 4.5. pH dependence of the catalytic oxidation of AH <sub>2</sub> /AH <sup>•</sup>   | 207 |
| 4.6. Conclusion   | 211 |
| 5. General Conclusion.....  | 212 |
| 6. Bibliography.....  | 215 |

### **Capítulo III: Catalizadores de Pt soportados sobre PANI y SPAN 219**

|  |     |
|--|-----|
| 1. Introducción.....   | 221 |
| 1.1. Electrocatálisis con metales nobles                                       | 221 |
| 1.2. Pilas de combustible de baja temperatura                                  | 221 |
| 1.3. Introducción al trabajo de investigación del presente capítulo            | 224 |
| 2. Preparación de catalizadores mediante reducción con EG.....                 | 226 |
| 2.1. Catalizadores preparados a 100 °C   | 226 |
| 2.1.1. Condiciones de síntesis   | 226 |
| 2.1.2. Caracterización de catalizadores soportados                             | 228 |
| 2.1.3. Estudio de la actividad catalítica para la electro-oxidación de metanol | 228 |

|  |                |
|--|----------------|
| 2.2. Catalizadores preparados a 80 y 60 °C                                   | 237            |
| 2.3. Caracterización FTIR <i>in situ</i> de la adsorción de CO               | 244            |
| 3. Preparación de catalizadores mediante reducción con BH.....               | 246            |
| 3.1. Preparación del catalizador a temperatura ambiente y su caracterización | 246            |
| 3.2. Electro-oxidación de metanol y evidencias de la degradación del soporte | 250            |
| 3.3. Conclusiones de la preparación de catalizadores con BH                  | 252            |
| 4. Conclusiones.....   | 253            |
| 5. Bibliografía.....   | 255            |
| <br><b>Capítulo IV: Técnicas de análisis y procedimientos experimentales</b> | <br><b>259</b> |
| 1. Técnicas Analíticas.....  | 261            |
| 1.1. Técnicas para el análisis de muestras sólidas                           | 261            |
| 1.1.1. Análisis Elemental  | 261            |
| 1.1.2. Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos-X                             | 262            |
| 1.1.3. Espectroscopía FTIR de transmisión                                    | 265            |
| 1.1.4. Difracción de Rayos-X   | 267            |
| 1.1.5. Análisis Termogravimétrico  | 269            |
| 1.2. Técnicas electroquímicas  | 270            |
| 1.2.1. Célula electroquímica de 3 electrodos                                 | 270            |
| 1.2.2. Dispositivos electrónicos para la electroquímica                      | 272            |
| 1.2.3. Voltametría cíclica   | 273            |
| 1.2.4. Electrodo de Disco Rotatorio  | 275            |
| 1.3. Técnicas espectroelectroquímicas  | 276            |
| 1.3.1. Espectroscopía UV-Vis-NIR <i>in situ</i>                              | 277            |
| 1.3.2. Espectroscopía FTIR <i>in situ</i>                                    | 279            |
| 1.3.3. Espectroscopía EPR <i>in situ</i>                                     | 281            |
| 1.4. Técnicas de análisis microscópico                                       | 283            |
| 1.4.1. Microscopía Electrónica de Barrido                                    | 283            |
| 1.4.2. Microscopía Electrónica de Transmisión                                | 284            |

|  |                |
|--|----------------|
| 2. Procedimientos experimentales.....  | 286            |
| 2.1. Protocolos de limpieza y acondicionamiento del material                           | 286            |
| 2.1.1. Limpieza del material de vidrio   | 286            |
| 2.1.2. Pretratamiento de electrodos  | 287            |
| 2.2. Protocolos de síntesis  | 288            |
| 2.2.1. Síntesis electroquímica de copolímeros de la serie PANI-co-2ABSA                | 288            |
| 2.2.2. Síntesis química de copolímeros SPAN  | 289            |
| 2.2.3. Ruta post-sintética para la aminación de PANI                                   | 290            |
| 2.2.4. Reacciones de derivatización de APAN  | 291            |
| 2.2.4.a) Reacción de Sustitución Nucleófila Aromática sobre FNBT                       | 291            |
| 2.2.4.b) Reacción de formación de un enlace peptídico mediante el uso de carbodiimidas | 292            |
| 2.2.5. Preparación de catalizadores soportados   | 292            |
| 2.2.5.a) Síntesis de nanopartículas de Pt por reducción con EG                         | 293            |
| 2.2.5.b) Síntesis de nanopartículas de Pt por reducción con BH                         | 293            |
| 2.3. Protocolos experimentales   | 293            |
| 2.3.1. Medidas de solubilidad de copolímeros SPAN                                      | 293            |
| 2.3.2. Medida de la conductividad eléctrica de copolímeros SPAN                        | 294            |
| 2.3.3. Elaboración de una curva de calibrado para la oxidación de Ascorbato            | 297            |
| 2.4. Reactivos y disoluciones  | 299            |
| 2.4.1. Reactivos y materiales empleados  | 299            |
| 2.4.2. Preparación de disoluciones   | 299            |
| <br><b>Capítulo V: Conclusiones generales</b>  | <br><b>301</b> |
| <br><b>Glosario</b>  | <br><b>309</b> |
| <br><b>Appendix</b>  | <br><b>313</b> |



## CAPÍTULO 0: Motivación y Estructura del Trabajo /

### *Motivation and Structure of this work*

El propósito general de este trabajo de investigación es el de ampliar el conocimiento existente hasta la fecha sobre la manera en que la introducción de grupos funcionales en el esqueleto polimérico afecta a las propiedades de un polímero conductor.

La modificación de base en nuestro estudio es la sulfonación de las unidades de repetición de la Polianilina (PANI). Los derivados sulfonados de la PANI están dentro del grupo de los polímeros auto-dopados. En el caso de la PANI el auto-dopado se manifiesta como una extensión de la estabilidad de la forma conductora (protonada) en más de 3 unidades de pH (desde 4 a  $> 7$ ), lo que supone un gran éxito. Estos derivados han sido preparados mediante diversas estrategias en la literatura y numerosos artículos han acometido su caracterización, aunque raramente se han postulado como alternativa real a la PANI en aplicaciones concretas. A pesar del interés suscitado, en nuestra opinión aún hoy el conocimiento de la Polianilina sulfonada (SPAN) sigue siendo incompleto, así como el de la mayoría de derivados de los polímeros clásicos. Sin ir más lejos, ningún estudio refleja hasta la fecha cual es el grado de sulfonación más bajo que permite lograr un auto-dopado óptimo.

El primer objetivo de este trabajo consiste en poner de relevancia como la sulfonación del polímero tiene implicaciones profundas que afectan al material a todos los niveles, desde niveles microscópico: a saber, de los mecanismos que rigen la oxidación/reducción, el dopado/desdopado del polímero; hasta un nivel macroscópico evaluando propiedades tales como la solubilidad y la conductividad eléctrica. Para ello se analizará en primer lugar el efecto del pH y la fuerza iónica sobre el comportamiento electroquímico de películas electrogeneradas con distinto grado de sulfonación, para seguidamente introducir una batería de técnicas espectroelectroquímicas (UV-Vis-NIR, FTIR y EPR *in situ*). Posteriormente se estudia sobre la SPAN generada químicamente la influencia del grado de sulfonación en las propiedades macroscópicas más relevantes.

En los siguientes capítulos se abordan investigaciones relacionadas con potenciales aplicaciones de la PANI auto-dopada. Los temas son dispares: i) la detección de



indicadores fisiológicos en biomedicina y ii) la preparación de catalizadores para aplicaciones en reactores con fines energéticos. En ambos casos la aproximación es similar, el polímero presenta propiedades óptimas de conductividad y estabilidad para constituir una matriz donde inmovilizar un componente/fase catalíticamente activa y ejercer además como eficiente colector de corriente. En el presente trabajo de investigación se ahonda en dicha posibilidad desde una premisa clara, hallar unas condiciones de preparación que respeten al máximo la integridad del polímero.

Como nota complementaria, en el capítulo II se estudia una reacción de interés en biomedicina donde el propio polímero auto-dopado actúa como catalizador. Un análisis pormenorizado de los parámetros cinéticos que intervienen en la reacción llevan a profundizar en el conocimiento de la SPAN, al permitir establecer comparaciones con polianilinas auto-dopadas preparadas siguiendo estrategias diferentes.

En consonancia con las líneas de trabajo arriba descritas, surgió de forma natural el agrupar el trabajo de investigación en 3 grandes bloques, que comprenden la síntesis de SPAN y su caracterización a nivel fundamental (Capítulo I), las aplicaciones de PANI y SPAN orientadas a la bioelectroquímica (Capítulo II) y, por último, el uso de PANI y SPAN como soportes de nanopartículas de Pt (Capítulo III).

Cada capítulo constituye una entidad cerrada en si mismo, presentando una estructura bien definida que consta de una introducción, un núcleo donde se exponen y discuten los principales resultados y, finalmente, una selección de los puntos más relevantes de la discusión de resultados, presentados en forma de conclusiones. La memoria se completa con un 4º capítulo dedicado exclusivamente a la descripción de las técnicas de análisis empleadas y los procedimientos experimentales más relevantes. Para finalizar se incluyen un capítulo que recoge las Conclusiones generales, un Glosario de abreviaturas y un Apéndice dedicado a exponer en detalle los pormenores del modelo cinético empleado en el Capítulo II (Sección 4.2).

En la redacción de la memoria se ha empleado además del castellano, el inglés, para así cumplir con los requisitos propios de la mención de doctor internacional (anterior doctor europeo). Así pues, el capítulo II se presenta redactado íntegramente en inglés, al igual que el Apéndice que contiene el modelo cinético.

*The aim of this research work is to spread the currently existing knowledge related to the way in which functionalities introduced in the polymer backbone influence the properties of a conducting polymer.*

*The basic modification approached in our study is sulfonation of Polyaniline (PANI). Sulfonated derivatives of PANI belong to the group of self-doped polymers. In the case of PANI, self-doping phenomenon accounts for a large increase in the stability of the conducting (protonated) form of more than 3 pH units (from 4 to  $> 7$ ), quite a remarkable success. This kind of PANI derivatives have been prepared through a series of different strategies and some authors have attempted its characterization, while few have really postulated its use as an alternative to PANI for specific applications. In spite of a widespread interest, in our opinion the understanding of Sulfonated Polyaniline (SPAN) is partial, similar to what happens with most of the derivatives of classical conducting polymers. As a matter of fact, there is a lack of studies trying to ascertain which is the minimum sulfonation degree required to achieve an optimal self-doping.*

*A first aim in this work is to show how sulfonation has deep implications at all levels in the properties of the material, down to a microscopic level, i.e. mechanisms of oxidation/reduction, doping and dedoping of the polymer; and up to a macroscopic level where it shows at solubility and electrical conductivity. In order to give a complete picture, the effect of pH and ionic strength over the electrochemical behaviour of electro-generated SPAN films is studied, whose understanding will be improved with the aid of spectroelectrochemical relevant techniques, such as UV-Vis-NIR, FTIR and EPR, performed in situ. Then a series of chemically generated SPAN will be analyzed in order to monitor the influence of the sulfonation degree on relevant macroscopic properties.*

*Subsequent chapters will cover investigations related with self-doped PANI potential applications. Topics are as different as can be, since they go from i) detection of physiological indicators in biomedicine to ii) preparation of catalysts to apply in reactors with an energetic output. However, both cases share a similar approach: the conducting polymer due to its good stability and electrical conductivity is chosen for the role of current collector and matrix where the active component/phase can be attached.*

*The present research work pays attention to different strategies for the build up of efficient catalytic systems, but always on the basis of finding preparation conditions which preserve the integrity of the polymer.*

*Besides those research lines, Chapter II includes the study of a reaction with potential interest in biomedicine, such as Vitamin C oxidation, which can be catalyzed by the SPAN itself. A detailed analysis of kinetic parameters involved in the reaction provides a way to extend the understanding of the implications of sulfonation by comparison with the behaviour of other kind of self-doped PANI.*

*Following the threads already sketched, it came in a natural way to group the research work in 3 large blocks, which are respectively up to the synthesis and fundamental characterization of SPAN (Chapter I), biosensing oriented applications (Chapter II) and, last but not least, the use of the polymers as a substrate for the preparation of supported Pt nanoparticles (Chapter III).*

*Each Chapter has an independent entity, with a well defined structure which starts always with an introduction, followed by the presentation and discussion of the main results, and finishing by displaying a selection of the more relevant discussed points, presented as a conclusion. This work is completed with a 4<sup>th</sup> chapter, dedicated to the description of the analytical techniques and the experimental procedures employed. A chapter for general Conclusions, a Glossary of abbreviations and an Appendix with a detailed explanation of the kinetic model used in Chapter II (Section 4.2) are also included.*

*For the writing of this work, English has been used besides my natural language, Spanish, to fulfil with requirements in order to apply to the Mention International PhD. Therefore, Chapter II is totally presented in English, as well as the Appendix with the kinetic model.*

## ***Capítulo I:***

# ***Estudio de síntesis y caracterización de Polianilina Sulfonada***



# **CAPÍTULO I: Estudio de la síntesis y caracterización de Polianilina sulfonada (SPAN)**

## **1. INTRODUCCIÓN**

### 1.1. Polímeros conductores

#### *1.1.1. Definición*

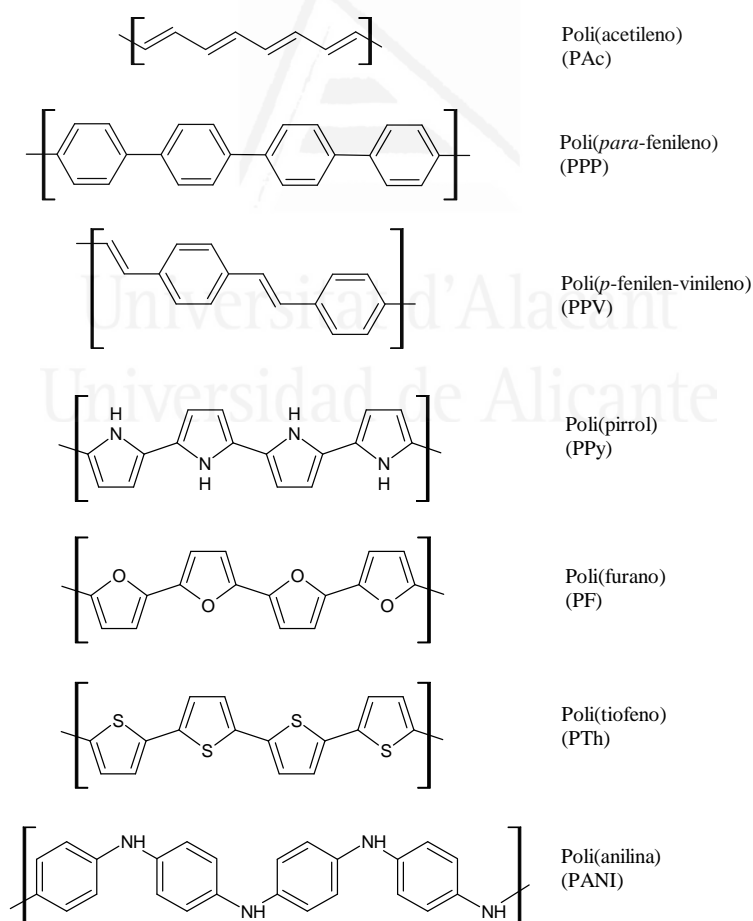
El término polímero conductor se viene empleando en las últimas tres décadas para denominar a aquellos materiales sintéticos de naturaleza polimérica que presentan la capacidad de conducir la corriente eléctrica.

En el presente trabajo, así como en la mayor parte de la bibliografía actual sobre el tema, se usa este apelativo haciendo referencia de forma exclusiva a aquellos polímeros en los que la conductividad eléctrica es una propiedad inherente a la naturaleza del material. Sin embargo, la denominación exacta para este caso concreto es la de polímero conductor intrínseco (*Intrinsically Conducting Polymer*, ICP), por contraposición con los denominados conductores extrínsecos que son aquellos polímeros que adquieren dicha propiedad por adición de un material que sí es conductor eléctrico. La conductividad en este último grupo se rige según el modelo de percolación, es decir, el movimiento de electrones se produce a través de los dominios conductores del material adicionado que forman rutas de conducción en el seno de la matriz polimérica aislante.

Otros polímeros considerados habitualmente conductores, pero a los que no se hace referencia en el presente estudio, son los denominados polímeros redox y los polímeros conductores de iones. En el primer caso, la conducción se debe al salto de electrones entre centros redox que habitualmente se encuentran anclados al esqueleto polimérico. Este tipo de polímeros no posee la capacidad de deslocalizar electrones, por lo que carecen de la mayor parte de las propiedades que hacen interesantes a los ICP. Por su parte, los polímeros conductores de iones se comportan como electrolitos sólidos, donde el fenómeno de conducción es el resultado de la difusión de iones en el interior de la matriz polimérica.

## 1.1.2. Polímeros Conductores Intrínsecos (ICP)

Para que un polímero presente propiedades de conductor intrínseco es condición necesaria la existencia de un sistema de enlaces  $\pi$  conjugados a lo largo de toda la cadena polimérica. El poli(acetileno) (PAC) surge, por tanto, como el prototipo o modelo más sencillo de ICP, junto con el poli(*p*-fenileno) (PPP) y el poli(*p*-fenilenvinileno) (PPV) (Esquema 1.1). Así mismo, existe una serie de ICP clásicos que incluyen heteroátomos en la unidad de repetición como son el poli(pirrol) (PPy), el poli(furano) (PF) y el poli(tiofeno) (PTh), también denominados poliaromáticos. Mención especial merece la poli(anilina) (PANI), ya que en este caso el átomo de nitrógeno de la unidad monomérica forma parte del sistema  $\pi$  conjugado, hecho que le confiere propiedades singulares.



**Esquema 1.1.** Estructura fundamental de los Polímeros Conductores Intrínsecos clásicos.



No obstante, no es posible aseverar que un polímero es un buen conductor eléctrico por el mero hecho de que presente conjugación extendida de dobles enlaces. En adelante se empleará la denominación polímero conductor siempre en referencia a los ICP.

### 1.1.3. Estructura electrónica y conducción

Para explicar el fenómeno de conducción es conveniente recurrir a la teoría de bandas, la cual trata de describir la estructura electrónica de los materiales. Conforme a esta teoría, los átomos en un sólido se encuentran tan estrechamente empaquetados que sus niveles electrónicos forman aparentemente un continuo de estados energéticos, que recibe el nombre de banda. Los niveles que contienen los electrones de valencia (*Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) constituyen la banda de valencia, mientras que los niveles energéticos inmediatamente superiores no ocupados (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO) dan lugar a la banda de conducción. La conducción se da siempre que las bandas se encuentren parcialmente ocupadas por electrones. En el caso límite de solapamiento entre ambas bandas, la conducción es de tipo metálico. Por el contrario, cuando dichas bandas se encuentran separadas por un intervalo energético grande ( $> 5$  eV) el material se comportará como un aislante eléctrico. En los casos intermedios se habla de materiales semiconductores, que son aquellos en los que un aporte energético moderado (energía térmica o radiante) puede dar lugar al tránsito de electrones entre ambas bandas, superando barreras energéticas no superiores a 1 - 2 eV.

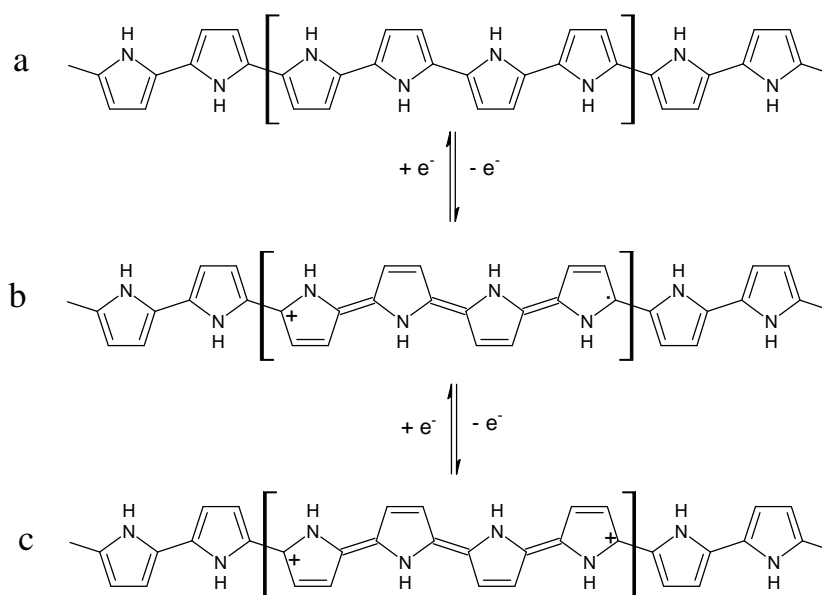
Los polímeros conductores en su estado fundamental presentan separación entre las bandas de valencia y de conducción. Dichas bandas se conocen también como  $\pi$  y  $\pi^*$ , respectivamente, por ser resultado de la combinación de los estados enlazantes y antienlazantes de los orbitales p de los átomos que conforman el esqueleto del polímero. La separación de las bandas oscila entre 1.7 eV (poliacetileno)<sup>1</sup>, 3.2 eV (polipirrol)<sup>2</sup> y 3.8 eV (polianilina)<sup>3</sup>, por citar algunos de los más comunes, por lo que se comportan como aislantes a temperatura ambiente.

#### 1.1.4. Dopado

El dopado de los polímeros conductores es el proceso que permite dotar a dichos polímeros de una conductividad próxima a la de los metales; obteniéndose valores del orden de  $10^3$ - $10^{-1}$  S·cm<sup>-1</sup> tras el dopado<sup>4-7</sup>. Precisamente, el descubrimiento de que la conductividad del poliacetileno puede incrementarse de forma continua con el grado de dopado en un rango de 11 órdenes de magnitud<sup>1</sup>, es el hito histórico que marca el desarrollo de la actual concepción de los polímeros conductores. El trabajo data del año 1977 y fue el resultado de la colaboración de los investigadores Hideki Shirakawa, Alan G. McDiarmid y Alan J. Heeger, quienes además contribuyeron de forma significativa al esclarecimiento de los mecanismos de dopado de los principales polímeros conductores durante las dos décadas siguientes, para ser finalmente galardonados de forma conjunta con el premio Nóbel de Química en el año 2000.

De forma general se puede definir el dopado como un proceso de introducción de cargas móviles en el sistema  $\pi$  conjugado, lo cual se logra mediante simple oxidación o reducción del esqueleto polimérico. No obstante, la comprensión del fenómeno dista mucho de ser trivial y ha sido objeto de estudios exhaustivos y numerosas controversias. En primer lugar hay que señalar la existencia de distintos tipos de cargas móviles, los cuales reciben nombres procedentes de la física de estado sólido, siendo los más comunes el polarón y el bipolarón (Esquema 1.2). El polarón es un electrón desapareado asociado a una carga positiva o negativa, también denominado catión radical o anión radical y se caracteriza por poseer espín  $\frac{1}{2}$ . El bipolarón corresponde a dos cargas positivas o negativas confinadas en una pequeña región de la cadena polimérica, también se emplea en ocasiones el término dicatión o dianión según el caso, y carece de espín. Generalmente, el bipolarón es el resultado de la asociación de 2 polarones, que tiene lugar cuando la densidad de estos últimos en el polímero es grande<sup>8</sup>.

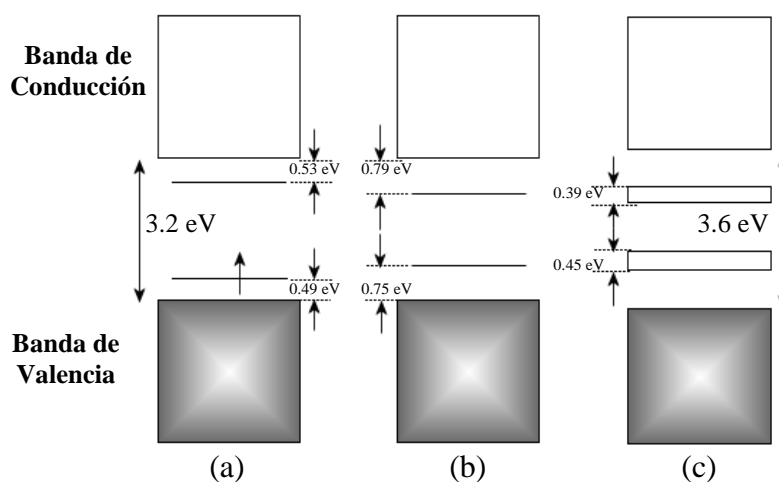
La introducción de cargas en el sistema  $\pi$  viene acompañada de una distorsión de la geometría en las unidades monoméricas adyacentes, que contribuye a estabilizar la carga. En los polímeros con anillos aromáticos unidos directamente entre si la deslocalización de los polarones y los bipolarones involucra un número discreto de unidades monoméricas (4 a 8). Los anillos que contribuyen a deslocalizar las cargas se “distorsionan” adquiriendo estructura tipo quinoide (Esquema 1.2).



**Esquema 1.2.** Estructuras (a) fundamental, (b) polarónica y (c) bipolarónica de un polímero conductor, tomando como ejemplo el PPy.

En lo que respecta a la teoría de bandas, la introducción de este tipo de defectos se refleja en la aparición de estados electrónicos discretos en la región energética previamente vacía entre las bandas de valencia y de conducción. Tanto el polarón como el bipolarón con carga positiva o negativa introducen 2 niveles energéticos en dicha región (Esquema 1.3): uno por encima de la banda de conducción que puede encontrarse semi-lleño (polarón) o vacío (bipolarón) y otro ligeramente por debajo de la banda de valencia que estará desocupado. En el caso del PPy, cuyo proceso de dopado por oxidación ha sido bien caracterizado<sup>2,7</sup>, la primera etapa consiste en la formación de polarones independientes. Cuando la densidad de polarones es elevada estos se asocian por pares para dar lugar a bipolarones, cuyos niveles energéticos difieren ligeramente de los correspondientes al polarón.

Como puede observarse en el Esquema 1.3, la presencia de unos pocos defectos portadores de carga no modifica sustancialmente el carácter aislante del material. Sin embargo, cuando la densidad de estos defectos es elevada los niveles intermedios dan lugar a 2 bandas (amplitud ~0.4 eV) totalmente desocupadas que permiten la promoción de electrones y con ello la conducción.



**Esquema 1.3.** Estructura de bandas del PPy tras la formación de un polarón (a), tras la formación de un bipolarón (b) y tras la acumulación de una elevada densidad de bipolarones (c).

Aunque tanto la oxidación como la reducción son posibles vías de dopado, hay que señalar que las cargas positivas se encuentran mejor estabilizadas en la mayoría de los polímeros conductores poliaromáticos, por lo que el dopado por reducción es poco común. Por su parte, la oxidación puede llevarse a cabo mediante especies químicas o por tratamiento anódico del polímero en la superficie de un electrodo inerte. En ambos casos, la inyección de cargas positivas en la cadena polimérica debe ir acompañada de la introducción de especies aniónicas en la matriz polimérica para mantener la electroneutralidad del sistema. Los aniones actúan como apantallantes de las cargas positivas de la cadena polimérica disminuyendo la repulsión entre éstas, lo que resulta fundamental en la consecución de elevados porcentajes de dopado. Convencionalmente el anión recibe el nombre de “dopante”, por ser la entidad química que se adiciona a la estructura del polímero durante el proceso de dopado.

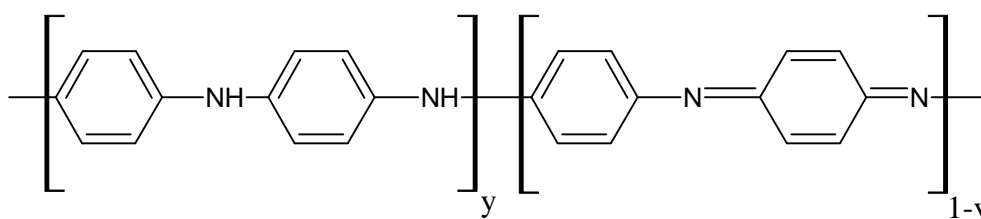
Del estudio mediante teoría de bandas se infiere una de las principales diferencias de los polímeros conductores respecto a los semiconductores clásicos, que consiste en el alto grado de dopado que requieren para alcanzar el estado conductor. La relación entre el número de cargas introducidas y el de unidades monoméricas constituyentes de la cadena suele alcanzar valores que oscilan entre  $1/4$  y  $1/2$ , para los casos más comunes<sup>9</sup>. Por ello, el proceso de dopado tiene implicaciones más allá del mero cambio en la conductividad del material. A continuación se enumeran las más significativas:

- Modificación del rango de frecuencias absorbidas en el espectro de luz visible y UV, motivada por la aparición de nuevas transiciones electrónicas permitidas (bandas polarónicas o bipolarónicas). Se manifiesta en cambios cromáticos con el estado de oxidación.
- Hinchamiento o expansión del polímero debido a la repulsión entre las cargas positivas inyectadas y la asimilación de aniones con sus respectivas esferas de hidratación.
- Aumento del carácter hidrofílico de las estructuras.

## 1.2. La Polianilina

### 1.2.1. Introducción

La polianilina (PANI) es formalmente una polifenilenamina en su estado totalmente reducido. No obstante, una descripción más general del material es posible si se asume la posibilidad de una estructura con anillos oxidados. Los fragmentos fundamentales serían segmentos de 2 unidades: aril-amina y quinona-imina (Esquema 1.4). En el estado completamente oxidado la mitad de los anillos del polímero son de tipo quinoide y se encuentran alternados con anillos aromáticos ( $y=0$ , 100% de fragmentos tipo quinona-imina).



**Esquema 1.4.** Modelo estructural de la PANI compuesta por “y” fragmentos de tipo aril-amina y “1-y” fragmentos de tipo quinona-imina.

Se trata, sin lugar a dudas, del polímero conductor que mayor interés ha despertado en la comunidad científica debido a la sencillez de su preparación, bajo coste de los reactivos necesarios y buena estabilidad térmica y ambiental de su forma conductora.

Las primeras referencias al material datan de la primera mitad del s.XIX, cuando comenzaron a prepararse los primeros productos de oxidación de la anilina, denominados entonces “negros de anilina”. En el año 1840 Fritsche publicó la primera caracterización del material<sup>10</sup> y en 1862 Letheby documentó la obtención de un depósito verde oscuro sobre un hilo de platino mediante electrólisis de una disolución acuosa de anilina en medio ácido<sup>11</sup>.

En 1910 Green y col.<sup>12</sup> postularon que la estructura fundamental de estos materiales consistía en el encadenamiento de 8 unidades monoméricas, con uniones cabeza-cola entre el grupo amino y la posición *para*- del anillo. Así mismo advirtieron la posibilidad de obtener el material en distintos estados de oxidación por conversión de unidades de arilamina en estructuras de tipo quinoide, a los que asignaron nombres en función de su cromatismo. Esta nomenclatura es la que perdura hasta nuestros días para hacer referencia a los 3 estados de oxidación más comunes.

En 1950 Khomutov y Gorbachev<sup>13</sup> retomaron el interés por la polianilina, proponiendo mecanismos de polimerización a partir del análisis de curvas corriente-potencial. Sus conclusiones fueron rebatidas en 1962 por Mohilner y col.<sup>14</sup>, quienes usaron evidencias electroquímicas para proponer vías de polimerización similares a las actualmente aceptadas. En la segunda mitad de la década, el grupo de Josefowicz publicó algunos de los trabajos más exhaustivos de caracterización de la PANI existentes hasta la fecha<sup>15</sup>, que abarcaban por vez primera medidas de conductividad eléctrica del material.

Finalmente, la PANI fue presentada como un nuevo polímero conductor intrínseco por MacDiarmid y col.<sup>16,17</sup> a mediados de la década de los 80, en una serie de trabajos que aportaron luz sobre su complejo sistema de dopado, forjando la concepción del material que llega hasta nuestros días.

### 1.2.2. Métodos de síntesis

La polimerización de la PANI procede mediante la oxidación del monómero preferentemente en medio ácido acuoso, aunque también se ha estudiado la polimerización en medio neutro y básico<sup>18</sup>.

### 1.2.2.a.- Síntesis química

La denominada síntesis química consiste en adicionar una especie oxidante a una disolución acuosa ácida de anilina, siendo los más comúnmente empleados el peroxodisulfato amónico  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)^{19}$ , el tricloruro férrico  $(\text{FeCl}_3)^{20}$  o el dicromato potásico  $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)^{21}$ . La cantidad del oxidante suele fijarse estequiométrica respecto a la de monómero, aunque algunos autores han informado sobre la conveniencia de añadir el oxidante en defecto para minimizar la aparición de defectos por sobre-oxidación del polímero<sup>21</sup>. La temperatura a la que procede la reacción es crucial en el peso molecular y grado de linealidad del polímero resultante, habiéndose comprobado que temperaturas bajas dan lugar a PANI de mayor calidad<sup>22</sup>. Las cadenas de PANI sintetizada químicamente a 0 °C alcanzan regularmente pesos del orden de  $8 \cdot 10^4$  a  $1 \cdot 10^5$  Da<sup>21-23</sup>. El producto es un polímero insoluble en medio acuoso que debe ser purificado, eliminando por filtrado y lavados sucesivos los restos del oxidante, subproductos y oligómeros solubles.

### 1.2.2.b.- Síntesis electroquímica

La síntesis electroquímica también parte de disoluciones acuosas ácidas del monómero, pero en este caso a temperatura ambiente. La oxidación del monómero y el crecimiento polimérico ocurren en la interfase de un electrodo inerte polarizado anódicamente. De esta forma se obtienen películas poliméricas “limpias” y con buena adherencia al sustrato<sup>24</sup>. El régimen potenciodinámico (voltametría cíclica) conduce a depósitos homogéneos<sup>25</sup>, usando una ventana de potencial típica de 0.0 – 1.0 V frente al Electrodo Normal de Hidrógeno (*Normal Hydrogen Electrode*, NHE) para valores habituales de la velocidad de barrido (50-100 mV/s). La síntesis por salto potencioestático con polarización anódica del electrodo, es una alternativa también usada de manera habitual.

A esta modalidad de síntesis se han acoplado con éxito las siguientes técnicas: Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)<sup>26</sup>, Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (*Fourier Transformed Infrared*, FTIR)<sup>27</sup>, Espectroscopía Raman<sup>28</sup>, Elipsometría<sup>29</sup>, Deflectometría por gradiente de concentración (*Probe Beam Deflection*, PBD)<sup>30</sup>, Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (*Electrochemical Quartz Crystal Micro-balance*, EQCM)<sup>31</sup>, Conductimetría<sup>32</sup> y



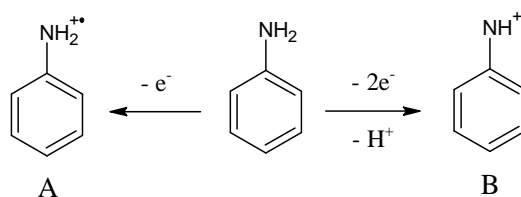
Resonancia Paramagnética Electrónica (*Electron Paramagnetic Resonance*, EPR)<sup>33</sup>, lo que ha permitido realizar estudios in-situ del mecanismo de polimerización y del polímero recién formado.

Generalmente, se asume que los polímeros obtenidos por ambos métodos sintéticos son suficientemente similares como para ser considerados el mismo material. Independientemente del método empleado, se ha comprobado mediante Microscopía Electrónica de Barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) la existencia de una relación entre la morfología del polímero (abierta o compacta) y la naturaleza del electrolito escogido<sup>34</sup>. Este hecho generalmente se atribuye a la interacción de las estructuras poliméricas con los aniones presentes, los cuales acompañan en todo momento a las cadenas en crecimiento que en medio ácido suelen estar protonadas.

La PANI es un polímero insoluble en la mayoría de disolventes habituales, lo que es indicativo de las fuertes interacciones que se establecen entre los anillos aromáticos por coplanaridad entre regiones de distintas cadenas, pero que a su vez son indispensables para que se produzca eficientemente la transferencia electrónica en el seno del polímero. No obstante, diversos estudios han constatado la posibilidad de obtener buenas dispersiones del polímero en N-metil-pirrolidona (NMP)<sup>35</sup>, di-metil-formamida (DMF), piridina, en ácidos concentrados y ácido acético frío<sup>14</sup>.

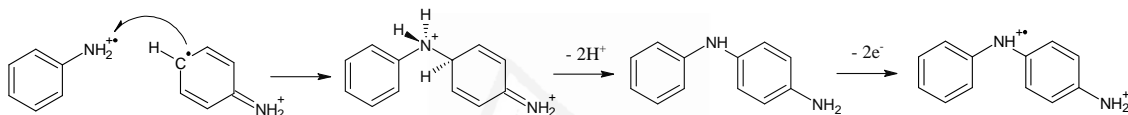
### 1.2.3. Mecanismo de polimerización

La polimerización de la anilina requiere la formación de una concentración crítica del catión radical de la anilina (catión anilinio) o bien del catión nitrenio como etapa de iniciación (Esquema 1.5). El catión radical de anilina, se encuentra especialmente estabilizado por deslocalización electrónica en el anillo y ha sido propuesto por un gran número de autores como especie responsable del crecimiento polimérico, mediante reacciones de acoplamiento radicalario. El catión nitrenio es producido a potenciales mayores y generalmente se asume que su papel es secundario.



**Esquema 1.5.** Posibles productos de oxidación de la anilina, A) catión-radical anilinio y B) catión nitrenio.

Existe consenso en que el inicio de la polimerización consiste en la formación de la especie aminodifenilamina (aminodiphenylamine, ADPA)<sup>14</sup>, que es el dímero resultante de la unión cabeza-cola de dos unidades de anilina por acoplamiento radicalario (Esquema 1.6).



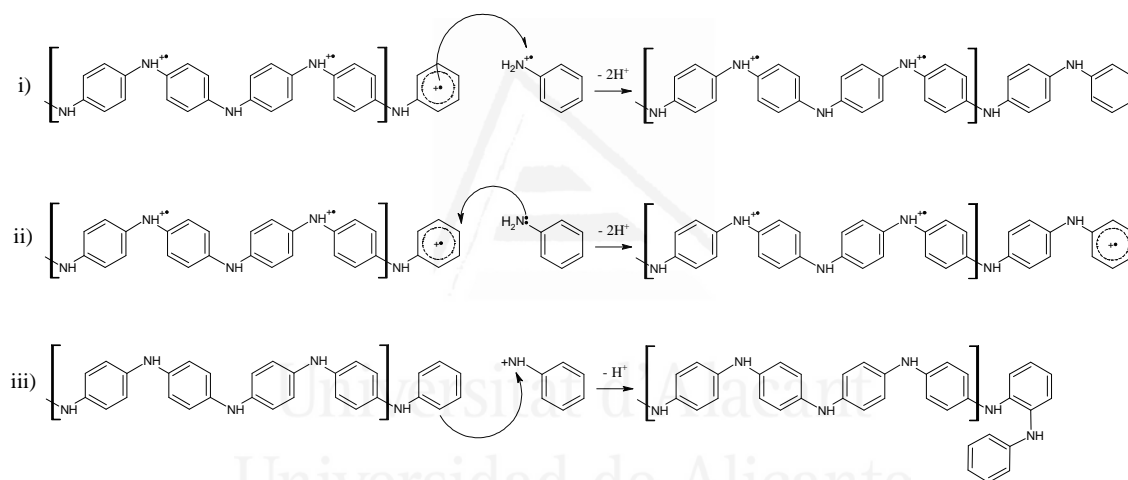
**Esquema 1.6.** Mecanismo de acoplamiento radicalario para la formación del ADPA y su oxidación para dar un nuevo catión-radical reactivo.

Algunos estudios constatan que es posible generar PANI usando como bloque fundamental el ADPA sin participación del monómero de anilina, lo que ha llevado a postular el acoplamiento radicalario cabeza-cola de los dímeros como principal mecanismo para la formación del polímero<sup>36</sup>. No obstante, el peso molecular alcanzado para las cadenas en la polimerización a partir de ADPA es notablemente inferior al obtenido a partir de anilina, aproximadamente  $2.8 \cdot 10^3$  Da del poli-ADPA<sup>36a</sup> frente a los  $8 \cdot 10^4$  Da alcanzados típicamente para la PANI convencional<sup>20-23</sup>. Esto sugiere que el monómero juega un papel importante en la elongación de las cadenas a partir de una longitud crítica.

A la hora de postular mecanismos es fundamental tener en cuenta cuales son las especies reactivas más abundantes en el medio en unas condiciones determinadas. En las etapas iniciales la concentración del radical anilinio es elevada, lo que justifica la formación de dímeros por acoplamiento. Los dímeros neutros resultantes son más sencillos de oxidar, dado que el nuevo catión radical pasa a deslocalizarse en dos anillos. La tendencia prosigue para los tetrámeros y octámeros. Por encima de 8

unidades la ganancia en estabilización no es sustancial según se desprende de los estudios de Wudl y colaboradores<sup>37</sup>, por lo que el potencial de oxidación se estabiliza. Este hecho implica que en el transcurso de la polimerización los oligómeros siempre tienden a estar en forma radicalaria y, por tanto, son una especie reactiva a tener en cuenta. No obstante, la propia tendencia del catión radical a deslocalizarse hace que su reactividad disminuya, siendo tanto menor cuanto más se alarga la cadena. Es por ello que los monómeros juegan un papel significativo, ya que, aunque son más difíciles de oxidar, la localización del catión radical lo hace más reactivo.

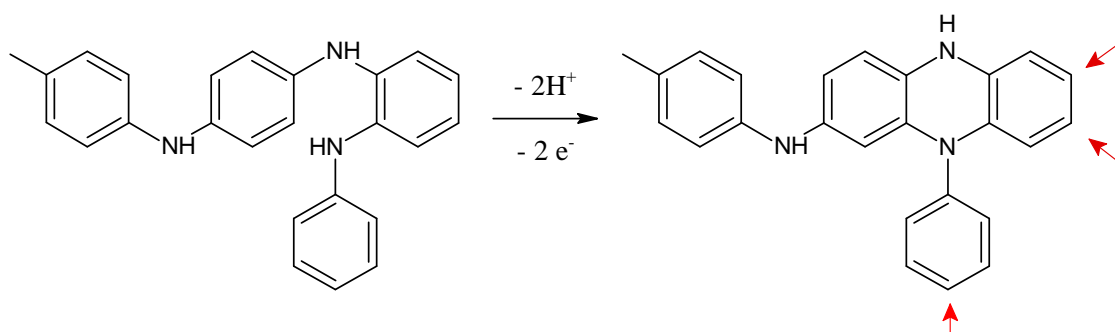
Genies y col. proponen al menos 3 mecanismos para la elongación de las cadenas con participación de monómeros (Esquema 1.7), que habría que considerar paralelamente a las reacciones de acoplamiento de los oligómeros radicalarios<sup>38</sup>:



**Esquema 1.7.** Vías principales de polimerización: i) acoplamiento radicalario, ii) adición nucleofílica y iii) adición electrofílica.

Las vías de polimerización (i) y (iii) son especialmente rápidas por proceder a través de monómeros muy reactivos. No obstante, la primera es más significativa por ser el catión radical anilinio el producto de oxidación termodinámicamente más favorecido. Algunos estudios de polimerización electroquímica empleando potenciales suficientemente elevados y electrolitos que estabilizan el catión nitrenio, han permitido constatar que esta especie favorece la adición en *orto*-. El resultado es una estructura que al ser oxidada experimenta una ciclación para formar un anillo fenacínico<sup>39</sup> (Esquema 1.8). El resto fenacínico ofrece varias posiciones para la elongación de la cadena, lo que da lugar al fenómeno conocido como entrecruzamiento. Estos nodos actúan como barreras

a la deslocalización de los portadores de carga y en elevada concentración pueden ocasionar una disminución en la conductividad del material.



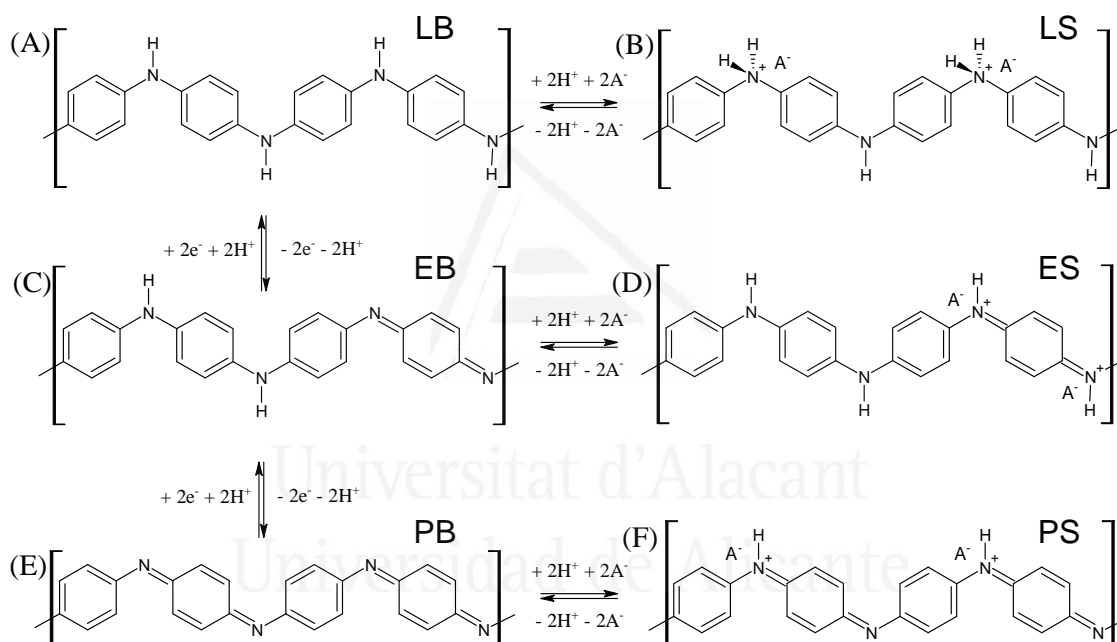
**Esquema 1.8.** Ilustración de la reacción de ciclación de monómeros orto- sustituidos para dar lugar a anillos tipo fenacina. Las flechas señalan las posibles posiciones para la adición de nuevos monómeros.

El mecanismo (ii) es especialmente relevante cuando la concentración de monómeros oxidados es pequeña. Esta situación puede darse en la síntesis química cuando se usa una proporción sub-estequiométrica del agente oxidante. También es habitual alcanzar este extremo en la polimerización electroquímica cuando el depósito polimérico alcanza grosores significativos. En dichas condiciones la caída óhmica reduce drásticamente la magnitud del potencial en la interfase polímero-disolución, lo que impide la oxidación de la anilina para formar el radical. No obstante, hay que tener en cuenta que en función de la acidez del medio de reacción el grupo amino puede encontrarse protonado, perdiendo su carácter nucleófilo.

#### 1.2.4. Estados de oxidación/protonación de la PANI

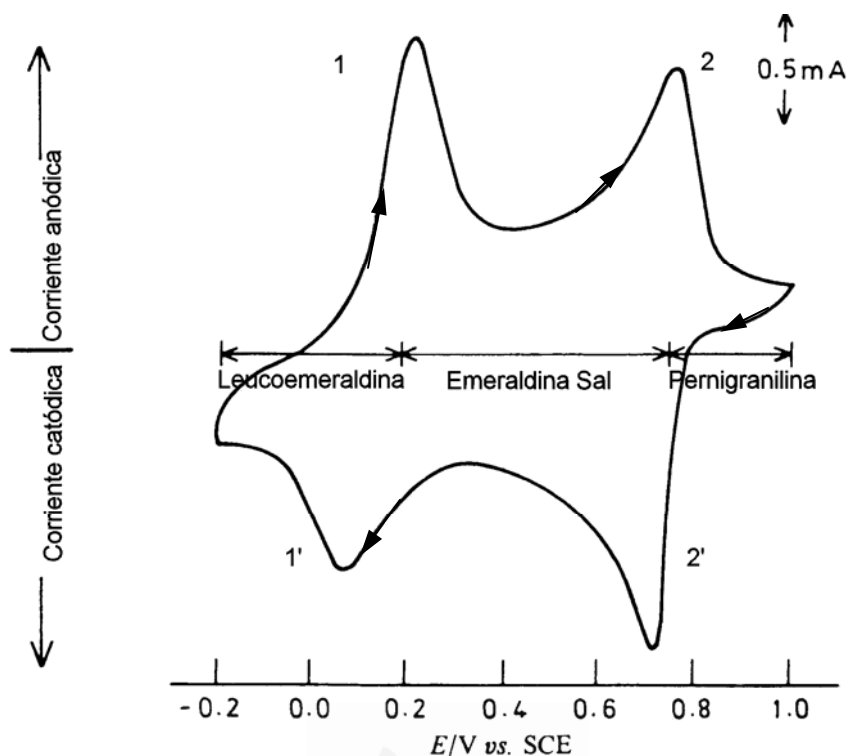
Antes de abordar el fenómeno de dopado en la PANI es conveniente realizar una descripción de las estructuras más significativas del polímero. El estudio de la PANI se simplifica eligiendo una unidad estructural adecuada. El uso de un segmento de 4 unidades de unión cabeza-cola ha demostrado ser de gran utilidad en la modelización del comportamiento electroquímico del material. Esta estructura tetramérica permite representar tres estados de oxidación distintos. La denominación de estos estados se toma de los nombres propuestos por Green<sup>12</sup>, que están inspirados en los cambios cromáticos que experimenta el polímero. La forma totalmente reducida se denomina leucoemeraldina (*L*, incolora) y está formada exclusivamente por fragmentos de tipo

aril-amina. La forma parcialmente oxidada se denomina emeraldina (*E*, verde-azul) y está compuesta por fragmentos alternantes de aril-amina y quinona-imina, cada segmento de 4 unidades contiene un anillo en forma quinoide. La forma totalmente oxidada se denomina pernigranilina (*P*, azul marino-negro) y está compuesta únicamente por fragmentos de tipo quinona-imina. La presencia de los grupos nitrogenados confiere a todas las estructuras un cierto carácter básico. Para especificar que la estructura se encuentra en su estado desprotonado, al nombre de cada estructura se le añade el término "base". A continuación se representan las 3 estructuras en el estado base y su correspondiente forma di-protonada, a las que por contraposición se aplica el término "sal".



**Esquema 1.9.** Estructuras ideales de la PANI usando como unidad estructural el segmento de 4 unidades: (A) Leucoemeraldina Base, *LB*; (B) Leucoemeraldina Sal, *LS* ( $2H^+/4u.$ ); (C) Emeraldina Base, *EB*; (D) Emeraldina Sal, *ES* ( $2H^+/4u.$ ); (E) Pernigranilina Base, *PB*; (F) Pernigranilina Sal, *PS* ( $2H^+/4u.$ ).

El voltagrama típico de PANI en medio ácido muestra dos procesos redox (Esquema 1.10), a los que denominaremos 1 y 2 en el sentido de barrido anódico (de menor a mayor potencial) y 1' y 2' en el barrido catódico (de mayor a menor potencial). El proceso 1/1' corresponde a la interconversión entre las formas leucoemeraldina y emeraldina, mientras que el par 2/2' es el correspondiente a la interconversión emeraldina-pernigranilina.



**Esquema 1.10.** Voltagrama cíclico típico de la PANI en HCl 1 M, registrado a  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Estudios de la dependencia de la posición de los picos con el pH revelan que las formas leucoemeraldina y pernigranilina se hallan desprotonadas en medios de pH 0-1<sup>17</sup>, por lo que sus grupos nitrogenados son extremadamente ácidos. Dichos estudios revelan así mismo que la emeraldina sí se encuentra protonada en electrolitos fuertemente ácidos, perdiendo esta condición a pH 4. La forma emeraldina es la que posee una configuración electrónica idónea para albergar portadores de carga. De hecho estudios de EPR in situ demuestran que el pico 1 del voltagrama corresponde a una rápida introducción de espines desapareados en el polímero, que son asignados a la formación de polarones<sup>40</sup>. El máximo de conductividad del material se da en la región entre picos y no coincide con el máximo de la señal de EPR, sugiriendo que los polarones libres formados inicialmente pasan a dar algún tipo de portador carente de espín neto<sup>41</sup>. No obstante, hay que puntualizar que esta situación sólo se da mientras la emeraldina sal es estable. Los polarones y otros posibles portadores no son estables en la forma emeraldina base como se discutirá a continuación en el apartado del dopado. De hecho la diferencia en la conductividad entre la emeraldina base y su forma protonada es de aproximadamente 10 órdenes de magnitud ( $10^{-10}$  a  $1 \text{ S/cm}$ )<sup>16</sup>. Por tanto, cabe concluir que de los 6 estados presentados en el Esquema 1.9 tan sólo la emeraldina sal es conductora.

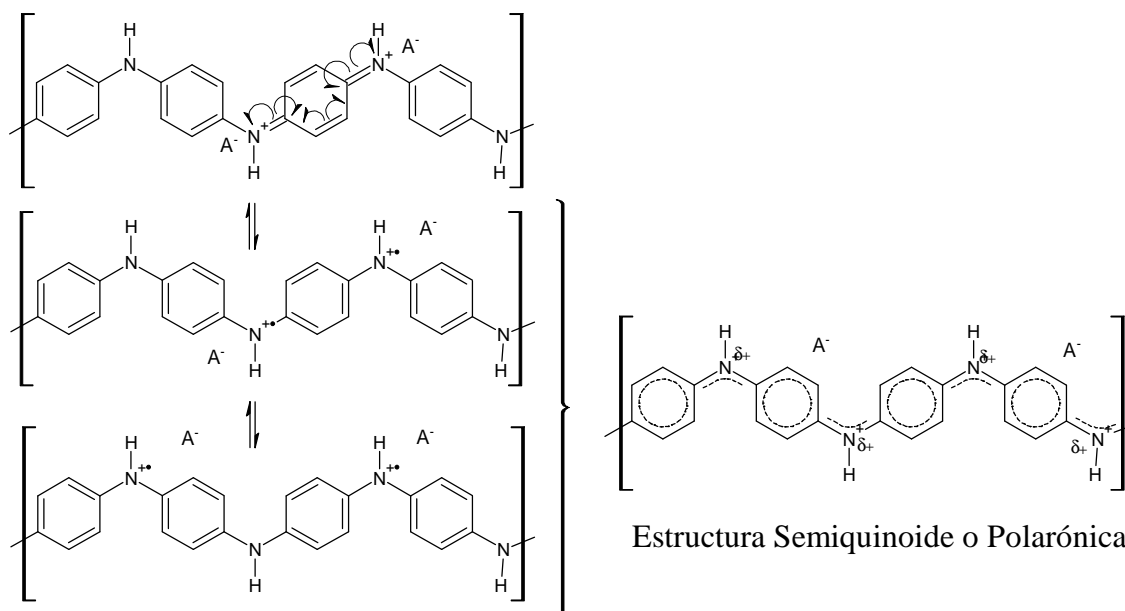
### 1.3. Dopado de la PANI

#### *1.3.1. Portadores de carga*

Las posibles aplicaciones de los polímeros conductores están en gran medida ligadas al fenómeno de dopado/desdopado. Alcanzar un conocimiento sólido del material pasa en gran medida por identificar los distintos portadores de carga que participan y las condiciones en que son estables, así como establecer los mecanismos mediante los que estos contribuyen a la conductividad del material.

La PANI es un polímero conductor que, a semejanza de la mayor parte de los poli-aromáticos, únicamente admite el dopado tipo *p*, es decir, sólo puede albergar portadores de carga resultantes de la oxidación. Sin embargo, su peculiar estructura con la presencia de un heteroátomo en la línea de conjugación hace que las cargas positivas introducidas puedan ser neutralizadas por desprotonación del grupo amino conduciendo automáticamente al desdopado del material. El pKa de los grupos amino en las estructuras parcialmente oxidadas es, por tanto, un parámetro crítico que delimita en qué condiciones de pH puede el polímero conducir la corriente.

Como se deduce de los resultados de EPR anteriormente descritos, la estructura emeraldina sal alberga inicialmente polarones, que seguidamente desaparecen para dar alguna otra ordenación de cargas que también puede conducir la corriente pero que carece de espín neto. El Esquema 1.11 describe el mecanismo que da lugar a la formación de los polarones. Se trata de una redistribución de las cargas en la unidad de quinona-imina protonada, que da lugar a la recuperación de la aromaticidad de forma simultánea a la aparición de dos cationes radicales (polarones) situados en los nitrógenos adyacentes. Estos cationes radicales se encuentran estabilizados por deslocalización a lo largo de varios anillos.



**Esquema 1.11.** Ilustración del mecanismo de formación de polarones a partir de unidades quinona-imina protonadas y su deslocalización en la estructura para dar lugar a la estructura polarónica.

A medida que la oxidación avanza, estos defectos o portadores se acumulan en la estructura hasta un máximo teórico de 2 polarones por cada segmento de 4 unidades. En estas condiciones los polarones forman una estructura totalmente conjugada conocida como estructura polarónica o semi-quinoid<sup>17</sup>. Algunos estudios atribuyen a esta organización la reducción observada en la señal EPR<sup>41</sup>. Estudios espectroscópicos encuentran evidencias de la formación de bipolarones como alternativa a la estructura polarónica<sup>42</sup>, aunque son minoritarios y no existe acuerdo al respecto de la generalización de esta afirmación. En general se acepta que la estructura polarónica es la responsable de las buenas propiedades conductoras de la PANI en la forma emeraldina sal.

### 1.3.2. Estabilidad de la Emeraldina Sal y Auto-dopado

El principal problema de la PANI reside en que los grupos nitrogenados son notablemente ácidos, con un pKa estimado que oscila entre 3 y 4 para la forma emeraldina<sup>16</sup>. Cuando se desprotona el nitrógeno el portador de carga se pierde, dando lugar a una estructura neutra en que los anillos quinoides quedan aislados, dispersos entre segmentos bencenoides.

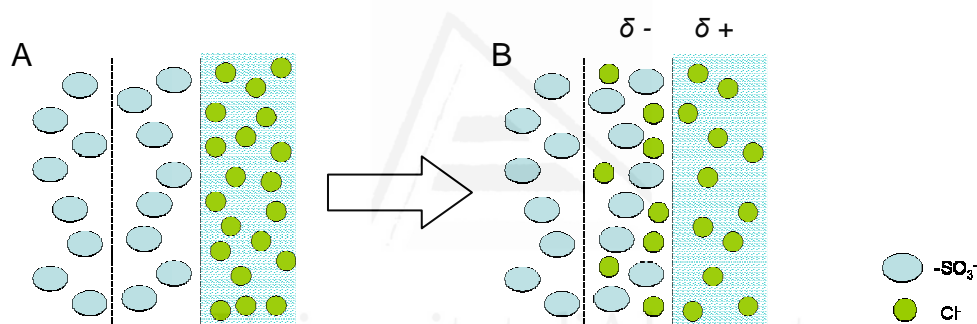


Numerosos estudios han abordado la introducción de nuevas entidades químicas en la película polimérica para modular la acidez de los grupos nitrogenados. La introducción de grupos ácidos ligados a la estructura de la PANI ha demostrado ser una estrategia muy efectiva<sup>43</sup>. Su influencia sobre la estabilidad de la emeraldina sal es muy notable y se extiende con frecuencia a valores de pH superiores a 7<sup>43</sup>. Los requisitos que deben cumplir estos aniones son fundamentalmente dos: tener un pKa por debajo de 4 y dar lugar a una entidad con carga negativa neta por desprotonación, por lo que también reciben el nombre de grupos ionogénicos. Se habla entonces de PANI auto-dopada, haciendo referencia a que incorpora en su estructura los aniones necesarios para compensar las cargas positivas introducidas durante el dopado. Esta terminología, aunque ampliamente aceptada, es algo ambigua ya que aparentemente hace referencia al anión como entidad dopante, cuando en realidad es un mero acompañante de los verdaderos portadores de carga en la estructura polimérica.

Es conveniente aclarar que en adelante se usará el término auto-dopado para hacer referencia a la especial estabilidad de las estructuras protonadas en electrolitos donde comúnmente la PANI se encontraría desprotonada. Esta es la clave para entender el uso que de este término se hace en el campo de los polímeros conductores. En muchos casos se verá que el auto-dopado, entendido como un aumento del pKa de los grupos nitrogenados, es independiente de si el polímero incorpora o no aniones de la disolución durante sus procesos redox. El auto-dopado no es el resultado de un efecto electrónico, de hecho, los oxácidos (sulfónico, carboxílico, borónico, etc.) comúnmente empleados son grupos que retiran densidad electrónica del anillo, contribuyendo a aumentar la acidez del grupo amino. Por ello resulta más prudente definir el auto-dopado como un aumento del pKa "aparente" de los grupos nitrogenados. Además, se ha comprobado que el efecto persiste aun cuando el grupo ácido no se halla unido a la estructura del polímero, basta con que quede inmovilizado en la matriz polimérica<sup>44</sup>. La mayoría de los autores apuntan a la aparición del "efecto Donnan" y a la formación de sales internas para justificar la estabilización de la estructura protonada en equilibrio con medios neutros y ligeramente alcalinos. No obstante, no existe un consenso definitivo en cuanto al mecanismo exacto.

El comúnmente denominado efecto Donnan es la respuesta del polímero a la aparición del potencial de membrana Gibbs-Donnan y viene motivado por la tendencia de

conservación del potencial químico a ambos lados de una membrana. En este caso se trata de una membrana imaginaria y de espesor indefinido que estaría situada en la interfase de las estructuras poliméricas con la disolución. Asumiendo que las cargas fijas en el polímero son negativas, como es el caso, la conservación del potencial químico fuerza la inserción de aniones externos en la membrana. Sin embargo, este flujo neto de cargas negativas origina una densidad de carga negativa en la parte interior de la membrana y otra positiva de igual magnitud en la capa de disolución exterior anexa a la membrana. Esta situación, tal como se representa en el Esquema 1.12, genera un potencial eléctrico que detiene el flujo de aniones en una situación intermedia en la que el equilibrio químico aún no ha sido recuperado. En este esquema se han obviado por simplicidad los cationes, no obstante, cabe imaginar que estos se desplazan de forma coordinada con los aniones de manera que la electroneutralidad local no se ve alterada.



**Esquema 1.12.** Ilustración de la evolución de la interfase de una membrana con aniones fijos (anión sulfonato,  $-\text{SO}_3^-$ ) con una disolución que contiene un anión móvil (anión cloruro,  $\text{Cl}^-$ ), desde la situación inicial (A) al estado de equilibrio de Donnan (B). Las líneas discontinuas delimitan la región más externa de la membrana, donde alcanza a penetrar el anión móvil.

En el equilibrio de Donnan, ni el equilibrio químico ni el eléctrico resultan satisfechos, pero ambos se contrarrestan para dar una situación estable. En estas condiciones las concentraciones de los distintos iones en el seno del polímero puede diferir notablemente de las del exterior. El signo del potencial eléctrico establecido en la interfase se opone a la liberación de iones positivos, lo que permite al polímero mantener un valor de pH interno inferior al del electrolito. Esto explicaría el aumento de la estabilidad de la forma emeraldina sal. La relación de concentraciones entre el interior ( $c_i^m$ ) y el exterior ( $c_i^b$ ), o coeficiente de partición, es una medida de la magnitud

del efecto Donnan. Para una membrana con cargas fijas negativas, el coeficiente de reparto de los iones positivos presenta la siguiente dependencia:

- Aumenta con la concentración de aniones fijos en la membrana.
- Disminuye con la concentración del electrolito.

Cuanto mayor es el coeficiente de reparto para los cationes, menor es la tendencia del polímero a intercambiar sus protones internos.

#### 1.4. Introducción al trabajo de investigación del presente Capítulo

El auto-dopado es la clave para convertir la PANI en un polímero conductor realmente versátil. El presente capítulo está orientado a realizar un retrato lo más preciso posible del fenómeno de auto-dopado en polianilinas con grupos ácidos unidos covalentemente, con el objetivo de mejorar el conocimiento sobre estos materiales. La variante elegida es la que contiene ácido sulfónico en unión directa al anillo como grupo ionogénico y que es conocida habitualmente como polianilina sulfonada, SPAN. Para ello se estudia en detalle tanto el intercambio iónico en distintos electrolitos como la aparición/desaparición de las especies portadoras de carga.

La SPAN fue el primero de los derivados de PANI en que se constató el efecto de auto-dopado<sup>45</sup> y uno de los que ha concitado mayor interés debido a su sencilla preparación y magníficas prestaciones. Consiste en un esqueleto de PANI en que una fracción de los anillos soporta un grupo ácido sulfónico unido directamente. Epstein y col. demostraron que el pKa aparente de la emeraldina sal puede extenderse hasta valores de pH alcalino, alcanzando elevados grados de sulfonación en el polímero<sup>46</sup>. Simultáneamente, la presencia de aniones ligados a la estructura favorece la solubilización del material, especialmente en medio acuoso alcalino<sup>46</sup>. Aunque existen alternativas, la unión covalente presenta la ventaja de una mayor estabilidad frente a estrategias de oclusión física de aniones voluminosos o inmovilización basada en interacciones débiles de tipo electrostático o van der Waals.

Es conveniente comenzar a centrar el tema con un pequeño repaso de las distintas técnicas de obtención de los derivados sulfonados, ya que la preparación condiciona en

gran medida las propiedades del material. Es erróneo pensar que el comportamiento del polímero viene determinado exclusivamente por la química de su unidad de repetición, de hecho, las características que el polímero adquiere durante el proceso de síntesis, tales como la longitud de las cadenas, la longitud de los segmentos lineales, densidad y tipo de defectos, el grado de empaquetamiento de las cadenas y la aparición o no de dominios cristalinos, son igualmente importantes.

Para la obtención de la SPAN se encuentran en la literatura fundamentalmente dos alternativas: la modificación de la PANI sintetizada previamente y la polimerización a partir del monómero sulfonado, el ácido aminobenzenosulfónico (ABSA).

#### *1.4.1. Post-modificación de PANI*

La modificación post-sintética puede llevarse a cabo mediante sustitución electrofílica<sup>45</sup> o mediante adición nucleofílica<sup>47</sup>. En estas condiciones el polímero resultante conservará una cierta memoria de las características del polímero inicial que puede ser ventajosa para su posterior estudio y aplicación. Cabe señalar no obstante, que el método de sustitución electrofílica puede producir segmentación por hidrólisis, llegando a modificar significativamente la distribución de longitudes de las cadenas con una disminución significativa del peso molecular. Además, tienen una importante limitación en cuanto al control del grado de sulfonación ( $F_{ABSA}$ , proporción de anillos que soportan un grupo ácido en el polímero resultante) obtenido, lo que supone un serio inconveniente ya que se trata de un factor que determinará en gran medida las propiedades del derivado auto-dopado.

La principal alternativa a la post-modificación es el empleo del monómero ABSA como bloque de construcción del nuevo polímero. En condiciones de homopolimerización (oxidación química o electro-asistida del monómero en medio ácido), las etapas de formación de radicales y acoplamiento de los mismos conduce a la formación de oligómeros de cadena corta altamente solubles que no evolucionan hacia la obtención de un producto polimérico<sup>48</sup>. Añadir anilina a la mezcla de reacción, conduce a la formación de oligómeros menos solubles al disminuir la densidad de grupos ácidos en las cadenas oligoméricas en crecimiento. En estas condiciones sí es posible obtener

cantidades significativas de producto polimérico. Hablamos en este caso de un proceso de copolimerización, ya que se parte de dos monómeros distintos.

#### 1.4.2. Copolimerización

La copolimerización permite ejercer control sobre el grado de incorporación del monómero sulfonado en el polímero mediante modificación de la relación de los monómeros en la mezcla de síntesis<sup>49,50</sup>. Hay que señalar, no obstante, que la incorporación de uno y otro comonómero al producto polimérico viene determinada en gran medida por la reactividad de cada monómero. Por ello, no es posible afirmar que la composición nominal coincida con la que presenta el producto polimérico. Las desviaciones pueden ser notables como se explicará a continuación.

El modelo más sencillo para comprender los mecanismos que rigen la copolimerización es el conocido como modelo terminal o Markov de primer orden<sup>51</sup>. Este modelo parte de un supuesto sencillo: cualquier cadena oligomérica en crecimiento tiene una afinidad determinada para la incorporación de cada uno de los comonómeros, que depende exclusivamente de la naturaleza del monómero que se encuentra en el extremo reactivo de la cadena. Podemos distinguir en términos generales 4 situaciones distintas:

i) si el comonómero terminal A (ct-A) tiene la misma tendencia a reaccionar con uno igual, A, que con otro distinto, B, y lo mismo es válido para el comonómero terminal B (ct-B), la incorporación de los monómeros será aleatoria y la composición del producto igual a la de la mezcla de partida:

... A A B A A A B B ...

ii) si ct-A tuviera preferencia por incorporar B y viceversa para ct-B, el producto sería una secuencia alternante perfecta de ambos comonómeros y en este caso la composición del polímero sería siempre 50:50.

... A B A B A B A B ...

iii) si por el contrario, ct-A tiene mayor preferencia por incorporar el comonomero A y ct-B por incorporar B, nos encontramos ante las condiciones que conducen a la formación de copolímeros de bloque.

... A A A A B B B B ...

iv) por último podemos considerar el caso en que tanto ct-A como ct-B tengan mayor tendencia a incorporar un mismo comonomero, por ejemplo, A. En este caso, el producto de la polimerización estará enriquecido en el monómero A respecto a la composición de la mezcla de partida. La distribución de ambos comonomeros será aleatoria, con tendencia a la formación de bloques de A. La longitud de los segmentos poli-A dependerá de la reactividad de A respecto a B, así como de la proporción de B en la mezcla inicial.

... A A B A A A A A ...

Al igual que la homopolimerización de la anilina, la copolimerización requiere de un agente oxidante que permita alcanzar la concentración crítica de cationes radicales para la iniciación del proceso, así como para re-oxidar los oligómeros y mantener su propagación.

En el presente estudio se elige la copolimerización como vía de obtención de SPAN, debido a que permite un mayor control del grado de sulfonación introducido en el polímero. Para ello se emplean los dos principales métodos: el uso de un agente oxidante químico (copolimerización química), así como el uso de la oxidación asistida por potencial o electro-asistida, empleando como sustrato un electrodo inerte en una célula de tres electrodos (copolimerización electroquímica). Es el propósito de este trabajo establecer correlaciones entre los productos obtenidos por ambos métodos, ya que la literatura especializada carece de estudios comparativos.

El capítulo se dividirá en dos grandes partes:

1. En la primera se presentan los resultados de la síntesis electroquímica de copolímeros de SPAN, donde el objetivo es comprender el polímero a nivel microscópico y obtener

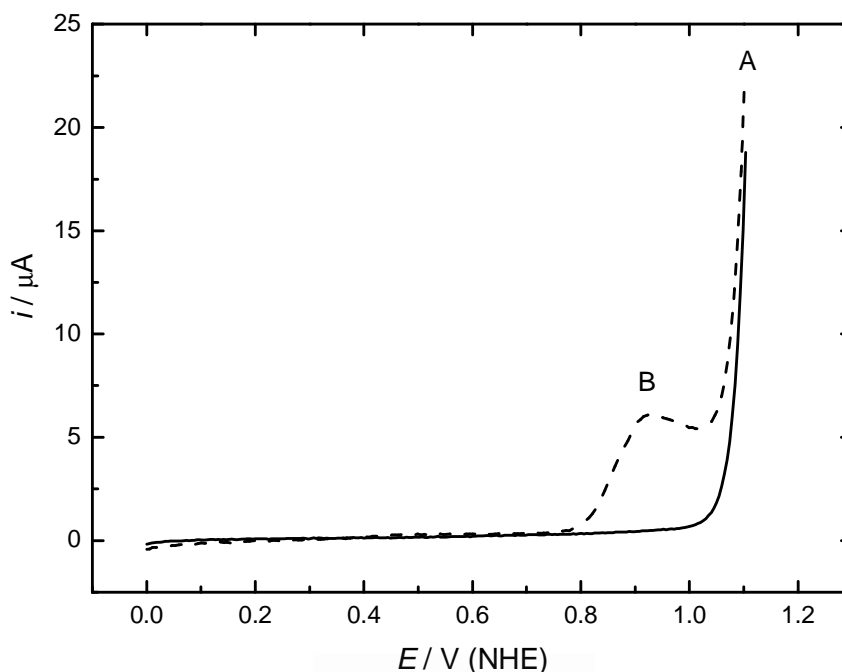
información referente a la naturaleza del auto-dopado. La caracterización comprende estudios voltamétricos para establecer la dependencia con el pH y la fuerza iónica. El empleo de técnicas espectroscópicas acopladas a una célula electroquímica, tales como espectroscopía infrarroja (reflexión externa) y ultravioleta-visible-infrarrojo cercano tiene como principal objetivo comprender la naturaleza de los cambios estructurales y electrónicos que tienen lugar en el polímero y relacionarlos con la literatura precedente. Algunos datos procedentes de microscopía y EPR *in situ* complementan el estudio.

2. En la segunda parte se emplea la síntesis química con el objeto de estudiar con más detenimiento la influencia de la relación monomérica inicial sobre la composición del polímero sulfonado. Asimismo, se estudia la dependencia de algunas propiedades a escala macroscópica tales como la solubilidad y la conductividad con el grado de dopado.

## **2. SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA Y ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE AUTO-DOPADO**

En esta parte del estudio la preparación de películas de SPAN soportadas sobre electrodos se realiza mediante copolimerización a temperatura ambiente, a partir de disoluciones ácidas (1M HCl o 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) usando una concentración fija de anilina y manteniendo como única variable la concentración de 2ABSA. A priori la elección del isómero *orto*- o *meta*- sustituido es indistinta, pues los estudios de síntesis con uno y otro monómero conducen a polímeros de idénticas características.

En todos los casos se empleó un programa de potencial cíclico a una velocidad de barrido de 50 mV/s, usando como límite anódico un potencial aproximado de 1.1 V frente al electrodo normal de hidrógeno (NHE). En la región superior del barrido, aproximadamente en torno a los 0.8 V es donde comienza a producirse la oxidación del monómero sustituido (Figura 1.1, pico B), mientras que la formación de radicales de anilina se produce a partir de 1 V (Figura 1.1, pico A). Ambos monómeros son oxidados en un rango de potencial estrecho (~200 mV), por lo que la polimerización se produce en presencia de especies radicalarias de ambos comonómeros.



**Figura 1.1.** Primer barrido anódico registrado en disoluciones: 0.025 M Anilina ( — ) y 0.025 M Anilina + 0.075 M 2ABSA ( — — ) en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $v=50$  mV/s.

El crecimiento del polímero sobre el electrodo presenta oscilaciones importantes de una repetición a otra, debidas en gran medida a la presencia de pequeños defectos en la superficie del electrodo. Estos defectos pueden actuar como sitios de nucleación, acelerando así las etapas iniciales. Cuando esto ocurre el número de ciclos necesarios para obtener una determinada cantidad de polímero se reduce. Para la obtención de recubrimientos de espesor comparable entre repeticiones se empleó como parámetro de referencia el valor del máximo de intensidad de corriente en el primer pico de oxidación del polímero.

### 2.1. Estudio voltamétrico de la dependencia con el pH

En una primera serie se sintetizó una gama de polianilinas sulfonadas que denominaremos PANI-co-2ABSA<sub>x</sub>, donde  $x$  indica la relación de monómeros 2ABSA/Ani. Como electrodo soporte se emplea un disco de carbón vítreo de 0.3 cm de diámetro previamente pulido. Cada uno de los copolímeros sulfonados de esta serie se ha caracterizado mediante voltametría cíclica en electrolitos de pH creciente (1.3 a 10)



con una velocidad de barrido de 10 mV/s. A la caracterización en todos estos electrolitos se añade una voltametría previa y final en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M. Dicha caracterización se centra en el primer proceso redox (1/1') del polímero usando como límite anódico 0.7 V NHE, para así evitar la degradación que tiene lugar en medios altamente ácidos en la región de potenciales del segundo pico. Su papel es el de establecer si ha habido pérdidas significativas por solubilización del polímero durante la secuencia de caracterización.

El estudio con el pH permite establecer el número de protones involucrados en los procesos redox del polímero a través de los cambios en su posición. Estos valores adquieren significado al ser analizados en base a un modelo. El esquema más sencillo que se puede emplear para modelizar la polianilina es el del segmento lineal de cuatro unidades monoméricas, tal como se presentaron en el apartado 1.2.4 de la introducción. Éste permite representar los 3 estados de oxidación característicos de la PANI. Dichos estados serán abreviados en ocasiones de la siguiente manera:

a) Leucoemeraldina =  $B B B B = L$

b) Emeraldina =  $B Q B B = E$

c) Pernigranilina =  $B Q B Q = P$

Donde  $B$  y  $Q$  hacen referencia a anillos bencenoides y quinoides respectivamente. El código de letra única ( $L-E-P$ ) será acompañado eventualmente del apelativo base o sal ( $B$  ó  $S$ ) cuando su estado de protonación sea conocido.

La oxidación del polímero produce eventualmente la salida de protones de la película polimérica. Cuando la extracción de protones acompaña a la de los electrones, se produce desplazamiento del par redox hacia potenciales catódicos (menos positivos), tal como predice la ecuación de Nernst ajustada (Ecuaciones 1.1, 1.2, 1.3):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \Rightarrow E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (Ec. 1.1)$$

$$E = E^0' + \frac{0.059}{2} \log \frac{[BQBB][H^+]^x}{[BBBB]} = E^0' + 0.0295 \log \frac{[ES]}{[L]} - x \cdot 0.0295 pH \quad (Ec. 1.2)$$

$$E = E^0' + \frac{0.059}{2} \log \frac{[BQBBQ][H^+]^y}{[BQBB]} = E^0' + 0.0295 \log \frac{[P]}{[ES]} - y \cdot 0.0295 pH \quad (Ec. 1.3)$$

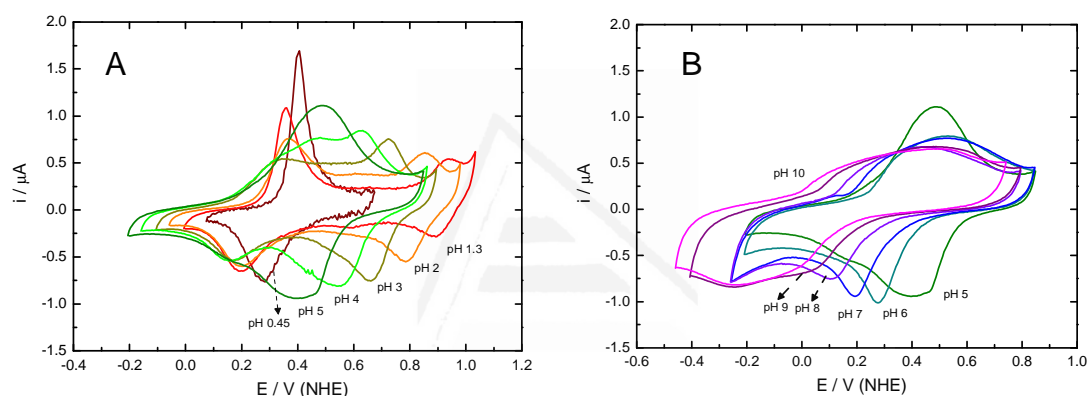
El caso mejor documentado es el de la PANI. En sus estudios iniciales, MacDiarmid y col.<sup>17</sup> señalaron que las formas leucoemeraldina y pernigranilina, o lo que es lo mismo las formas totalmente reducida y totalmente oxidada, son extremadamente ácidas, con valores de pKa estimado entre 0 y 1 e inferior a 0, respectivamente. Por su parte, la forma emeraldina sal tiene un pKa algo superior, en torno a 4 y es por encima de este valor de pH donde el polímero se vuelve aislante. Según esto, los valores característicos en el rango de pH 1-4 serían  $x = 0$  (Ecuación 1.2),  $y = 4$  (Ecuación 1.3). Esto supone que el primer pico permanece inmóvil, mientras el segundo se desplaza hacia potenciales catódicos a razón de -118 mV por unidad de pH.

Podemos resumir los antecedentes descritos en los siguientes puntos:

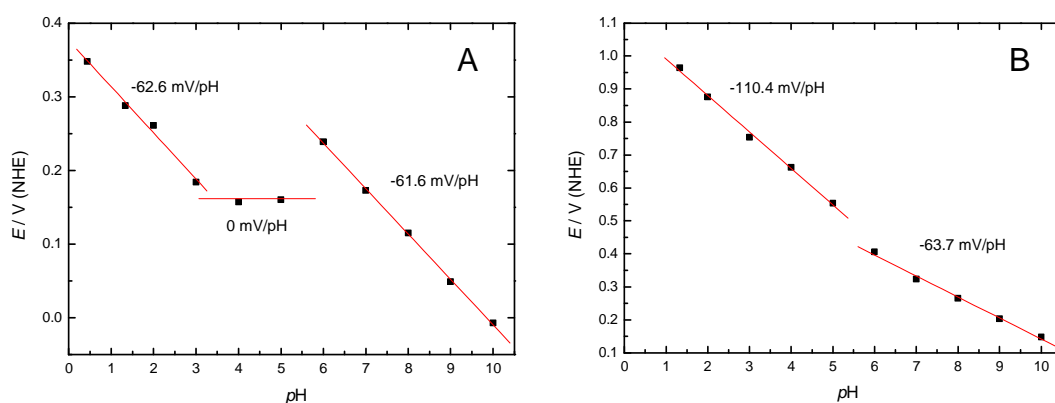
- a) El primer pico no debe depender con el pH en el rango 1 a 4, ya que el número de hidrógenos de la leucoemeraldina base se conserva cuando esta se oxida al estado emeraldina sal.
- b) El segundo proceso redox involucra la liberación de todos los protones de la estructura semioxidada para dar la forma pernigranilina base, con una equivalencia de 2  $H^+$  por 1  $e^-$ , lo que se manifiesta en un desplazamiento del segundo pico hacia potenciales catódicos a razón de 118 mV por unidad de pH.
- c) El polímero dejará de ser conductor en electrolitos de pH superior a 4

La aplicación de un modelo estructural es fundamental para poder extraer información relevante de este estudio. Además, es posible establecer el grado de protonación de cada una de las formas del polímero partiendo de la premisa de que el estado intermedio, la emeraldina sal, tiene invariablemente 2  $H^+$  por cada segmento de 4 unidades.

Antes de comenzar el análisis conviene detenerse un instante en justificar la elección del criterio para determinar la posición de los procesos redox en el voltagrama. La posición del 1<sup>er</sup> proceso redox se tomará en el inicio del 1<sup>er</sup> pico de oxidación (pico 1), mientras que la del 2<sup>o</sup> proceso redox será tomada en el inicio del 1<sup>er</sup> pico del barrido catódico (pico 2'). El inicio del primer pico en cada sentido del barrido es siempre sencillo de estimar, lo que no siempre se cumple para la posición del máximo que en ocasiones resulta difícil de situar por solapamiento de varios procesos redox. No obstante, al analizar los resultados hay que tener presente que no siempre el inicio del pico viene marcado por la especie mayoritaria, sino que puede corresponder a una pequeña cantidad de dominios con una dependencia particular con el pH.



**Figura 1.2.** Voltagramas estabilizados de PANI a 10 mV/s en electrolitos de pH: (A) 0.45 a 5 y (B) 5 a 10.



**Figura 1.3.** Gráfico de evolución  $E_{inicio}$  frente al  $pH$  para PANI. Seguimiento de (A) 1<sup>er</sup> proceso redox ( $L \rightarrow E$ ) y (B) el 2<sup>o</sup> proceso redox ( $E \rightarrow P$ ). Las rectas representan el ajuste de las regiones con pendiente constante.

Aparentemente la PANI del presente estudio infringe los supuestos *a* y *c* (Figura 1.2), cuestiones a las que trataremos de dar explicación seguidamente.

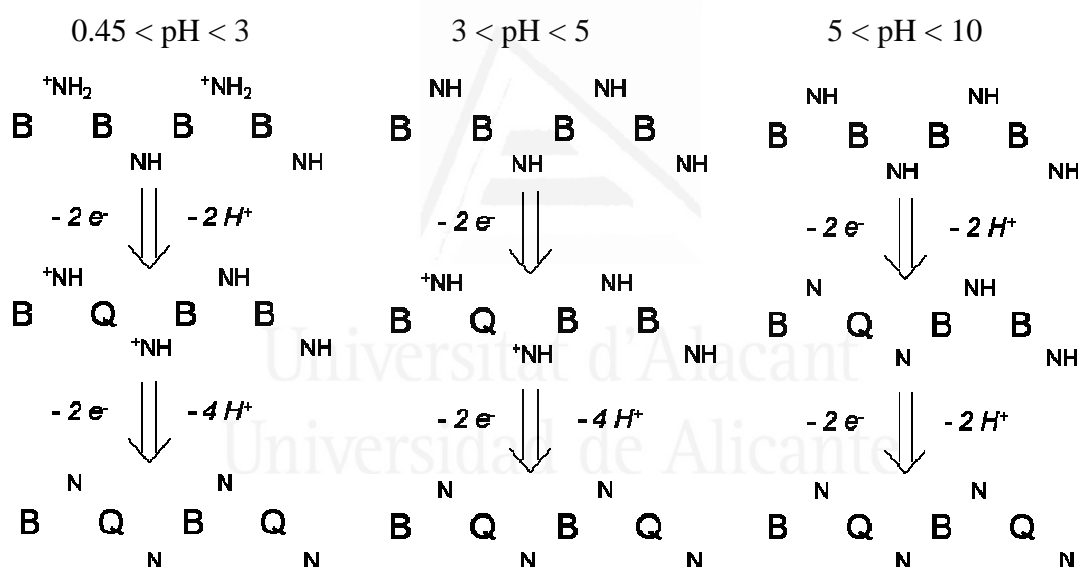
En lo que respecta al primer pico de oxidación, existe una clara dualidad en su comportamiento a valores ácidos. Mientras la posición del máximo se mantiene prácticamente invariable a partir de pH 1.3, el inicio del mismo se desplaza catódicamente a razón de 62.6 mV por unidad de pH en el rango 0.45 a 3 (Figura 1.3. A). Esto es indicativo de la presencia de dominios de leucoemeraldina protonada, que coexisten junto a una mayoría de dominios donde predomina la forma base. La explicación a este fenómeno puede estar relacionada con la presencia de defectos en el polímero, ya que se han hallado evidencias de que una densidad elevada de estos redundaría en un aumento del  $pK_a$ <sup>52</sup>, hipótesis que será discutida más adelante.

La aparente buena electroactividad que muestra la PANI en los electrolitos tamponados superiores a 4, parece contradecir el anunciado aumento en la resistividad del material. Si se analizan en detalle los voltagramas en el rango 4 a 6, es posible encontrar indicios de lo que realmente ocurre (Figura 1.2). En esta región de pH la traza del primer pico, convertido en poco más que un hombro ya a pH 4, desaparece totalmente al llegar a pH 6. Simultáneamente, los procesos de oxidación y reducción sufren un notable ensanchamiento especialmente hacia el final en cada sentido del barrido. La explicación más probable es que la corriente registrada proceda de la transición de estructuras predominantemente bencenoides a estructuras ricas en anillos quinoides, siempre en las respectivas formas base.

Puesto que la película polimérica es realmente delgada, es muy probable que la caída óhmica dentro de la capa de polímero no sea significativa, permitiendo que las capas más externas del depósito experimenten un potencial suficientemente anódico como para ser oxidadas. La creciente irreversibilidad del voltagrama y ensanchamiento de los picos sería un reflejo de la necesidad de alcanzar sobrepotenciales crecientes conforme más distantes de la superficie se encuentran las cadenas a oxidar. El desplazamiento catódico a razón de 61.6 mV/pH a partir de pH 6 puede ser explicado por la mera interconversión entre formas base del polímero.

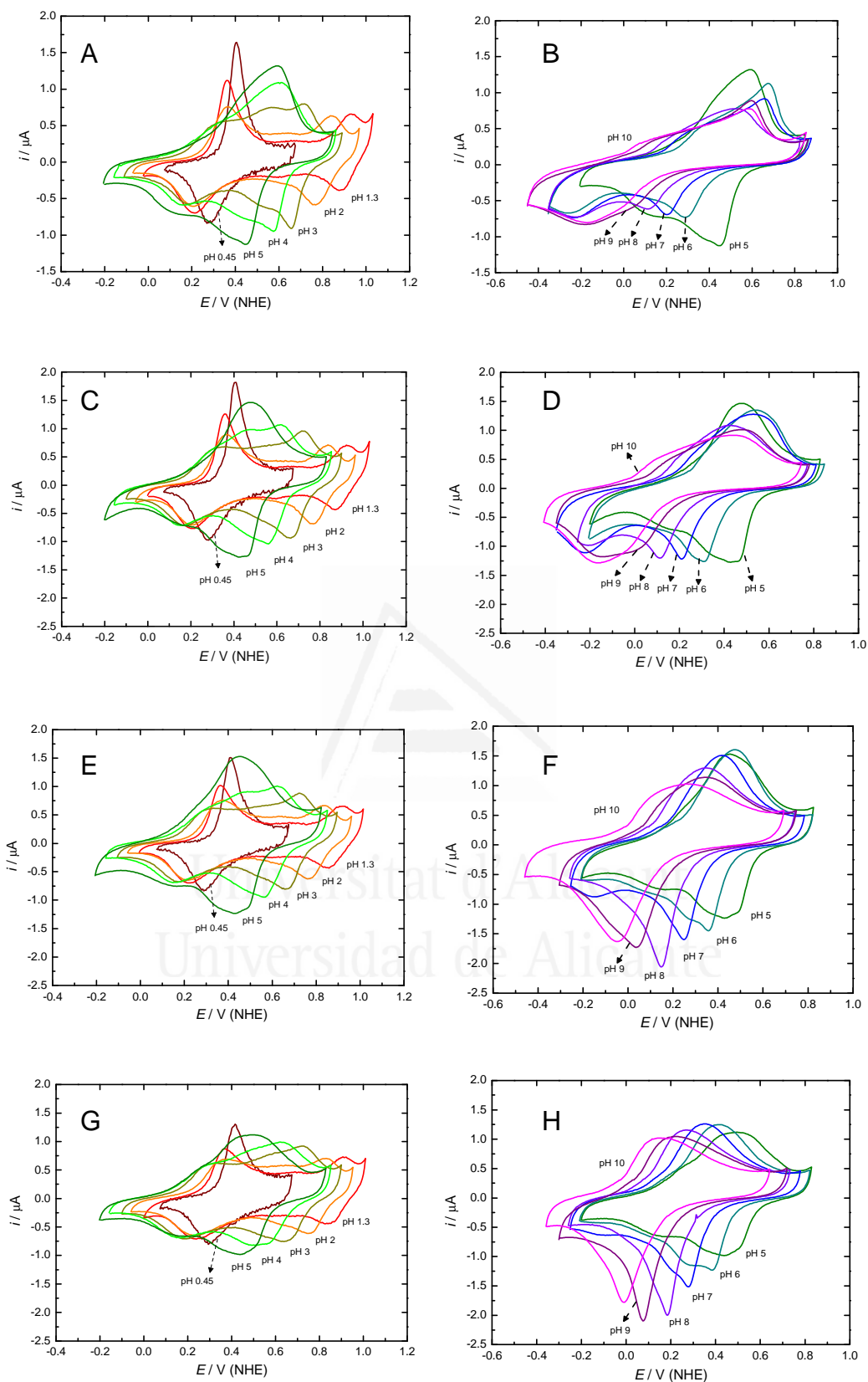
El 2º proceso redox (ES→PB) se desplaza a razón de -110.4 mV/pH hasta pH 5 (Figura 1.3.B), acercándose razonablemente a la predicción del modelo (-118 mV/pH). A partir de pH 6 se observa un único pico de reducción, cuya pendiente de - 63.7 mV/pH coincide con la del par de oxidación, reforzando la hipótesis de desprotonación de la emeraldina.

El Esquema 1.13 propone un modelo para describir la oxidación del polímero basado en los segmentos de 4 unidades como entidad fundamental. Aunque las reacciones se presentan en sentido de oxidación se asume que la reducción transcurre por idéntico mecanismo. La letra *B* hace referencia a la unidad bencenoide, mientras que la letra *Q* representa a las unidades oxidadas que adquieren forma quinoide. En el presente esquema no se tiene en cuenta la identidad de los portadores de carga.



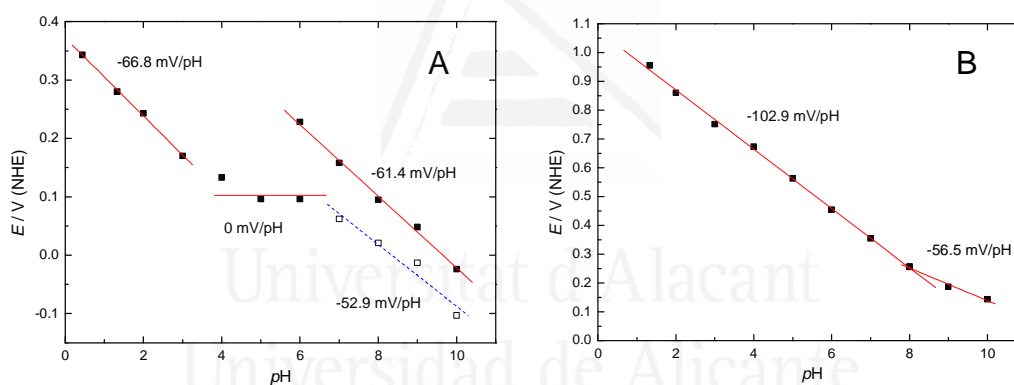
**Esquema 1.13.** Representación de la oxidación de PANI usando el modelo de 4 unidades, adaptado a los diferentes rangos de pH.

Abordando ya la discusión sobre los copolímeros, el polímero menos sulfonado de la serie, PANI-co-2ABSA<sub>0.02</sub>, se comporta esencialmente igual que la PANI salvo en un aspecto, el barrido anódico termina de forma mucho más abrupta (Figura 1.4.A y B). Esto parece indicar que la incorporación de una pequeña proporción de anillos sulfonados implica algún cambio estructural o bien habilita algún mecanismo que facilita la oxidación de las capas más alejadas del electrodo.



**Figura 1.4.** Voltagramas estabilizados a 10 mV/s en electrolitos de diferentes valores de pH para PANI-co-2ABSA<sub>0.02</sub> (A) 0.45 a 5 y (B) 5 a 10; PANI-co-2ABSA<sub>0.05</sub> (C) 0.45 a 5 y (D) 5 a 10; PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> (E) 0.45 a 5 y (F) 5 a 10; y PANI-co-2ABSA<sub>0.2</sub> (G) 0.45 a 5 y (H) 5 a 10.

El mismo comportamiento se observa en PANI-co-2ABSA<sub>0.05</sub> (Figura 1.4.C y D), sin embargo, el siguiente copolímero de la serie resultante de la síntesis con exceso 10:1 de anilina sobre 2ABSA presenta ya cambios sustanciales (Figura 1.4.E y F). Es el primer polímero sulfonado de la serie en que el barrido catódico se hace notablemente más reversible en los electrolitos de pH superior a 5. Además, la relación de desplazamiento del segundo pico, que ocurre a razón de 102.9 mV/pH, en el rango 0.45 a 8 parece indicar un aumento en el pKa de la emeraldina sal, unas 3 unidades por encima de su valor habitual (Figura 1.5.B). Esta interpretación se refuerza con la presencia de la traza del primer pico de oxidación que, aunque débil, es claramente observable hasta pH 8 (Figura 1.4.F). La dependencia de esta traza, o si se prefiere hombro o pre-pico, respecto al pH se asemeja mucho a la que se encuentra en los copolímeros altamente sulfonados, como el PANI-co-2ABSA<sub>0.5</sub> y superiores, como se verá a continuación.

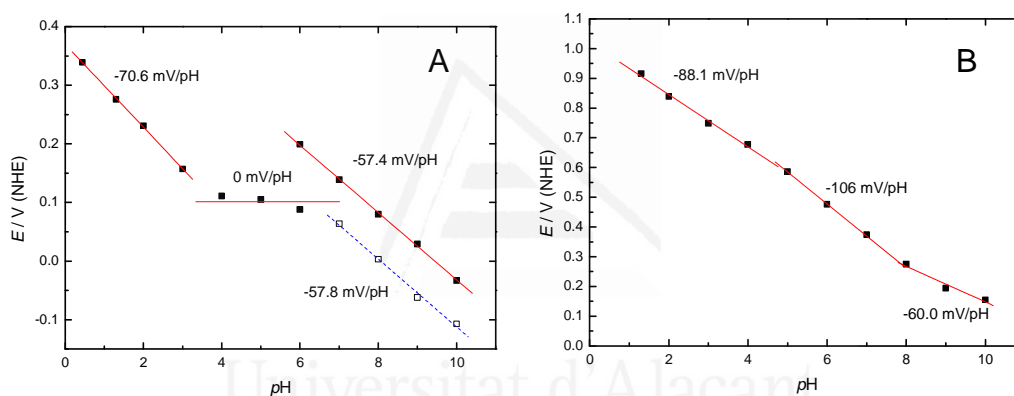


**Figura 1.5.** Gráfico de evolución  $E_{inicio}$  frente al  $pH$  para PANI-co-ABSA<sub>0.1</sub>. Seguimiento de (A) 1<sup>er</sup> proceso redox ( $L \rightarrow E$ ) y (B) el 2<sup>o</sup> proceso redox ( $E \rightarrow P$ ). Las rectas representan el ajuste de las regiones con pendiente constante. Los símbolos abiertos y la línea discontinua corresponden al seguimiento del pre-pico de oxidación.

No obstante, como ya se razonó anteriormente, este método no permite asegurar que las formas del polímero identificadas sean las más abundantes en él. Esto es debido a que los polímeros conjugados son habitualmente heterogéneos, y en su seno pueden coexistir dominios con distintos niveles de oxidación y protonación. Así pues, mientras que el potencial al que se inicia el pico depende exclusivamente de aquellos dominios con una determinada dependencia del pH, el máximo vendrá definido en gran medida por el comportamiento propio de la forma más abundante. Trasladado al caso de la PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub>, el método de análisis indica la presencia de dominios emeraldina

sal y probablemente también leucoemeraldina sal hasta pH 8, pero no su predominancia, lo cual no es óbice para admitir que la aparición de estos nuevos dominios protonados aunque sea en pequeña extensión, tiene una gran influencia en el desarrollo de la oxidación y la reducción del material, dada la notable transformación del voltograma.

El copolímero PANI-co-2ABSA<sub>0.2</sub> presenta un comportamiento similar a su predecesor en la secuencia (Figura 1.4.G y H). La variación más relevante es una ligera desviación de la dependencia con el pH del segundo pico en el rango de pH 2-4, cuyo ritmo de migración disminuye de 102.9 a 88.1 mV/pH (Figura 1.6). Esto sugiere una protonación parcial de la forma pernigranilina lo que implica una reducción del número de protones intercambiados en el segundo proceso redox de la polianilina.

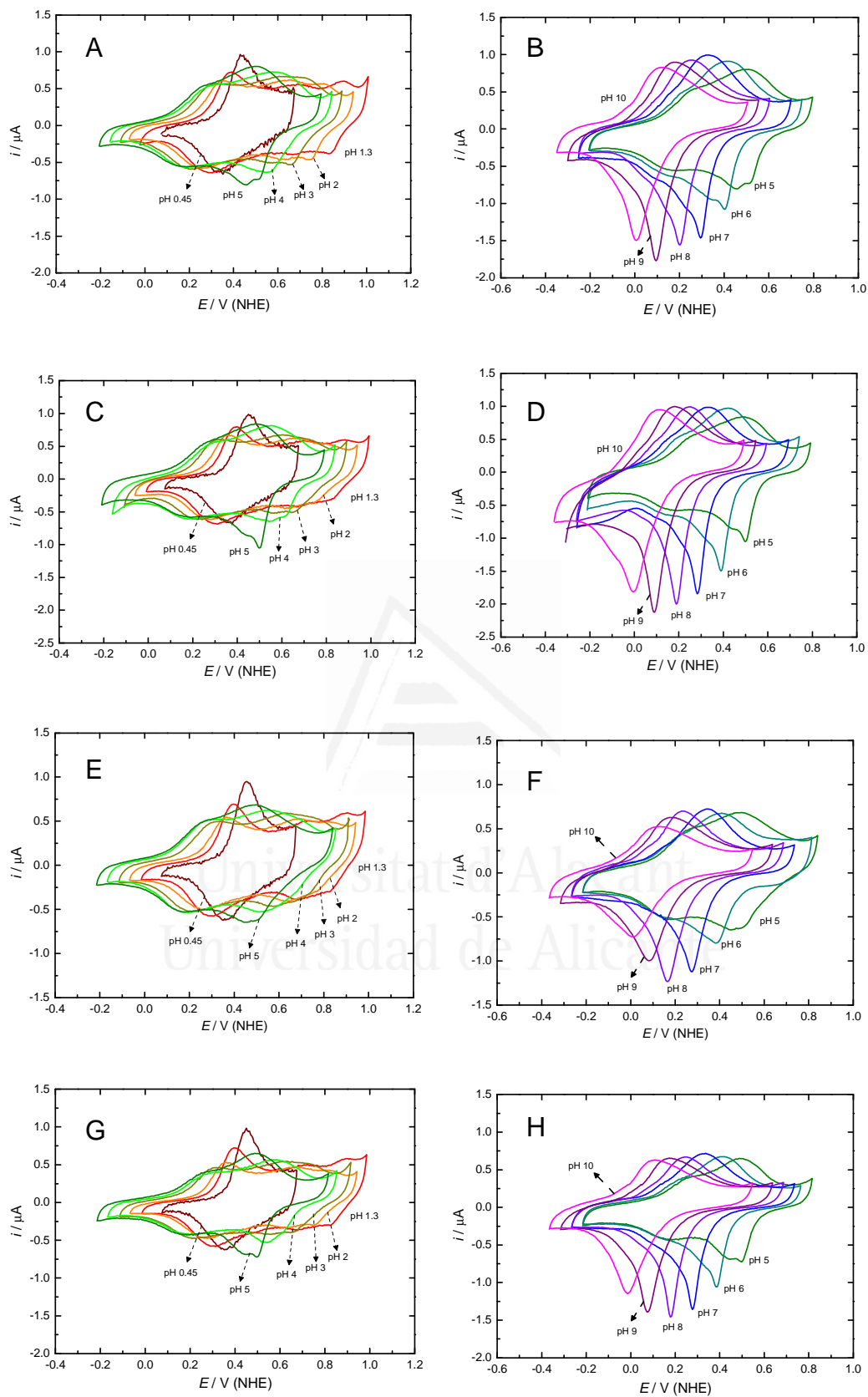


**Figura 1.6.** Gráfico de evolución  $E_{inicio}$  frente al  $pH$  para PANI-co-ABSA<sub>0.2</sub>. Seguimiento de (A) 1<sup>er</sup> proceso redox ( $L \rightarrow E$ ) y (B) el 2º proceso redox ( $E \rightarrow P$ ). Las rectas representan el ajuste de las regiones con pendiente constante. Los símbolos abiertos y la línea discontinua corresponden al seguimiento del pre-pico de oxidación.

Como puede deducirse, la introducción de pequeñas cantidades de anillos sulfonados en el copolímero marcan una tendencia clara de aumento del  $pK_a$  aparente, no sólo de la emeraldina sal, sino también de las formas protonadas de la leucoemeraldina y la pernigranilina.

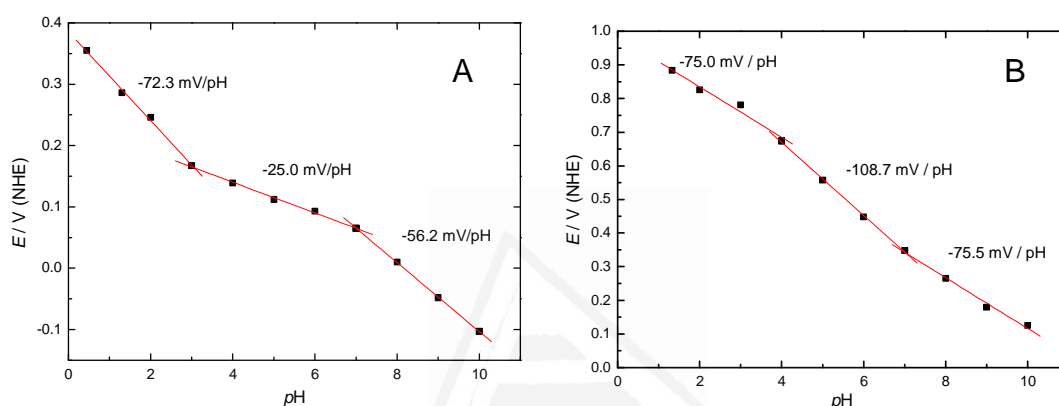
Los copolímeros PANI-co-2ABSA<sub>x</sub>, con  $x \geq 0.5$ , presentan todos el mismo tipo de dependencia con el  $pH$  (Figura 1.7).





**Figura 1.7.** Voltagramas estabilizados a 10 mV/s en los diferentes electrolitos para PANI-co-2ABSA<sub>0.5</sub> (A) 0.45 a 5 y (B) 5 a 10; PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> (C) 0.45 a 5 y (D) 5 a 10; PANI-co-2ABSA<sub>2</sub> (E) 0.45 a 5 y (F) 5 a 10; y PANI-co-2ABSA<sub>3</sub> (G) 0.45 a 5 y (H) 5 a 10.

Podemos concluir que el grado de auto-dopado alcanza su máximo desarrollo, lo que no implica que el grado de sulfonación deba ser necesariamente el mismo en todos los casos. Otro aspecto común de todos estos copolímeros es el gran desarrollo del denominado pico de "defectos", que se aprecia claramente en la región intermedia entre los dos procesos redox característicos de la PANI, centrado aproximadamente en un potencial de 0.68 V NHE y cuyo origen se discutirá más adelante.



**Figura 1.8.** Gráfico de evolución  $E_{inicio}$  frente al  $pH$  para PANI-co-ABSA<sub>0.5</sub>. Seguimiento de (A) 1<sup>er</sup> proceso redox ( $L \rightarrow E$ ) y (B) el 2<sup>o</sup> proceso redox ( $E \rightarrow P$ ). Las rectas representan el ajuste de las regiones con pendiente constante.

En el análisis de la dependencia con el pH de la posición de cada uno de los dos procesos redox en este grupo de copolímeros de alto grado de sulfonación, podemos distinguir tres zonas de pH distintas (Figura 1.8):

a) Interconversión Leucoemeraldina - Emeraldina:

a.1. Región de pH 0.45 a 3:

el par redox se desplaza hacia potenciales catódicos a razón de 72.3 mV/pH, lo que corresponde a la pérdida de 1.22  $H^+$  por cada electrón extraído. En general asumimos que la emeraldina sal conserva 4  $H^+$  por cada segmento de 4 unidades monoméricas y teniendo en cuenta que la oxidación de cada segmento conlleva la pérdida de 2  $e^-$ , se deduce que cada segmento de leucoemeraldina debe liberar 2  $H^+$  en

su oxidación, lo que sólo es posible si se encuentra parcialmente protonada ( $2\text{H}^+/4\text{u}$ ). Deducimos pues que la introducción de grupos sulfonados redunda en un aumento del pKa de la leucoemeraldina.

a.2. Región de pH 3 a pH 7:

la dependencia con el pH se desplaza a  $-25.0 \text{ mV/pH}$ , cuya equivalencia es la movilización de  $0.42 \text{ H}^+$  por cada electrón intercambiado. En números redondos esto corresponde a la pérdida de uno de los protones de la leucoemeraldina sal parcialmente protonada ( $1\text{H}^+/4\text{u}$ ), luego para el primer pKa de la leucoemeraldina podemos dar un valor aproximado de 3.

a.3. Región de pH 7 a pH 10:

en este tramo la posición del primer proceso varía catódicamente a razón de  $56.2 \text{ mV/pH}$ , lo que supone un aumento de los protones puestos en juego a aproximadamente uno por cada electrón. Este nuevo incremento puede interpretarse bien como el resultado de la pérdida de un protón del segmento de la emeraldina sal, o bien como una desprotonación simultánea de las formas leuco- y emeraldina para dar lugar a las correspondientes estructuras base. La primera opción parece más plausible, aunque ninguna puede ser descartada en base a estos datos.

b) Interconversión Emeraldina - Pernigranilina:

b.1. Región de pH 1.3 a 4:

inicialmente la dependencia con el pH ronda los  $75.0 \text{ mV/pH}$ , es decir,  $1.1 \text{ H}^+$  cedido por cada electrón. Dado que el paso de emeraldina sal a pernigranilina supone la pérdida de  $2 \text{ e}^-$  por cada segmento de 4 unidades, estamos asumiendo que se liberan tan sólo 2 de los  $4 \text{ H}^+$  propios de la emeraldina sal y, por tanto, el producto de oxidación se encuentra parcialmente protonado ( $2\text{H}^+/4\text{u}$ ). De la misma forma que ocurría para la leucoemeraldina, el pKa de la forma pernigranilina también se ve aumentado por la incorporación del ácido sulfónico a la estructura del polímero.

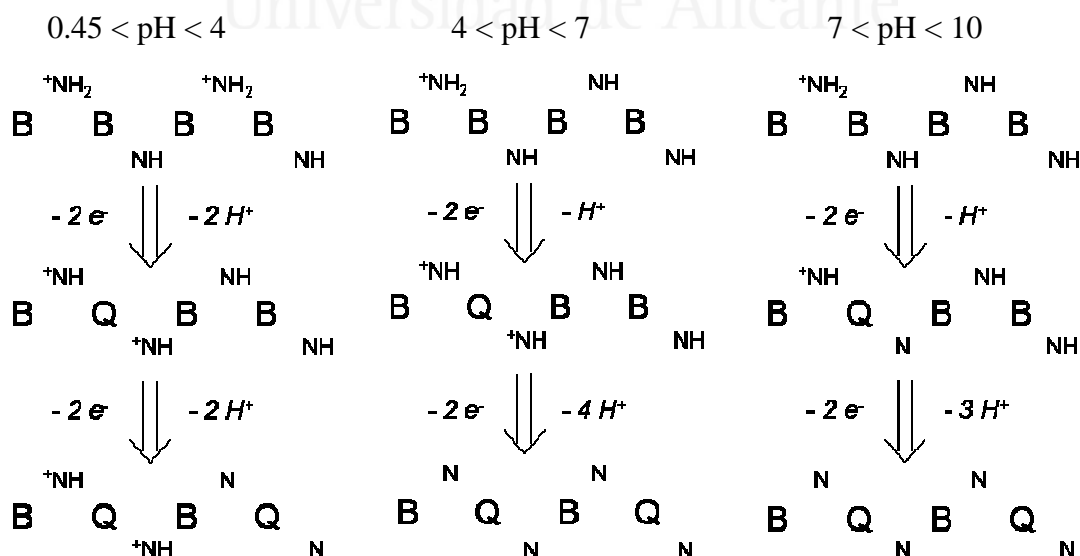
## b.2 Región de pH 4 a 7:

la dependencia del pH aumenta en esta región hasta alcanzar los  $-108.7 \text{ mV/pH}$ , que equivale a  $1.8 \text{ H}^+$  por electrón, muy próximo al valor teórico de  $-118 \text{ mV/pH}$  que indicaría una desprotonación total de la estructura del polímero durante la oxidación de la emeraldina sal. El  $\text{pK}_a$  de la pernigranilina estará en torno a 4.

## b.3. Región de pH 7 a 10:

la dependencia con el pH disminuye en esta zona situándose en los  $75.5 \text{ mV/pH}$  de desplazamiento catódico. Este repentino descenso en  $30 \text{ mV/pH}$  coincide precisamente con un aumento idéntico en la dependencia con el pH observado para el primer pico ( $25.0$  a  $56.2 \text{ mV/pH}$ ). Este aparente cambio concertado no puede ser explicado sino es asumiendo la desprotonación parcial de la forma semioxidada del polímero, que perdería 1 de los 4 hidrógenos ácidos que posee por cada segmento de 4 unidades. Concluimos por tanto que la estructura emeraldina tiene un primer  $\text{pK}_a$  situado en 7, que aparentemente no conlleva el desdopado inmediato de la película polimérica, tal como se deduce de la buena electroactividad observada hasta pH 10.

Las conclusiones del estudio se resumen en el Esquema 1.14:



**Esquema 1.14.** Representación de la oxidación de PANI-co-2ABSA<sub>x</sub> ( $x \geq 0.5$ ) usando el modelo de 4 unidades, adaptado a los diferentes rangos de pH.

La Tabla 1.1 resume la información obtenida del estudio voltamétrico con el pH de copolímeros de distinto grado de sulfonación.

**Tabla 1.1.** Valores de pKa estimados usando el modelo de 4 unidades para todos los polímeros de la serie.

| Relación<br>ABSA/ANI | Nº ciclos <sup>1</sup> | Leucoemeraldina |         | Emeraldina       |                  | Pernigranilina |         |
|----------------------|------------------------|-----------------|---------|------------------|------------------|----------------|---------|
|                      |                        | pKa (1)         | pKa (2) | pKa (1)          | pKa (2)          | pKa (1)        | pKa (2) |
| 0                    | 14                     | <1              | <1      | 5                | 5                | <1             | <1      |
| 0.02                 | 23                     | <1              | <1      | 5                | 5                | <1             | <1      |
| 0.05                 | 23                     | <1              | <1      | 5                | 5                | <1             | <1      |
| 0.1                  | 26                     | 3-4             | 3-4     | 6-8 <sup>2</sup> | 6-8 <sup>2</sup> | <1             | <1      |
| 0.2                  | 22                     | 3-4             | 3-4     | 6-8 <sup>2</sup> | 6-8 <sup>2</sup> | <1             | 4       |
| 0.5                  | 34                     | 3               | >10     | 7                | >10              | <1             | 4       |
| 1                    | 37                     | 3               | >10     | 7                | >10              | <1             | 4       |
| 2                    | 16                     | 3               | >10     | 7                | >10              | <1             | 4       |
| 3                    | 19                     | 3               | >10     | 7                | >10              | <1             | 4       |

<sup>(1)</sup> N° ciclos de oxidación necesarios para alcanzar una corriente de 0.01 mA para el pico 1 (L→E).

<sup>(2)</sup> Rango de desprotonación más probable para los dominios con elevado nivel de auto-dopado.

Aunque no se han realizado estudios para estimar el grado de sulfonación, un análisis de la evolución del número de ciclos de síntesis (Tabla 1.1) puede aportar una idea como la presencia del monómero sulfonado influye en el crecimiento del polímero, con el objetivo de averiguar si las cadenas guardan la proporción de los monómeros en la mezcla de síntesis o si por el contrario tienden a enriquecerse con alguno de los dos monómeros.

El marcado aumento en el número de ciclos resultante de la adición de pequeñas cantidades de ABSA a la mezcla de síntesis, pasando de 14 a 23 ciclos para una relación ABSA/ANI = 0.02, indica claramente que su presencia retarda el crecimiento del polímero. Esto es debido probablemente a la formación de dímeros con una unidad sulfonada, que debido a su buena solubilidad y menor tendencia a la oxidación, por efecto del grupo electro-aceptor, pueden escapar por difusión fácilmente sin seguir reaccionando. No obstante, para explicar mejor el dramático efecto que tiene la adición

de estas cantidades tan pequeñas de ABSA, es necesario admitir que dicha situación debe repetirse también cuando los dímeros y tetrámeros compuestos de unidades de anilina incorporan aleatoriamente una unidad de ABSA. Asumimos pues que los oligómeros de cadena corta cargados negativamente también escapan con facilidad del entorno del electrodo.

Este fenómeno produce un empobrecimiento en la cantidad de radicales en las inmediaciones del electrodo y la consiguiente ralentización del crecimiento, especialmente en las primeras etapas. Sin embargo, como es obvio el entorno se empobrece más en anilina que en ABSA, lo que puede tener un efecto de pre-concentración del monómero sulfonado en las inmediaciones del electrodo. Por otra parte, diversos estudios coinciden en señalar que tanto el monómero de anilina, como el monómero sulfonado en la posición de comonómero terminal de una cadena oligomérica tienen mayor tendencia a la incorporación de una nueva unidad de anilina, lo que conduciría a un enriquecimiento del copolímero en anilina<sup>49</sup>. Esto puede ser resultado del mayor carácter nucleófilo del grupo amino de la anilina, especialmente significativo en la vía de polimerización (ii) descrita en el Esquema 1.7 y del menor impedimento estérico en su acercamiento para reaccionar con el oligómero radicalario en comparación con el monómero sulfonado, aspecto este último que afecta por igual a todos los mecanismos propuestos.

Los efectos arriba descritos son contrapuestos, por lo que resultaría complicado establecer si la proporción de unidades sulfonadas en el polímero final será mayor, menor o similar a su proporción nominal en la mezcla de reacción. Probablemente, los copolímeros tienden a enriquecerse en anilina, pero en menor grado que ocurriría en la síntesis en fase homogénea (o síntesis con agente químico), ya que la solubilización de oligómeros de cadena corta tiende a aumentar la concentración local del monómero sulfonado en el electrodo, compensando así parcialmente su menor reactividad.

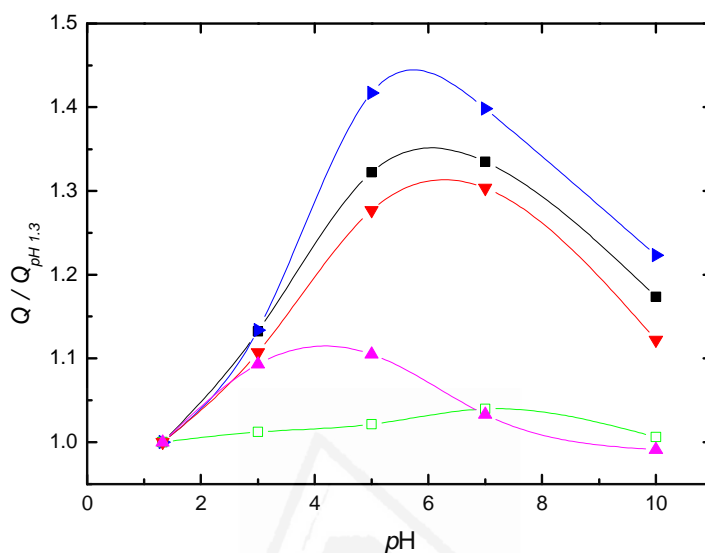
Para finalizar esta parte del estudio conviene realizar una serie de observaciones que indican que los polímeros sintetizados en condiciones habituales de la literatura, como son las empleadas en este estudio, son materiales más complejos de lo que sugieren los modelos estructurales de cuatro unidades empleados. Hasta el momento, se han observado anomalías puntuales, como es el hecho de que el desplazamiento de los picos

con el pH se separe con frecuencia de los valores esperados, que serían 0, 59 y 118 mV/pH, para 0, 1 y 2  $H^+$  por electrón. También se llamó la atención sobre la dependencia extendida hasta pH 4 del primer proceso redox de la PANI, contraria al comportamiento comúnmente aceptado en la literatura.

La carga encerrada bajo los picos de oxidación y reducción aunque difícil de estimar con exactitud, también ofrece una idea de la complejidad de los mecanismos. De acuerdo con el modelo, la carga bajo ambos picos debería coincidir si todo el polímero es oxidado desde leucoemeraldina hasta la forma pernigranilina pasando por el estado emeraldina. Sin embargo, a pH 1.3 el primer pico domina sobre el segundo en todos los casos (Figura 1.2, 1.4, 1.7). La PANI constituye un ejemplo extremo (Figura 1.2.A), ya que en el barrido anódico la integración del 1<sup>er</sup> y 2<sup>o</sup> pico arroja valores muy dispares: 11.7 y 2.0  $\mu C$  respectivamente. No obstante, esta relación varía en el inmediato barrido catódico, donde la integración da 8.0  $\mu C$  para el primero y 4.2  $\mu C$  para el segundo. La relación de cargas  $Q_1/Q_2$  varía de aproximadamente 6 a tan sólo 2 para  $Q_1/Q_2$ , en función del sentido del barrido. A medida que el pH aumenta, dentro del rango de estabilidad de la emeraldina sal, la carga bajo el primer pico de la PANI disminuye, mientras que la del segundo aumenta, acercando el indicador  $Q_1/Q_2$  a valores próximos a la unidad. Esta tendencia se observa igualmente para todos los copolímeros de la gama sulfonada.

Otro punto controvertido es el que respecta a la evolución de la cantidad de polímero electroactivo con el pH. En general se asume que la máxima electroactividad de la PANI se da en los electrolitos donde la emeraldina se halla totalmente protonada, o lo que es lo mismo, donde la conductividad del polímero es máxima. Todos los estudios de PANI coinciden en que el máximo de conductividad se da en el rango pH 0-1, por encima del cual la conductividad disminuye, dejándose notar en la carga de oxidación/reducción observada en el voltograma<sup>17</sup>. Según esta hipótesis en el caso de la PANI la máxima cantidad de polímero electroactivo debería obtenerse en la región de estabilidad de la emeraldina sal ( $pH \leq 4$ ). Sin embargo, un análisis de la carga encerrada bajo la curva anódica indica que la máxima cantidad de polímero electroactivo, atendiendo exclusivamente al número de electrones "extraídos" del material, ocurre entre 5 y 7 (Figura 1.9). Esta tendencia se extiende a los copolímeros de bajo grado de sulfonación, incluido el PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub>. En estos casos, la carga aumenta entre un

30 y un 40 % a pH 7 respecto al valor estimado a pH 1.3. Además, se observa que a pH 10 estos polímeros exhiben un aumento neto de entre un 12 y un 22 % de la carga a pH ácido, en un rango en el que como ya se ha discutido anteriormente, la existencia de la forma emeraldina sal es improbable o representa una minoría de los dominios.



**Figura 1.9.** Evolución de la carga bajo la curva del barrido anódico,  $Q_{ox}$ , a distintos valores de  $pH$ , normalizada respecto al valor en un electrolito ácido ( $pH$  1.3). Código de símbolos: PANI (■), PANI-co-2ABSA<sub>0.05</sub> (▼), PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> (►), PANI-co-2ABSA<sub>0.2</sub> (▲), PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> (□).

Estos resultados, aunque difíciles de explicar en base al modelo convencional sugieren fundamentalmente tres aspectos a tener en cuenta:

- No toda la película polimérica es necesariamente oxidada al estado pernigranilina.
- La oxidación y la reducción del material pueden transcurrir por mecanismos distintos que evolucionen a través de la formación de estructuras poliméricas particulares.
- Estos mecanismos pueden ser modificados como respuesta a los cambios en el nivel de protonación de las distintas formas poliméricas.



2.2. Estudio voltamétrico de la dependencia con la fuerza iónica

De la misma forma que la variación del pH aporta información sobre el nivel de protonación de las distintas estructuras, un estudio voltamétrico variando la fuerza iónica del electrolito puede revelar el número y la polaridad de los iones involucrados en cada proceso redox del polímero<sup>53</sup>. En estas disoluciones se renuncia al uso de sales tamponadoras, en su lugar se emplean diluciones de un ácido fuerte para fijar el pH deseado y se añade una sal del anión deseado cuya concentración determinará en todo caso la fuerza iónica del medio. En adelante se empleará el término fuerza iónica como equivalente a la concentración del anión/electrolito, que es la variable experimental controlada.

Al plantear la ecuación de Nernst de forma ajustada es necesario considerar también los iones que la capa polimérica toma o libera al medio para compensar las cargas en su estructura, aunque en las Ecuaciones 1.2 y 1.3 se omitió deliberadamente por simplicidad. A modo de ejemplo, se muestra a continuación la forma que tomaría la ecuación de Nernst completa en el caso de los dos procesos redox de la PANI en medio ácido, empleando KCl como electrolito soporte.

$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[ES]}{[LB][Cl^-]^2} = E^0 + 0.0295 \log \frac{[ES]}{[L]} - 2 \cdot 0.0295 \log C_{KCl} \quad (Ec. 1.4)$$

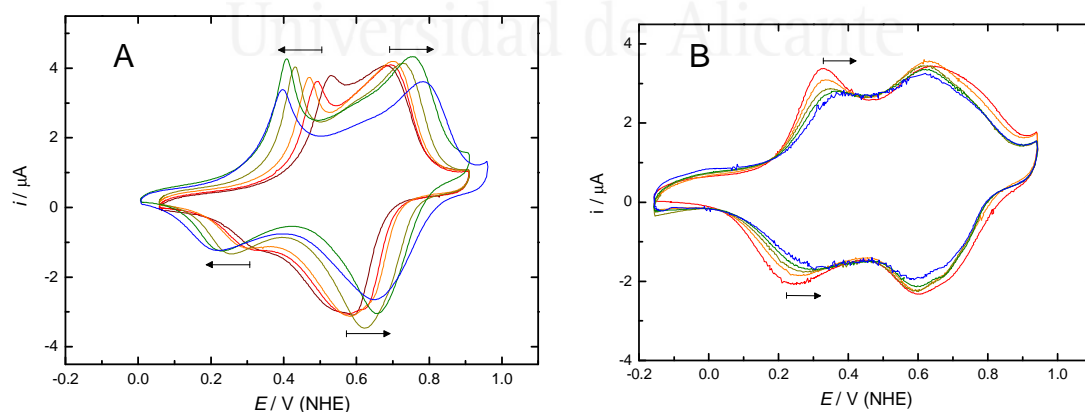
$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[PB][H^+]^4[Cl^-]^2}{[ES]} = E^0 + 0.0295 \log \frac{[PB][H^+]^4}{[ES]} + 2 \cdot 0.0295 \log C_{KCl} \quad (Ec. 1.5)$$

Una representación de la posición del pico frente al  $\log C_{KCl}$ , donde  $C_{KCl}$  es la concentración del electrolito, debería mostrar una pendiente negativa de -59 mV por década para el primer pico y una pendiente positiva de igual valor para el segundo. No obstante, en el caso de las polianilinas auto-dopadas, la presencia de aniones fijos en su estructura podría alterar el flujo iónico. La introducción de portadores de carga sería compensada a través de la liberación de cationes, que volverían al polímero en la oxidación al estado pernigranilina, dando lugar a pendientes inversas. Estas son tan sólo dos situaciones ideales, no obstante, en la práctica pueden darse multitud de casos

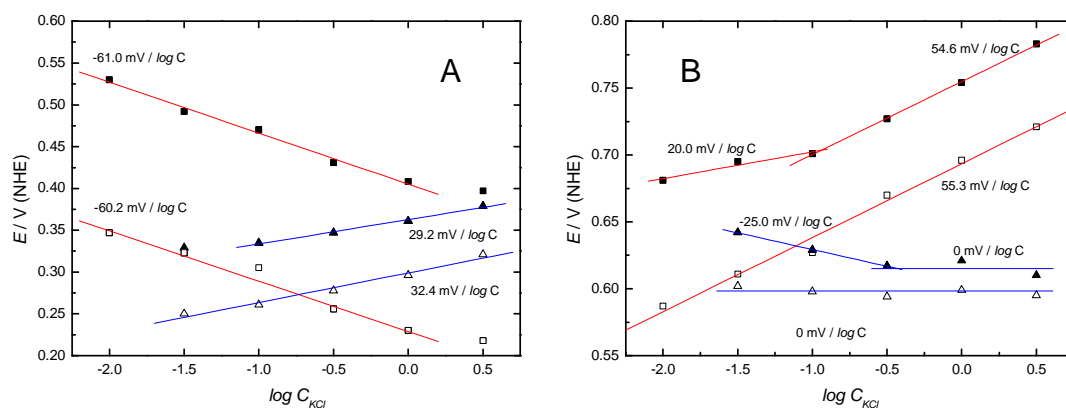
distintos, incluidos mecanismos mixtos donde la inserción de aniones ocurra de forma simultánea a la expulsión de cationes. El conocimiento de los estados de protonación más probables para cada estado de oxidación del polímero a un determinado pH es fundamental para poder interpretar los resultados adecuadamente.

Para este estudio se han elegido los siguientes polímeros: PANI, PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> y PANI-co-2ABSA<sub>1</sub>, por ser representativos de las distintas casuísticas observadas en el apartado anterior: ausencia de auto-dopado, bajo nivel de auto-dopado y auto-dopado máximo, respectivamente. Las películas poliméricas se preparan siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. La única diferencia es que en este caso se duplica la concentración total de monómeros en la disolución de partida, lo que implica que en el mismo número de barridos la cantidad de polímero depositado será aproximadamente el doble. Las características de los distintos polímeros son idénticas a las de sus homólogos en capas más delgadas, pero el mayor grosor de la película contribuye a resaltar las diferencias entre un buen auto-dopado, uno bajo y la ausencia del mismo como resultado de la creciente distancia de las capas más externas respecto a la superficie del electrodo.

Tanto la PANI como el copolímero PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> muestran el comportamiento esperado en electrolitos de pH 3 con fuerza iónica creciente (Figura 1.10).



**Figura 1.10.** Voltagramas estabilizados a 10 mV/s en electrolitos de fuerza iónica creciente de (A) PANI y (B) PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> a pH 3, para diferentes concentraciones: 0.01 ( — ), 0.032 ( — ), 0.1 ( — ), 0.32 ( — ), 1 ( — ) y 3.2 M ( — ) KCl. Las flechas indican el desplazamiento de los picos a medida que aumenta la fuerza iónica del medio.



**Figura 1.11.** Evolución de  $E_{pico}$  frente al  $\log C_{KCl}$  para pH 3. (A) Valores del proceso redox 1/1' ( $L \leftrightarrow ES$ ) y (B) valores de 2/2' ( $ES \leftrightarrow P$ ). Código de símbolos: PANI oxidación (■) y reducción (□); PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> oxidación (▲) y reducción (△). Las rectas muestran el ajuste de las regiones de pendiente constante.

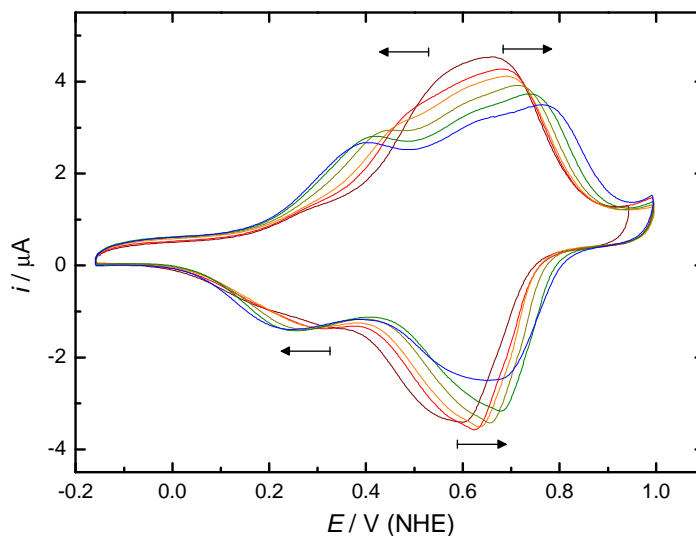
En el caso de la PANI el primer y el segundo proceso de oxidación se separan a razón de -61.0 y 54.6 mV/ $\log C_{KCl}$ , respectivamente (Figura 1.11), a medida que aumenta la fuerza iónica del medio. De acuerdo con la ecuación de Nernst ajustada para la oxidación del segmento de 4 unidades, estas cifras corresponden aproximadamente a la introducción de dos aniones en la oxidación de leucoemeraldina base a emeraldina sal, que son liberados en la posterior oxidación a la forma pernigranilina base. Valores de -60.2 y 55.3 mV/ $\log C_{KCl}$  se encuentran en el análisis de la posición de los correspondientes picos de reducción. La única desviación significativa ocurre en el segundo pico de oxidación por debajo de 0.32 M KCl, región en que la pendiente no sobrepasa los 20 mV/ $\log C_{KCl}$ , lo que sugiere la disminución en el número de aniones intercambiados a aproximadamente la mitad. Esto constituye una evidencia indirecta de que en medios de baja fuerza iónica, la forma pernigranilina puede encontrarse parcialmente protonada ( $1H^+/4u$ ).

El copolímero PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> contiene en su estructura una cantidad significativa de grupos aniónicos. Estimaciones de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) procedentes de resultados no publicados del grupo de investigación, indican un porcentaje de unidades sulfonadas en el intervalo 40-50%. Esto influye en su comportamiento de dos maneras: por una parte el efecto de autodopado hace que la acidez de la leucoemeraldina y la pernigranilina disminuya, aumentando su nivel de protonación, mientras por otra parte, la presencia de aniones

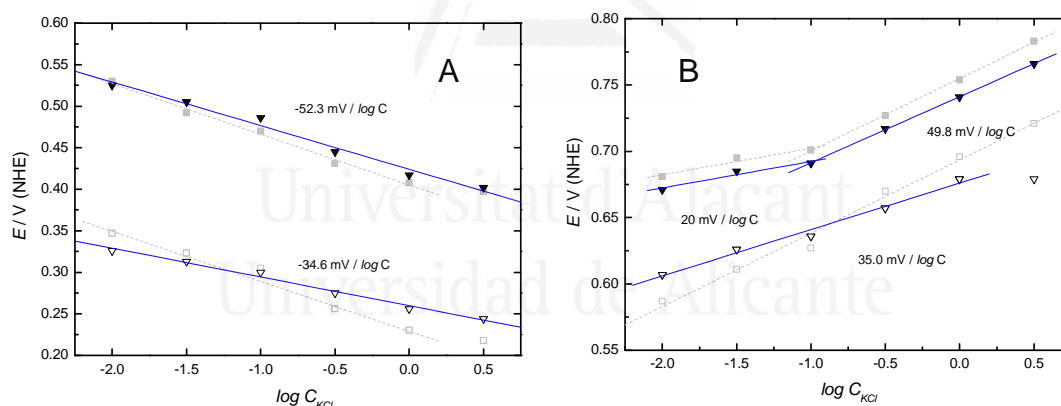
fijos impulsa el intercambio de cationes para compensar la introducción/extracción de portadores de carga.

El desplazamiento del primer pico de oxidación es de 29.2 mV/log  $C_{KCl}$  lo que se ajusta a la pérdida de un catión en la oxidación del segmento de leucoemeraldina (Figura 1.11.A). Del estudio con el pH sabemos que además a pH 3 la leucoemeraldina se encuentra en forma de sal, es decir, parcialmente protonada (1 ó 2  $H^+$ /4 u). Proponemos pues una estructura en que la leucoemeraldina contiene un protón y un catión neutralizados por dos aniones fijos en cada segmento de 4. Puesto que las entidades negativas forman parte de la estructura son las entidades positivas, catión y protón, las que difunden del polímero en su oxidación a la forma emeraldina sal. Por su parte el segundo pico de oxidación no muestra desplazamiento en las disoluciones por encima de 0.32 M (Figura 1.11.B), lo que corresponde al tránsito de la emeraldina sal al estado pernigranilina parcialmente protonado (di-protonado), con liberación de tan sólo  $2H^+$ . Esta observación coincide plenamente con la dependencia observada para el 2º proceso redox con el pH dentro del rango 1.3 a 4, tal como se describe en el Esquema 1.14. En la reducción el comportamiento es muy similar: 32.4 y 0 mV/log  $C_{KCl}$ , para los picos 1' y 2', respectivamente.

Es conveniente realzar dos características que completan la comprensión de este copolímero. En primer lugar, el inicio del pico 1 no sufre desplazamiento con el potencial. En segundo lugar, a bajas concentraciones de electrolito el pico 2 se desplaza ligeramente, a razón de -25.0 mV/log  $C_{KCl}$ . Esto implica la coexistencia de otro tipo de dominios como serían la leucoemeraldina di-protonada, que no posee cationes en su estructura, así como de pernigranilina tri-protonada, que incorpora un anión externo para neutralizar su estructura. Además, el hecho de que la estabilidad de esta última forma protonada se restrinja a un rango de fuerza iónica bajo parece vinculado a la dependencia previamente descrita para el efecto Donnan, el cual es más notable en electrolitos diluidos<sup>54</sup>.



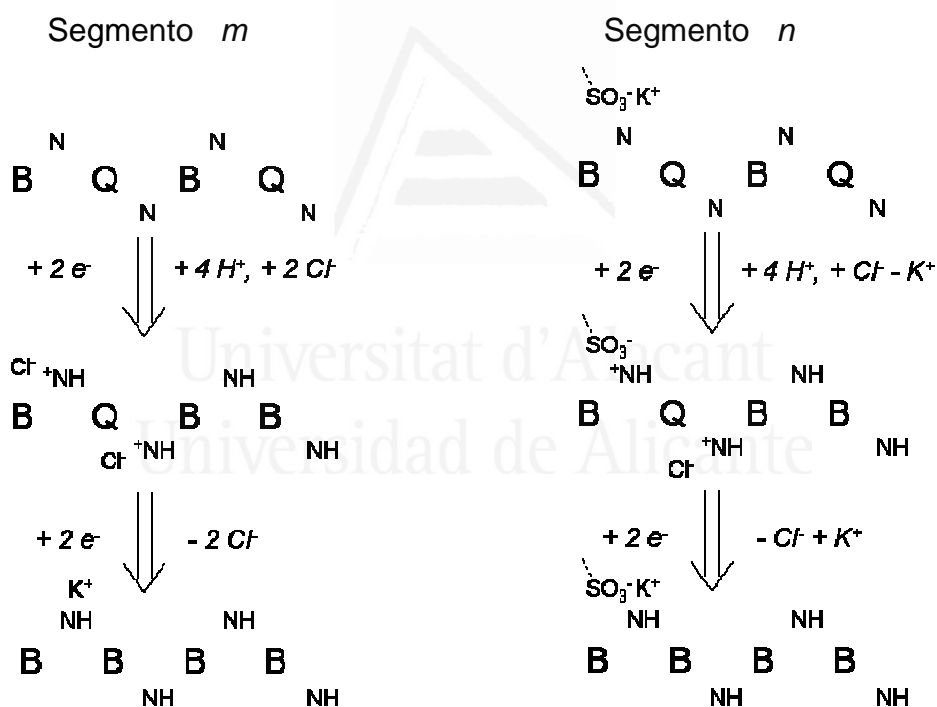
**Figura 1.12.** Voltagramas estabilizados a 10 mV/s en electrolitos de fuerza iónica creciente de PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> a pH 3 para concentraciones: 0.01 (—), 0.032 (—), 0.1 (—), 0.32 (—), 1 (—) y 3.2 M (—). Las flechas indican el desplazamiento de los picos a medida que aumenta la fuerza iónica del medio.



**Figura 1.13.** Evolución de  $E_{pico}$  frente al  $\log C_{KCl}$  para pH 3. (A) Valores del proceso redox 1/1' ( $L \leftrightarrow ES$ ) y (B) valores de 2/2' ( $ES \leftrightarrow P$ ). Código de símbolos: PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> oxidación (▼) y reducción (▽). De la Figura 1.11: PANI oxidación (■) y reducción (□). Las rectas muestran el ajuste de las regiones de pendiente constante.

La secuencia de voltagramas obtenidos para el copolímero PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> a pH 3 (Figura 1.12) muestra aproximadamente la misma dependencia que la PANI, con valores de -52.3 y 49.8 mV/log  $C_{KCl}$  para el primer y segundo pico de oxidación, respectivamente (Figura 1.13). No obstante, existe una diferencia significativa en el barrido catódico, ya que la dependencia de los picos 1' y 2' con la fuerza iónica disminuye a -34.6 y 35.0 mV/log  $C_{KCl}$ , indicando que el número de aniones

involucrados se reduce de aproximadamente 2 a tan solo 1 por cada segmento de 4 unidades. No existe una explicación sencilla para este cambio en el mecanismo, pero es lógico pensar que debe estar relacionado con la presencia de aniones sulfonato en la estructura. Desconocemos la proporción de los anillos sulfonados, pero podemos asumir que estará próxima a la relación nominal de la mezcla de síntesis, es decir, aproximadamente 1 de cada 10. No es posible representar esta proporción de forma directa en el modelo de 4 unidades. Para no abandonar dicho modelo, es posible realizar el ejercicio de imaginar la película polimérica como una mezcla formada únicamente por dos tipos de segmentos: (m) los de tipo polianilina pura y (n) los de tipo mono-sulfonado, con una unidad de 2ABSA por cada 4 anillos. En este supuesto la prevalencia de los segmentos mono-sulfonados en el polímero sería de menos de la mitad (~40%) frente a los dominios con estructura de polianilina pura.



**Esquema 1.15.** Mecanismo de reducción propuesto para los segmentos *m* y *n* en el copolímero PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> a pH 3.

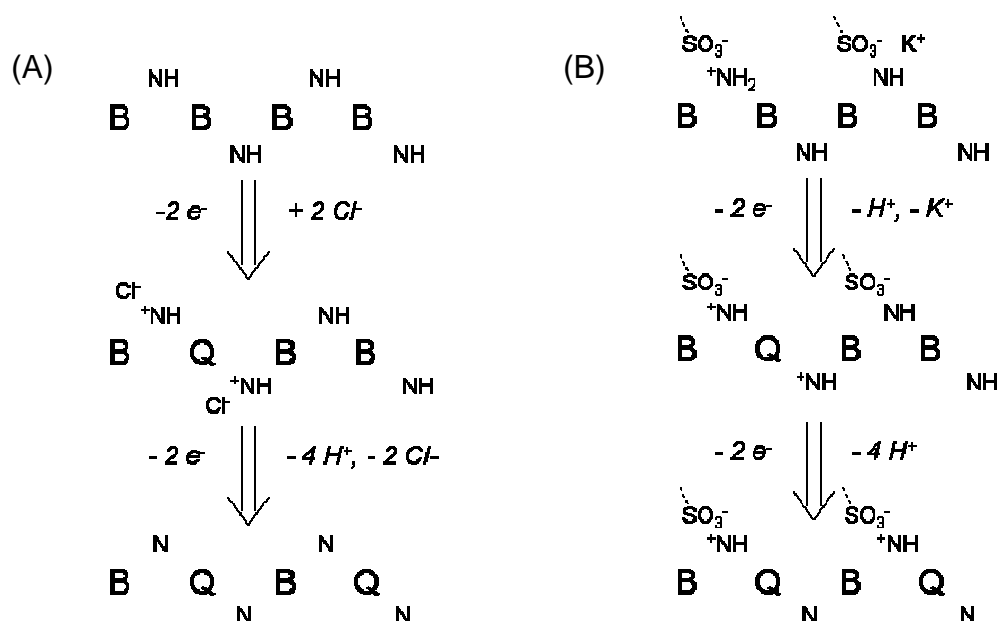
Los segmentos *m* introducirían 2 aniones en su reducción de pernigranilina a emeraldina sal, que después liberarían al pasar al estado leucoemeraldina base, con una dependencia de 59 y -59 mV/log  $C_{KCl}$  para los picos 2' y 1', respectivamente (Esquema 1.15). Por su parte, los segmentos *n* introducirían un anión y liberarían un catión, para dar la emeraldina sal, y viceversa para la reducción final al estado leucoemeraldina, en un

mecanismo mixto que no daría un desplazamiento neto de los picos (Esquema 1.15). Si los dos tipos de segmentos se reducen de forma coordinada, los valores obtenidos experimentalmente (35 y -35) adquirirían sentido, al tratarse de un promedio de los procesos de A (59 y -59) y de B (0 y 0).

Aunque esta hipótesis queda sujeta a confirmación mediante técnicas más adecuadas, como serían la Deflectometría por Gradiente de Concentración (*Probe Beam Deflection*, PBD) o la Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (*Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*, EQCM), parece claro que existe una asimetría entre el mecanismo de la oxidación y el de la reducción. Es muy probable que dicha asimetría se deba a que en la oxidación de la leucoemeraldina la incorporación de aniones externos durante la oxidación es sencilla, mientras que en la reducción de la pernigranilina, el polímero recurre en la medida de lo posible a la compensación por aniones fijos, como si ésta resultara ventajosa frente a la incorporación de aniones externos.

Un último aspecto a destacar del copolímero PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> es el hecho de que presenta un pre-pico de oxidación, inexistente en la PANI (Figura 1.12). Este se encuentra en torno a 0.3 V y es observable claramente en el electrolito de menor fuerza iónica. El inicio de dicho pico coincide con el inicio del primer pico de oxidación del copolímero altamente sulfonado, donde se asignó a la presencia de leucoemeraldina parcialmente protonada. Esta observación sugiere que la distribución de los aniones fijos debe ser tal que, a pesar de su baja concentración, generen la aparición de un cierto grado de auto-dopado.

Para concluir el estudio a pH 3, se presentan nuevamente los esquemas de oxidación para PANI y PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> incorporando ahora el flujo iónico que acompaña a cada reacción redox (Esquema 1.16). En ambos casos, la reducción transcurre por idéntico mecanismo en sentido opuesto.



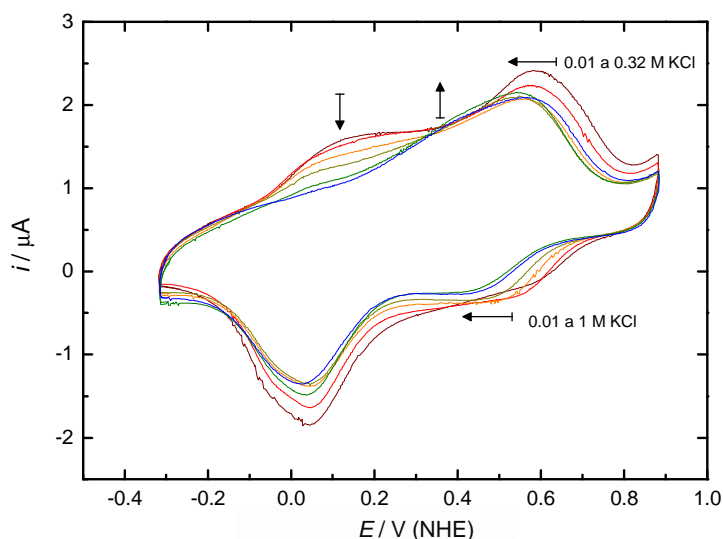
**Esquema 1.16.** Representación de la oxidación de (A) PANI y (B) PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> a pH 3 usando el modelo de 4 unidades.

A pH 6 la forma de los voltagramas difiere notablemente de los obtenidos para los mismos polímeros en un medio tamponado (Figura 1.2.B, 1.4.F, 1.7.D). El hecho más relevante es la gran separación entre el primer y segundo proceso redox en los electrolitos no tamponados. A diferencia del comportamiento observado a pH 3, ahora el tránsito de medios diluidos a concentrados conlleva cambios abruptos en la forma del voltagrama. El copolímero de alto grado de sulfonación, PANI-co-2ABSA<sub>1</sub>, es el único de los escogidos para el que se espera una elevada electroactividad a pH 6, dada la capacidad de auto-dopado demostrada en los estudios previos. Comenzaremos pues por el análisis de su serie voltamétrica.

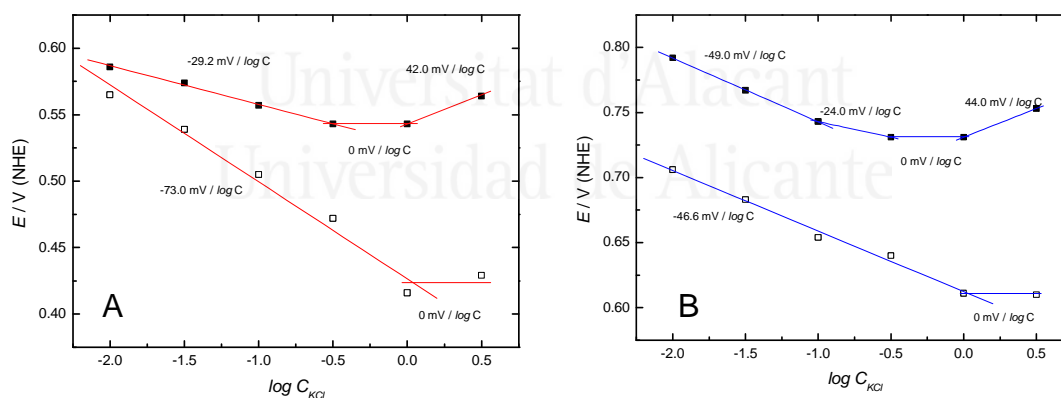
En el electrolito más diluido el polímero muestra un perfil con dos pares de picos claramente diferenciados que podemos identificar con los procesos redox  $L \leftrightarrow ES$  y  $ES \leftrightarrow P$  (Figura 1.14). A medida que aumenta la concentración de KCl, en el rango 0.01 y 0.32 M, la posición del primer pico de oxidación no se ve afectada, mientras que el segundo experimenta un desplazamiento catódico de unos -29.2 mV/log  $C_{KCl}$  en la posición del máximo (Figura 1.15.A) y -49.0 en la cola anódica (Figura 1.15.B). Este comportamiento puede explicarse asumiendo la predominancia de dominios de leucoemeraldina di-protonada y pernigranilina mono-protonada (o base). En esta situación los dos aniones fijos,  $-SO_3^-$ , vinculados a cada segmento de 4 unidades



compensan las cargas en las formas *LS* y *ES*, y tan sólo es necesaria la incorporación de 1 ó 2 cationes durante el segundo proceso, en función de si la pernigranilina está mono-protonada o totalmente desprotonada.



**Figura 1.14.** Voltagramas estabilizados a 10 mV/s en electrolitos de fuerza iónica creciente de PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> a pH 6 para concentraciones: 0.01 (—), 0.032 (—), 0.1 (—), 0.32 (—), 1 (—) y 3.2 M (—). Las flechas indican la evolución a medida que aumenta la fuerza iónica.



**Figura 1.15.** Evolución de la posición del pico 2/2' (*ES* ↔ *P*) con el  $\log C_{KCl}$  a pH 6 para PANI-co-2ABSA<sub>1</sub>, (A) seguimiento de  $E_{pico}$  y (B) seguimiento de  $E_{inicio}$ . Código de símbolos: oxidación (■) y reducción (□). Las rectas muestran el ajuste de las regiones de pendiente constante

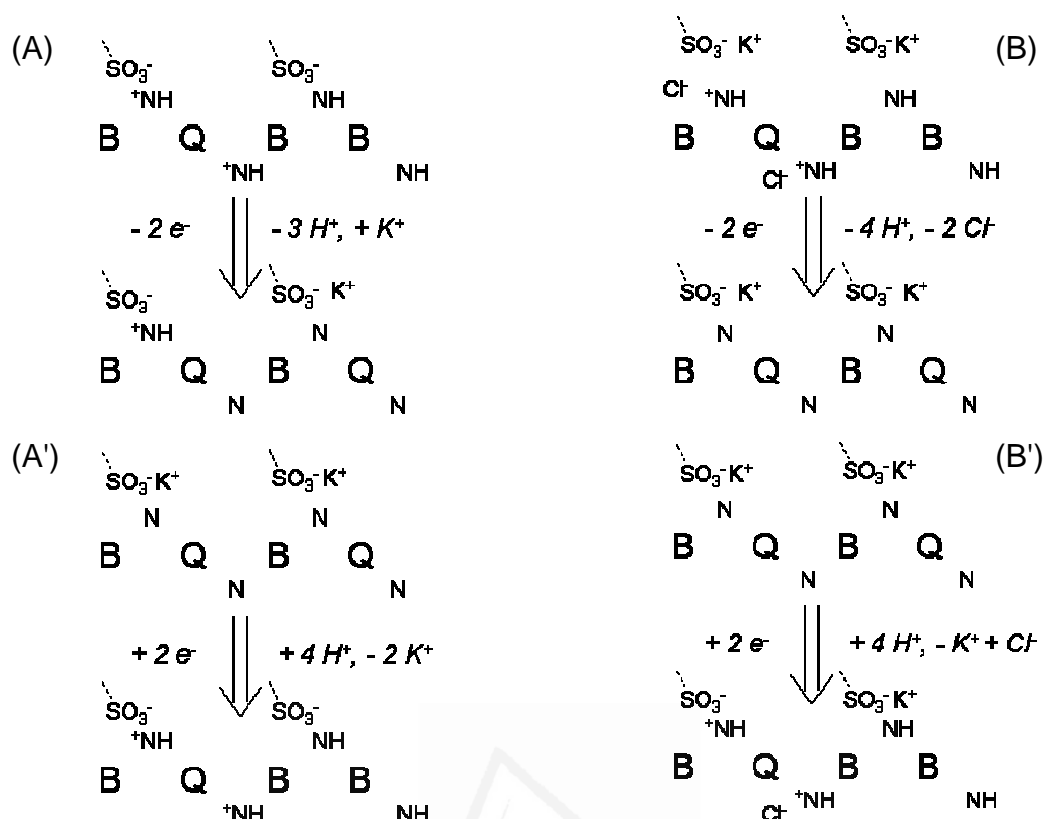
El elevado grado de protonación de los estados de oxidación extremos, con 2 y 1  $H^+$  por cada 4 unidades para las formas leucoemeraldina y pernigranilina, respectivamente, difiere del observado en el estudio con el pH (Esquema 1.14). Según aquel, a pH 6 la mayoría de la leucoemeraldina debe encontrarse mono-protonada y la pernigranilina en forma base. La divergencia se debe probablemente a la baja fuerza iónica del medio,

que junto a la ausencia de una especie reguladora del pH permiten que el efecto Donnan sea más relevante en las condiciones presentes.

A medida que aumenta la fuerza iónica se observa como el primer pico de oxidación, situado en 0.15 V decrece hasta desaparecer. Esto es debido probablemente a la desaparición de dominios de leucoemeraldina di-protonada para dar lugar a leucoemeraldina base. De hecho un análisis pormenorizado, revela que la disminución de este pico viene acompañada de la aparición de un hombro en la región de 0.4 V, cuya dependencia con la fuerza iónica es difícil de determinar. La posición de dicho pico coincide con la del primer pico de la PANI a pH 3 en un medio de idéntica fuerza iónica, que corresponde a la oxidación  $LB \rightarrow ES$ .

Por su parte, el segundo pico experimenta un cambio en su dependencia con el potencial. El desplazamiento catódico observado inicialmente se detiene entre 0.32 y 1 M, pasando a experimentar un desplazamiento anódico por encima de 1 M a razón de 42.0 mV/log  $C_{KCl}$  (Figura 1.15.A), lo que indica que ahora los iones son expulsados durante la oxidación a razón de 1 - 2 por cada 2  $e^-$  extraídos de la emeraldina sal. La hipótesis más plausible es que tras la desprotonación de la leucoemeraldina el polímero recurra a la inserción/expulsión de aniones externos para compensar sus cargas. Esto puede deberse a que los aniones fijos se encuentran en gran medida apantallados por la elevada concentración de iones del medio. No obstante, cabe hacer notar que en idénticas condiciones en el estudio a pH 3, los aniones fijos sí toman parte en la compensación de cargas lo que aparentemente resulta contradictorio.

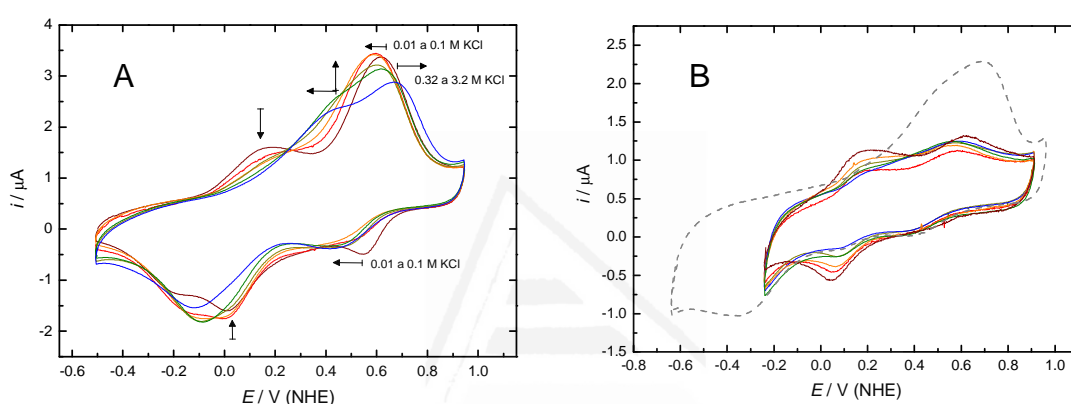
En el barrido catódico contrasta especialmente el comportamiento del segundo pico. La dependencia con la fuerza iónica es de -73.0 mV/log  $C_{KCl}$  en el máximo y -46.6 en el inicio del pico, y se mantiene constante hasta el voltagrama en 1 M KCl, por encima del cual se vuelve independiente (Figura 1.15.A y B). Por su parte, el primer pico se mantiene aproximadamente inmóvil en todo el rango. El comportamiento hasta 1 M KCl es coherente con el observado en oxidación para medios de baja fuerza iónica, es decir, sólo hay salida de cationes (2 ó 1  $K^+/4u$ ) durante la reducción de la pernigranilina, mientras que son los aniones fijos los encargados de neutralizar la protonación de las formas emeraldina y leucoemeraldina. El Esquema 1.17 ilustra el cambio en el flujo iónico que acompaña al aumento de la fuerza iónica del electrolito.



**Esquema 1.17.** Mecanismo del segundo proceso redox ( $2/2'$ ,  $ES \leftrightarrow P$ ) en PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> a baja (A/A') y elevada fuerza iónica (B/B').

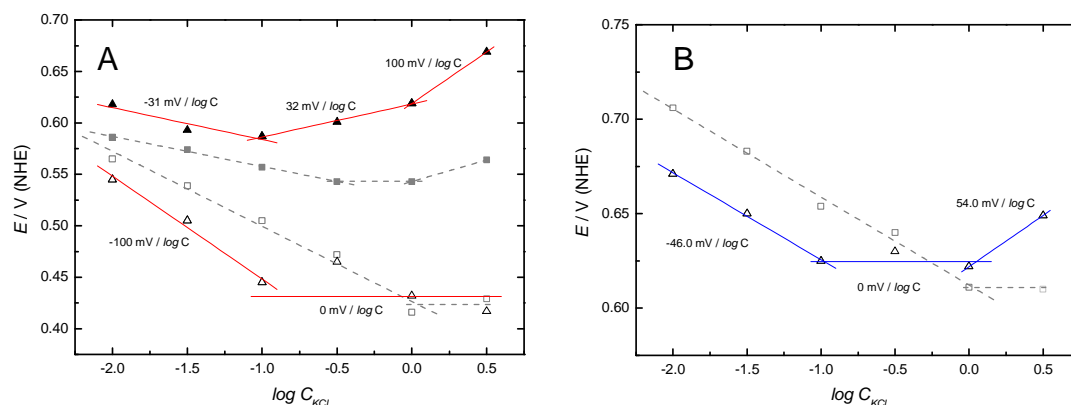
La resistencia a la introducción de aniones externos para la compensación de las cargas de la emeraldina en el barrido catódico es un hecho remarcable. Este fenómeno que por oxidación comienza a darse para una concentración 0.32 M, no se observa en la reducción hasta el electrolito 1 M. Además, en el límite de fuerza iónica elevada el mecanismo de oxidación revierte totalmente pasando de compensación por aniones fijos a una situación donde predominan los aniones externos. En la reducción no se alcanza tal extremo, pues ambos picos permanecen independientes del potencial en el rango 1 - 3.16 M. Esto parece ser el reflejo de un mecanismo mixto, en que el polímero emplea un anión fijo y uno externo en la compensación de cargas de la emeraldina sal (Esquema 1.17.B'), para finalmente liberar el anión externo y recuperar un catión en la reducción a leucoemeraldina base. Este hecho puede tomarse como una nueva evidencia de que existen asimetrías entre los mecanismos de oxidación y de reducción del polímero, en la línea del cambio de dependencia con el pH observado para el PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub>. De nuevo el motivo parece estar relacionado con la dificultad de introducir aniones externos durante la reducción de la pernigranilina.

El copolímero menos sulfonado, PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> muestra una secuencia voltamétrica sorprendente (Figura 1.16.A) dada su similitud con la del copolímero anterior y que podría calificarse de impropia en un copolímero de bajo grado de sulfonación. Como se deduce del análisis anterior, la presencia de los aniones fijos en la estructura polimérica juega un doble papel en los procesos de dopado/desdopado: por una parte causan el efecto Donnan que justifica la existencia de estructuras de elevado grado de protonación, mientras que por otra parte juegan un papel determinante en los mecanismos redox del polímero, modulando el flujo iónico en medios de fuerza iónica media-baja y facilitando la reducción de la pernigranilina cuando la fuerza iónica aumenta.



**Figura 1.16.** Voltagramas estabilizados a 10 mV/s en electrolitos de pH 6 y fuerza iónica creciente para (A) PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> y (B) PANI a pH 6, con diferentes concentraciones: 0.01 ( — ), 0.032 ( — ), 0.1 ( — ), 0.32 ( — ), 1 ( — ) y 3.2 M ( — ). La línea punteada corresponde al electrolito 3.2 M KCl cambiando el límite catódico a -0.6 V.

El PANI-co-ABSA<sub>0.1</sub> cumple todas las peculiaridades propias de la presencia de aniones fijos en abundancia. El primer pico de oxidación situado en 0.15 V, característico del proceso  $LS \rightarrow ES$  es un claro indicador de la existencia del efecto Donnan. Por su parte, el desplazamiento catódico del par 2/2' en la zona de baja fuerza iónica, responde como ya sabemos a la inserción de cationes para compensar las cargas fijas en la estructura pernigranilina base o mono-protonada (Figura 1.17). Si a pH 3 se cuestionaba la posible existencia de dominios mono-sulfonados en este copolímero, a pH 6 todos los indicios parecen apuntar a la existencia de dominios di-sulfonados, a semejanza del modelo propuesto para el PANI-co-2ABSA<sub>1</sub>. Las implicaciones de esta hipótesis serán discutidas más adelante.



**Figura 1.17.** Evolución de la posición del pico 2/2' ( $ES \leftrightarrow P$ ) con el  $\log C_{KCl}$  a pH 6 para PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub>: (A) seguimiento de  $E_{pico}$  y (B) seguimiento de  $E_{inicio}$ . Código de símbolos: oxidación (▲) y reducción (Δ). Los datos extraídos de la Figura 1.15 para PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> (oxidación (■) y reducción (□)) se muestran a modo de referencia. Las rectas muestran el ajuste de las regiones de pendiente constante.

Conviene una vez verificadas las similitudes identificar y explicar aquellos aspectos en que el PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> diverge de su homólogo de alto nivel de sulfonación. En general, la carga bajo el voltograma es mayor para el PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub>, así por ejemplo, en 0.01 M KCl la carga de oxidación alcanza los 0.106 mC, por los 0.072 mC del PANI-co-2ABSA<sub>1</sub>, lo que supone un incremento próximo al 50%. El aumento de electroactividad se concentra especialmente en la región de potenciales del segundo pico de oxidación (2) y en torno al primero en el barrido catódico (1'). En el caso concreto de la oxidación, la carga bajo el segundo pico es aproximadamente 2.5 veces superior a la correspondiente al primero. Por su parte, en la reducción el aumento de la carga tiende a manifestarse en forma de hombro solapado al extremo catódico del primer pico.

Tanto los voltagramas (Figura 1.14) como el modelo propuesto para la oxidación de PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> coinciden en señalar que la carga bajo ambos picos debe ser similar. Una posible explicación al comportamiento del PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> sería la existencia a pH 6 de una gran cantidad de dominios que no se encuentran auto-dopados de forma eficiente. En estos dominios el polímero presentará con toda certeza una estructura parcialmente oxidada por mera exposición al oxígeno atmosférico, que según algunos estudios persiste en el extremo de potenciales catódicos<sup>55</sup>. Podemos representar por simplicidad estos dominios en forma de emeraldina base. Su oxidación al estado

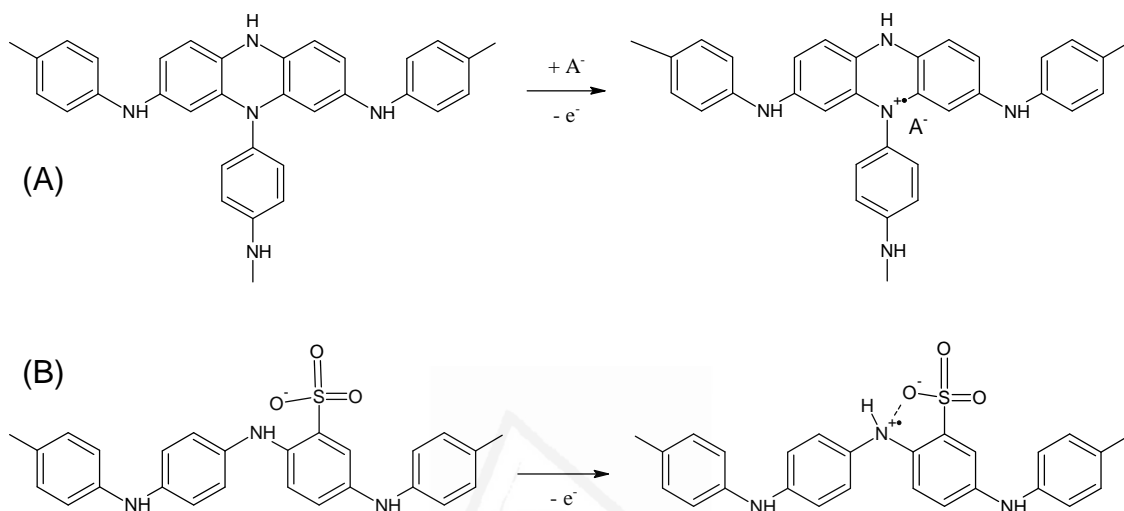
pernigranilina base ocurre solapada al segundo pico (2,  $ES \rightarrow PS$ ). El hecho de que la carga del segundo pico sea más del doble que la del primero, indica que más de la mitad de los dominios carecen de un auto-dopado eficiente. El correspondiente par de reducción (2',  $PB \rightarrow EB$ ) por su parte ocurre con un enorme sobrepotencial y su inicio puede situarse en la región del pico 1', correspondiente a la reducción de la emeraldina sal a leucoemeraldina.

Otra diferencia menos ostensible es el hecho de que los signos de descenso en el nivel de protonación por disminución del efecto Donnan y el consecuente cambio en el flujo iónico ocurren a valores de fuerza iónica más bajos (Figura 1.17). Estos signos son fundamentalmente dos: (i) la pérdida del primer pico de oxidación y (ii) el cambio de dirección en el desplazamiento del segundo proceso redox tanto en oxidación como en reducción. Mientras que para PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> aparecían entre 0.32 y 1 M KCl, para el nuevo copolímero se adelantan a 0.01 M, lo que indica que el efecto auto-dopante es menos resistente al aumento de la concentración de sales en el medio.

A diferencia de los copolímeros sulfonados, la PANI se muestra muy poco electroactiva a pH 6, indicando la ausencia de auto-dopado (Figura 1.16.B). No obstante, existen unas débiles trazas que recuerdan a los dos procesos redox identificados en los casos anteriores. La posible existencia de una pequeña cantidad de dominios emeraldina sal no puede atribuirse al efecto Donnan, pero sí puede estar relacionado con la presencia de defectos en la estructura polimérica (Esquema 1.18). En la literatura diversos autores han identificado los siguientes tipos de defectos:

- Defectos por hidrólisis: consiste en la ruptura hidrolítica de la cadena<sup>56</sup>, generalmente por sobre-oxidación y da lugar a la segmentación y aparición de funcionalidades C=O, y C-OH, interconvertibles.
- Defectos por entrecruzamiento: la deslocalización de cargas en los radicales formados (tanto monoméricos como oligoméricos) sitúan cierta densidad de carga positiva en la posición *orto* al grupo amino del anillo, existiendo una probabilidad no nula de ataque nucleófilo en dicha posición, dando lugar a ramificaciones de la cadena principal<sup>39,57</sup>. El nodo de entrecruzamiento tiende a la ciclación dando lugar a estructuras tipo fenacina.

- Defectos por sulfonación: estudios de síntesis química han constatado la posibilidad de sulfonación de las cadenas debido a la formación de especies reactivas derivadas del peroxodisulfato<sup>57</sup>, no cabe descartar que especies similares puedan formarse en pequeña proporción en el extremo anódico del barrido por oxidación del anión sulfonato, a priori considerado inerte.



**Esquema 1.18.** Defectos de la cadena que pueden estabilizar portadores de carga: (A) Anillo fenacínico, (B) Sulfonación residual del esqueleto polimérico.

Un análisis detenido de la posición de estos picos no revela una dependencia significativa con la fuerza iónica del medio. Por su posición podría tratarse de los procesos  $LS \leftrightarrow ES$  y  $ES \leftrightarrow PS$ , donde cada oxidación produce la salida de  $2 H^+$  por cada  $2 e^-$  extraídos, de manera que el número de cargas y de aniones se mantiene constante. Ampliando el rango catódico del barrido se alcanza el potencial de reducción de los dominios no protonados ( $PB \rightarrow EB$ ), similar al observado en el caso del PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub>, pero con un sobrepotencial que supera en unos 200 mV al del copolímero. Su contrapartida de oxidación sí se produce en la misma región de potencial que en el copolímero. Deducimos pues, que la mayor presencia de dominios auto-dopados en el copolímero respecto a la PANI juega un papel fundamental en facilitar la reducción de los dominios no auto-dopados, aunque no queda claro si existe una influencia directa de la presencia de aniones fijos. Éstos han demostrado jugar un papel fundamental en la reducción del material en casos anteriores, ya que evitan la incorporación de aniones externos que al parecer es un mecanismo desfavorecido en la reducción de la estructura pernigranilina. Sin embargo, en el modelo propuesto los dominios no auto-dopados lo

son precisamente por no poseer una densidad significativa de anillos sulfonados, lo que hace dudar de que la influencia del grupo sulfonato sea directa.

A continuación resumimos los principales hallazgos del estudio con la fuerza iónica:

1. A pH 3 existen evidencias del efecto Donnan en el copolímero PANI-co-2ABSA<sub>1</sub>, que mantiene un elevado nivel de protonación en los 3 estados de oxidación del modelo independientemente de la fuerza iónica del medio. La distribución de los aniones fijos en la estructura es homogénea, lo que ocasiona que se establezca un flujo de cationes para compensar las cargas.

2. PANI y PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> no muestran indicios significativos de protonación en las formas leucoemeraldina y pernigranilina y poseen un mecanismo de oxidación/reducción donde los portadores de carga son compensados con aniones del electrolito. No obstante, el copolímero sulfonado presenta dos particularidades significativas:

- i) en el barrido catódico participan aniones fijos ( $1 \text{ } ^-\text{SO}_3^- / 4 \text{ u.}$ ) que facilitan la reducción de la pernigranilina, cuyo inicio se desplaza unos 60 mV hacia potenciales anódicos respecto al mismo proceso en PANI para el electrolito más diluido
- ii) presenta un pre-pico de oxidación que indica la presencia de dominios de leucoemeraldina sal en el polímero, ligada a una distribución de aniones fijos capaz de generar un efecto Donnan localizado.

3. A pH 6 el efecto Donnan sigue estando presente en el caso del PANI-co-2ABSA<sub>1</sub>, pero muestra una gran dependencia con la fuerza iónica. La abundancia de dominios de leucoemeraldina di-protonada y pernigranilina mono-protonada se deduce de los desplazamientos observados en el rango de concentración inferior a 0.32M. Su desprotonación es evidente en electrolitos de concentración superior, sin embargo, esto no ocurre con la emeraldina sal.

4. El hecho más sorprendente a pH 6 es que el copolímero menos sulfonado, PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub>, presenta un nivel de auto-dopado equiparable al del PANI-co-2ABSA<sub>1</sub>,



cuando la proporción de grupos sulfónicos debería ser unas 10 veces inferior de acuerdo con la composición de la mezcla de síntesis y, por tanto, su composición muy lejana de los 2 grupos sulfónicos por cada 4 unidades. La sorpresa es aún mayor si se tiene en cuenta que su secuencia voltamétrica a pH 3 confirmaba este supuesto, indicando un comportamiento muy semejante al de la PANI, donde los aniones externos eran los encargados de compensar las cargas. Esta dualidad en su comportamiento requiere un detenido análisis que se acometerá más adelante.

5. La relación de cargas de los picos de oxidación a baja fuerza iónica indica claramente la presencia de dominios no auto-dopados en el seno del copolímero PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub>. Estos dominios probablemente se encuentran en forma de emeraldina base y su oxidación a la forma pernigranilina base se solapa con la de la emeraldina sal para dar pernigranilina parcialmente protonada. La reducción de dichos dominios ocurre con un gran sobrepotencial, solapada al extremo catódico del pico de reducción de la emeraldina sal.

6. Por su parte, la dependencia de los picos de PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> indica que al aumentar la concentración del electrolito por encima de 0.1 M los aniones fijos son apantallados y sustituidos por aniones externos en la compensación de cargas. En la oxidación esto parece ser totalmente cierto, mientras que en el caso de la reducción, se da un mecanismo mixto donde los aniones fijos todavía participan. Dicho comportamiento aparece aunque menos evidente en el copolímero de mayor grado de sulfonación, si bien es cierto que ocurre a partir de fuerzas iónicas mayores (0.32 - 1M).

7. La PANI presenta algunos dominios donde los portadores de carga son estables a pH 6, si bien se trata de una minoría. Probablemente se debe a la existencia de defectos en la cadena. El resto de dominios se comporta en el barrido anódico esencialmente igual a sus homólogos en el copolímero PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub>. Sin embargo, la reducción de los mismos requiere aplicar un gran sobrepotencial.

### 2.3. Estudio UV-Vis-NIR in situ

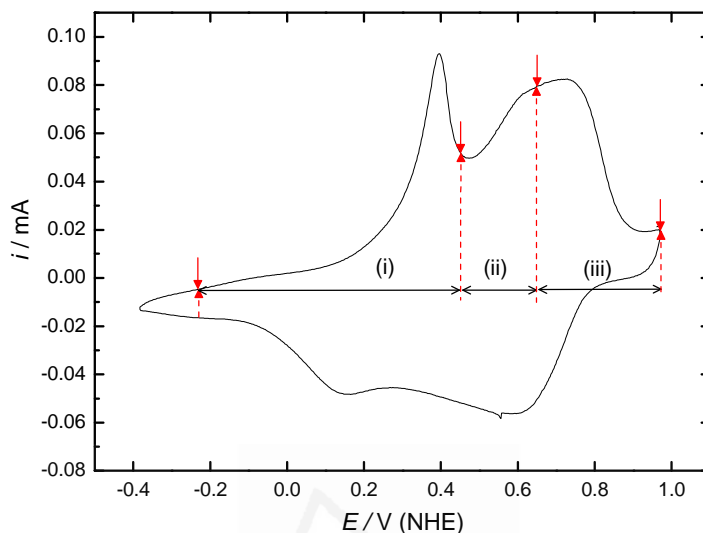
Los estudios voltamétricos realizados aportan información meramente estequiométrica sobre los procesos redox y los resultados sólo cobran sentido al ser interpretados a través del modelo que representa las estructuras del polímero más probables en cada situación. Además, la serie de experimentos debe contener un elevado número de electrolitos para poder alcanzar conclusiones sólidas. Para ampliar nuestro conocimiento del polímero planteamos el uso de técnicas espectroscópicas acopladas a una célula electroquímica para la realización de estudios in situ, con el fin de obtener información electrónica y estructural directamente relacionada con los portadores de carga.

La región espectral que va del ultravioleta al infrarrojo cercano (*Ultraviolet-Visible-Near Infrared*, UV-Vis-NIR) permite realizar un estudio de las transiciones electrónicas permitidas en el polímero. La introducción de portadores de carga produce una distorsión en la cadena polimérica que conlleva modificaciones en los niveles electrónicos. Esto se traduce en la aparición de transiciones electrónicas características de los distintos tipos de defectos portadores de carga, que en adelante denominaremos simplemente portadores, independientemente de si se mueven o no por la estructura polimérica. Diversos autores han empleado esta técnica para establecer relaciones entre los distintos "portadores" de los polímeros conductores y su traza en el espectro óptico<sup>42,58-60</sup>.

#### *2.3.1. Estudio potencioestático UV-Vis-NIR*

Comenzaremos realizando un primer estudio de oxidación de la PANI en un electrolito 1 M KClO<sub>4</sub> a pH 3, por tratarse de las condiciones más similares a las encontradas en la literatura. La capa de ITO empleada como sustrato conductor presenta labilidad frente a la presencia del anión cloruro en condiciones de polarización catódica, es por ello que se hace necesario cambiar la naturaleza del electrolito, eligiendo NaClO<sub>4</sub> como sustituto. En este primer estudio el barrido anódico se realizará de forma potencioestática aplicando una secuencia de saltos con un intervalo constante de 50 mV. Tras saltar a un nuevo potencial se deja que la película polimérica se estabilice durante unos 30 - 60 s antes de adquirir el espectro. El espectro abarca la región de 4.13 a 0.95 eV.

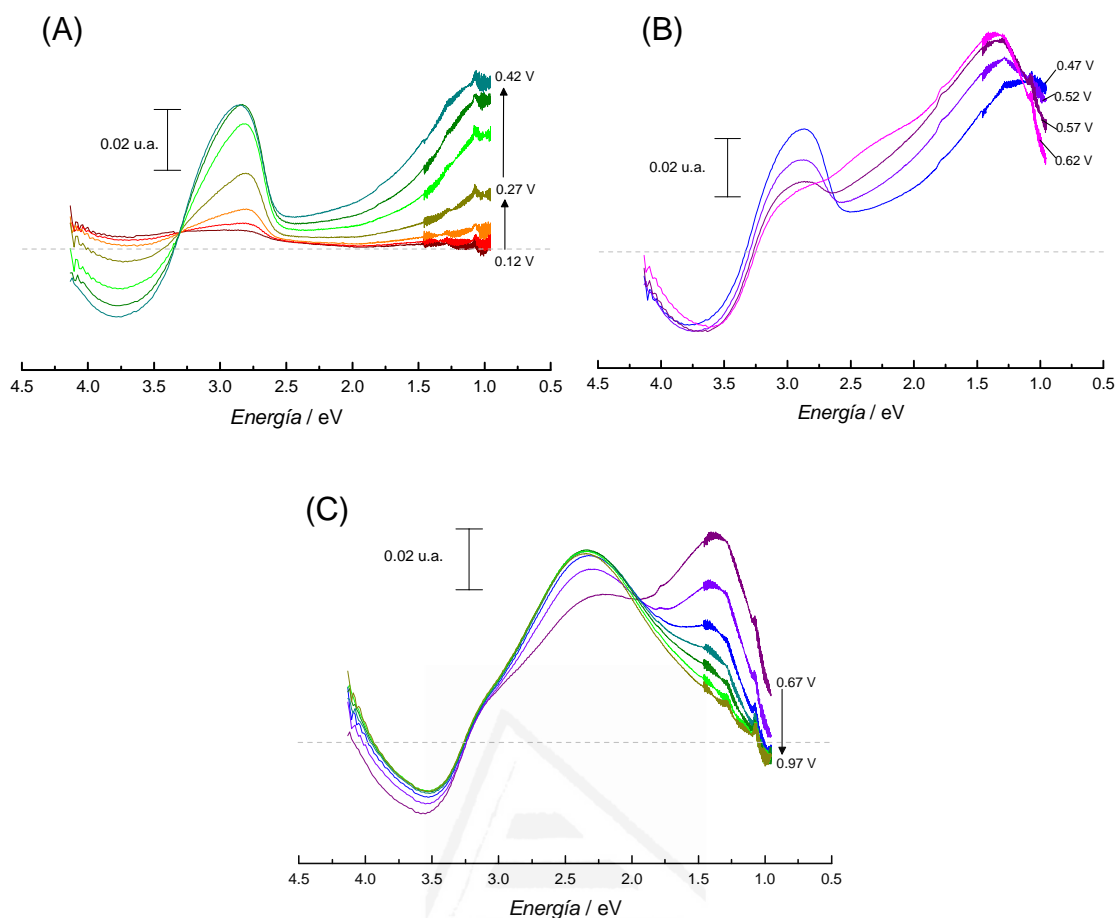
Podemos dividir la secuencia de oxidación potenciostática en las siguientes regiones: (i) -0.23 a 0.42 V, (ii) 0.42 a 0.62 V y (iii) 0.62 a 0.97 V. Estas tres regiones abarcan aproximadamente el primer pico de oxidación ( $LB \rightarrow ES$ ), la zona entre picos y el segundo pico de oxidación ( $ES \rightarrow PB$ ), respectivamente (Figura 1.18).



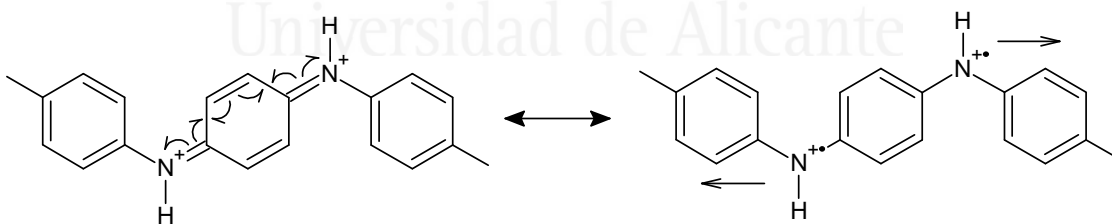
**Figura 1.18.** Voltograma estabilizado de PANI preparada sobre ITO y caracterizada a 10 mV/s en 1 M  $\text{NaClO}_4$  y pH 3. Las líneas punteadas definen aproximadamente los límites entre las regiones *i*, *ii* y *iii* del estudio UV-Vis-NIR.

Los espectros mostrados a continuación (Figura 1.19) son espectros relativos obtenidos en todos los casos mediante sustracción del espectro correspondiente a -0.28 V, lo que permite eliminar picos espurios y cualquier traza que resulte de una deficiente corrección de la línea base. Este es el motivo por el que se observan regiones del espectro con valores de absorbancia negativos.

La primera región muestra, a partir de 0.17 V, el desarrollo de dos bandas con máximos en 2.8 eV y 1.0 eV, respectivamente (Figura 1.19.A). Estas son las transiciones características de la aparición de portadores polarónicos en la estructura<sup>42</sup>. Recordemos que polarón es un término físico asignado a los electrones desapareados con una carga asociada. En el caso de la PANI hace referencia a los cationes radicales formados de forma individual o bien por reordenación de las cargas en unidades quinona-imina protonadas (Esquema 1.19). La capacidad de la cadena polimérica para deslocalizar el polarón contribuye a su estabilización, que se manifiesta en estas transiciones que podríamos calificar como poco energéticas.



**Figura 1.19.** Espectros UV-Vis-NIR para la oxidación potenciostática de PANI en un electrolito 1 M  $\text{NaClO}_4$  y pH 3. Regiones de potencial: -0.23 a 0.42 V (A), 0.47 a 0.62 V (B) y 0.67 a 0.97 V (C).



**Esquema 1.19.** Formación de polarones a partir de una unidad de quinona-imina protonada. Las medias flechas indican movimiento de electrones. Las flechas al lado de los polarones indican la posibilidad de migración.

Por su parte, la banda negativa entre 3.5 y 4.0 eV indica la desaparición de la absorción asociada a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  típica de anillos aromáticos<sup>59</sup> y es un reflejo de la pérdida de unidades bencenoides.

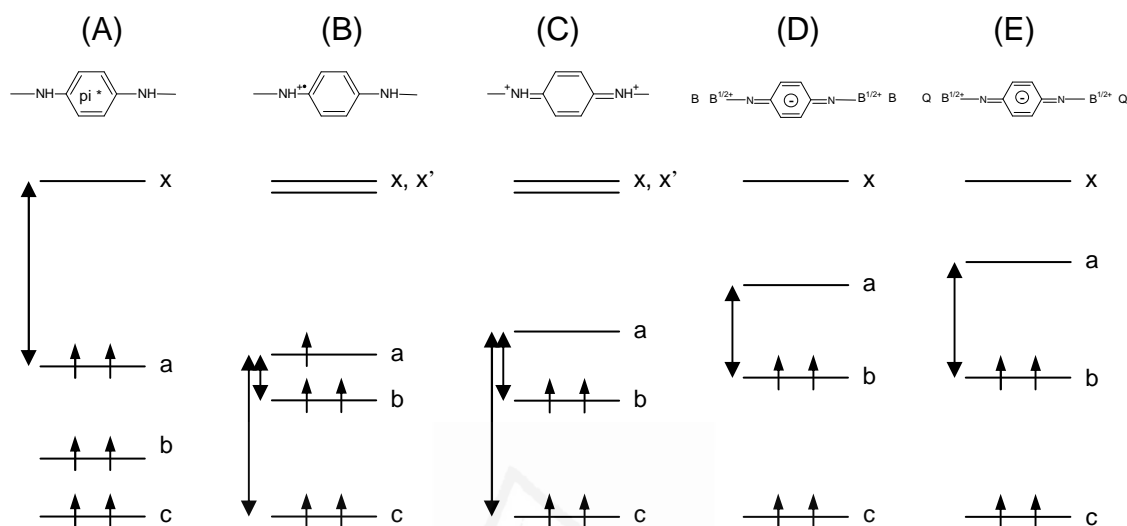
En la región de potencial situada entre los picos (ii), las bandas sufren un desplazamiento al azul, situándose en 2.95 y 1.35 eV, respectivamente, lo que indica una paulatina desestabilización energética de los polarones<sup>42</sup> (Figura 1.19.B). La creciente densidad de polarones en el polímero tiene un efecto directo sobre la deslocalización, limitando gradualmente el número de unidades monoméricas en que un polarón puede repartirse sin encontrarse con otro polarón. Esta restricción en la deslocalización es la que motiva el ascenso energético. Además, este fenómeno va asociado a una convergencia energética -estrechamiento- de la banda, ya que se pasa de una distribución aleatoria de polarones independientes en entornos dispares a una estructura ordenada, con alternancia de un catión radical cada dos anillos. A esta nueva organización se le denomina estructura polarónica y da lugar a un tipo particular de dominios que denominaremos por analogía dominios polarónicos. En ocasiones se les denominará simplemente polarones localizados, especialmente si se considera que aparecen en condiciones en que no es probable la existencia de la estructura polarónica.

En la región (iii), correspondiente a la oxidación de la emeraldina sal, las bandas espectroscópicas debidas a los polarones desaparecen gradualmente y el espectro pasa a estar dominado por una única banda en la región 2.5 a 2.0 eV (Figura 1.19.C). Dicha banda corresponde a la presencia de unidades quinona-imina en la cadena y es debida a la posibilidad de formar un excitón, o lo que es lo mismo, un segmento con separación neta de cargas, en que el anillo quinoide estabiliza un electrón cedido a partes iguales por los dos anillos bencenoides contiguos<sup>61</sup>. Su posición espectral depende de su entorno químico. En una cadena rica en electrones, o lo que es lo mismo, con abundancia de anillos bencenoides, la formación del excitón requiere menos energía que en una cadena totalmente oxidada, en que la mitad de los anillos son quinoides.

La intensidad de esta banda es indicativa del grado de oxidación del polímero, y su posición informa del tipo de dominios predominantes: 2.1 eV para emeraldina base frente a 2.4 eV para pernigranilina base<sup>59</sup>. La emeraldina sal no presenta banda excitónica debido a que la quinona-imina protonada se reorganiza para dar anillos aromáticos y cationes radicales. En el caso de la PANI a pH 3, la banda del excitón alcanza un máximo hacia 0.87 V y queda situada en 2.35 eV indicando el predominio de estructuras altamente oxidadas tipo pernigranilina (Figura 1.19.C). En estas condiciones de oxidación la banda del excitón alcanza una intensidad similar a la que tenía la banda

de la estructura polarónica situada en 1.35 eV a 0.62 V, justo antes del comienzo del segundo pico de oxidación: 0.063 frente a 0.074 u.a., respectivamente.

Las distintas transiciones identificadas pueden ser agrupadas como sugiere el esquema:

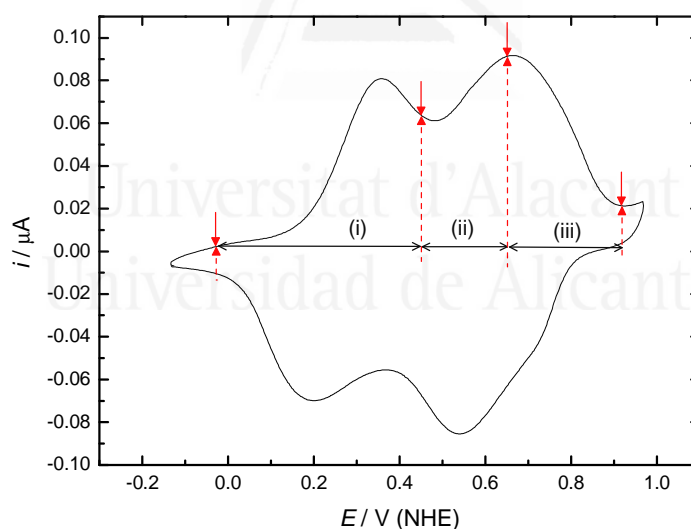


**Esquema 1.20.** Diagrama cualitativo de niveles energéticos para los distintos portadores en la estructura de la PANI, especificando las transiciones energéticas más relevantes en cada caso. **(A)** estructura fundamental - leucoemeraldina base; **(B)** polarón, **(C)** bipolarón; **(D)** excitón de entorno reducido; **(E)** excitón de entorno oxidado. Las flechas simples representan electrones. Las flechas dobles en el margen representan las transiciones energéticas más significativas.

Existe un tipo de portador que también debe ser considerado para completar esta descripción, se trata de los denominados bipolarones (Esquema 1.20.C). Químicamente el bipolarón equivale a la unidad quinona-imina protonada. Puede ser considerado el defecto precursor de los polarones, no obstante en la mayoría de situaciones su tiempo de vida es tan corto que su existencia aún como posible especie intermediaria es irrelevante. No obstante, el bipolaron puede aparecer en la fase final del dopado, bien como alternativa a la estructura polarónica o bien como el producto de ésta a potenciales más anódicos. Su existencia se ha constatado para la PANI en electrolitos fuertemente ácidos (pH 0-1) y su traza espectral consiste en una banda en la región de energías por encima de 1.4 eV, acompañada de otra en torno a 3.2 eV <sup>42</sup>. La idiosincrasia del bipolarón es la de un polarón muy energético debido a la cercanía de otro polarón al que se halla químicamente ligado. De ahí que las transiciones asociadas sean aún más energéticas que las de la estructura polarónica. En las condiciones en que el bipolarón es viable, el espectro evoluciona durante el dopado sin la aparición de puntos isosbéticos,

ya que el bipolarón cubre naturalmente la región energética entre la banda de la estructura polarónica y la de los excitones. Su ausencia, como en este caso da lugar a un punto isosbético en torno a 1.94 eV, indicativo de la desaparición de polarones para dar lugar a excitones sin formación de especies intermedias.

Por simplicidad es posible asociar los distintos tipos de portadores con los estados de oxidación/protonación de la PANI en que aparecen con más probabilidad. La transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  (Esquema 1.20.A) aparece en todos estados de oxidación, pero es más abundante en la leucoemeraldina. Los polarones y bipolarones aparecen típicamente en la forma emeraldina sal (Esquema 1.20.B y C), mientras que los segundos también están presentes formalmente en la pernigranilina sal, pues responde a la estructura de una quinona-imina di-protonada. No obstante, es probable que en la estructura totalmente oxidada no actúe como portador móvil. Los excitones a 2.1 eV (Esquema 1.20.D) son propios de la emeraldina base, mientras que los excitones con transición de 2.4 eV (Esquema 1.20.E) aparecen en la pernigranilina base.



**Figura 1.20.** Voltagrama estabilizado de PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> preparada sobre ITO y caracterizada a 10 mV/s en 0.005 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y pH 3. Las líneas punteadas definen aproximadamente los límites entre las regiones *i*, *ii* y *iii* del estudio UV-NIR.

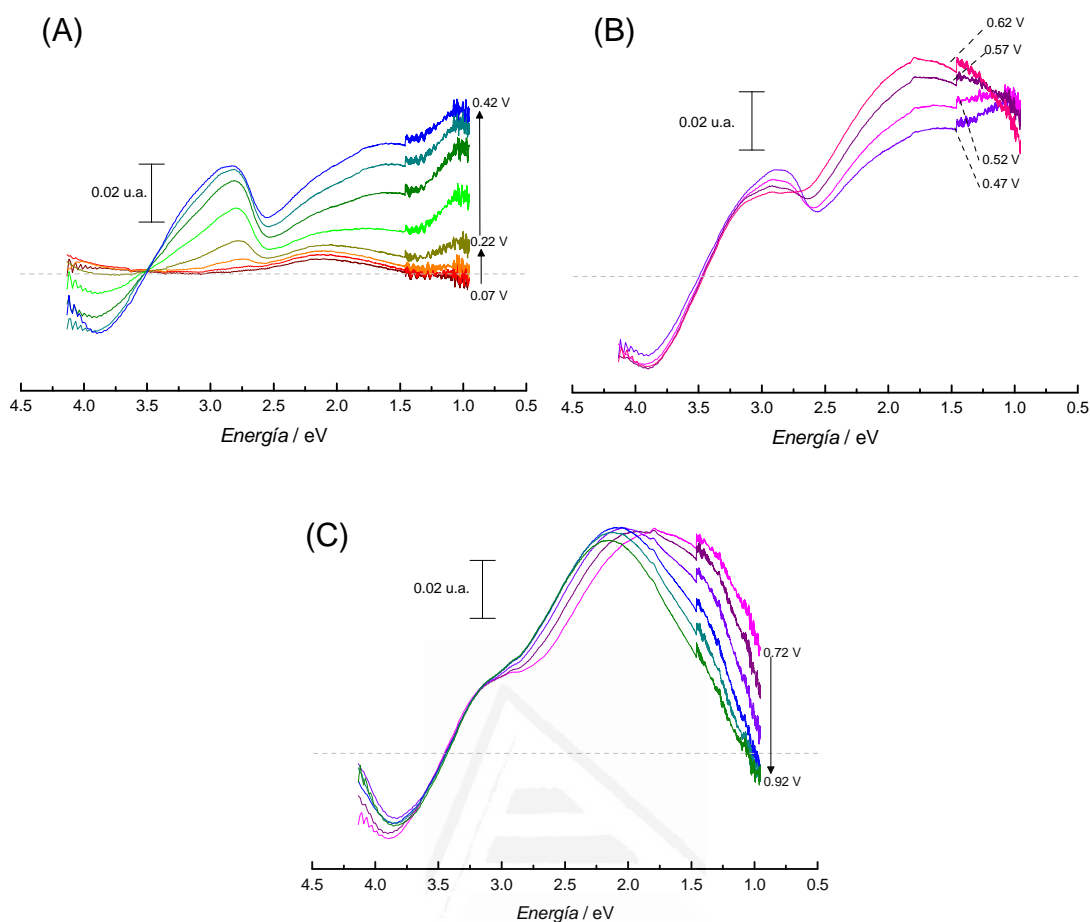
La voltametría del copolímero de alto grado de sulfonación en pH 3 y fuerza iónica baja, presenta igualmente dos picos claramente diferenciados para los procesos  $LS \rightarrow ES$  y  $ES \rightarrow PS$  (Figura 1.20). Es interesante comparar la evolución de su espectro con el de la PANI, ya que hasta el momento no se poseen evidencias de si la presencia de los

grupos sulfónicos puede influir en la naturaleza de los portadores de carga. Para reproducir las condiciones de baja fuerza iónica se optó por un electrolito 0.005 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ya que en disoluciones diluidas reproduce con más exactitud que el perclorato los resultados obtenidos anteriormente con KCl. Una división del barrido anódico en 3 regiones de potencial facilita su interpretación, siendo los intervalos: (i) -0.03 a 0.42 V, (ii) 0.42 a 0.62 V y (iii) 0.62 a 0.92 V.

En la región (i) se observa una primera etapa hasta 0.17 V en que tan sólo se observa una pequeña cantidad de excitones de baja energía (2.1 eV) (Figura 1.21.A). Este hecho aunque es poco significativo, no deja de ser sorprendente ya que se produce en unas condiciones de pH y potencial en que la presencia de estructuras tipo emeraldina base no era en absoluto predecible. A potenciales superiores comienzan a desarrollarse varias bandas. La más clara es la de los polarones libres con sus dos trazas espectrales situadas en 1.0 y 2.8 eV (Figura 1.21.A). Por otra parte, la zona de energías intermedias presenta también un notable ascenso sin que se definan claramente nuevos máximos. Es posible situar intuitivamente dos nuevas bandas centradas en torno a 2.1 y 1.6 eV, respectivamente, pero que aparecen bajo una única envolvente. La primera es indudablemente debida a la introducción de más excitones en la estructura polimérica poco oxidada. La segunda está en la región de los bipolarones. De hecho, un análisis detenido de la banda 2.8 eV revela en su cola hacia el azul una fuerte contribución en la región de 3.1 - 3.2 eV, lo que unido a la aparición de la banda en 1.6 eV supone una señal inequívoca de la presencia de bipolarones<sup>42</sup>.

En la región comprendida entre los picos de oxidación (ii), la población de polarones libres parece estabilizarse, mientras se produce un aumento en la región de los bipolarones (Figura 1.21.B). La banda se encuentra centrada ahora en 1.8 eV, indicando que la formación de nuevos bipolarones se produce en una estructura con una densidad de defectos significativa. Debido a la amplitud de la banda, no es posible descartar que prosiga la formación de excitones en la región superior a 2.0 eV. A diferencia de la PANI, el copolímero sulfonado no muestra la formación de la estructura polarónica (1.35 eV) en esta región de potencial.



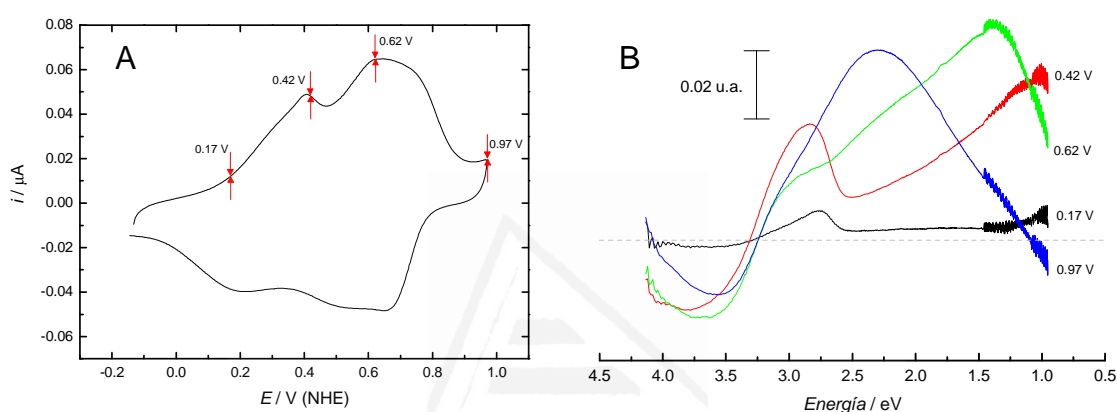


**Figura 1.21.** Secuencia de espectros UV-Vis-NIR para la oxidación potenciostática de PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> en un electrolito 0.005 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y pH 3. Regiones de potencial: -0.23 a 0.42 V (A), 0.47 a 0.62 V (B) y 0.67 a 0.97 V (C).

En la región (iii), la banda bipolarónica se desplaza de forma progresiva hacia la región de los excitones (Figura 1.21.C), indicando la existencia de una distribución de estructuras intermedias entre el bipolarón aislado y la formación de cadenas totalmente oxidadas. A su vez los polarones libres desaparecen de forma definitiva. Al completarse la oxidación, la posición de la banda excitónica (2.17 eV) queda notablemente desplazada hacia el infrarrojo cercano. En PANI esta energía sería más propia de la emeraldina base, sin embargo, en el caso de PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> existen dos fenómenos que justifican este desplazamiento batocrómico para el excitón en la estructura pernigranilina. Por una parte, la presencia de las unidades quinona-imina con grupos sulfónico unidos covalentemente que favorece la formación de excitones estabilizados (menos energéticos), debido al carácter electro-atractor del sustituyente. Por otra parte, la presencia de protones en la pernigranilina como resultado del auto-dopado, da lugar a

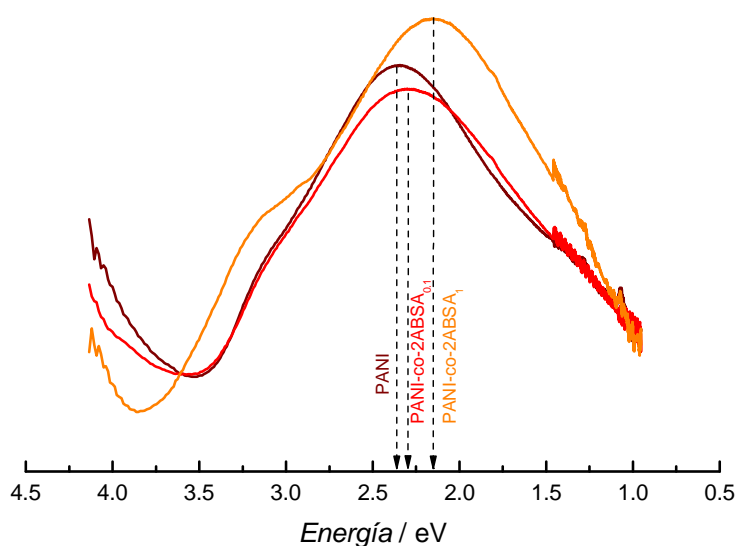
la persistencia de las estructuras bipolarónicas, con el consiguiente ensanchamiento de la banda hacia el rojo.

Este estudio preliminar unido a los estudios voltamétricos anteriores confirma que la presencia de los aniones fijos en la estructura del polímero influye a distintos niveles: 1) aparición del efecto Donan y aumento del pKa de las distintas formas del polímero, 2) cambios en el mecanismo de compensación de portadores de carga, forzando flujo de iones positivos y 3) cambios en la naturaleza de los portadores y su comportamiento.



**Figura 1.22.** (A) Voltagrama de una película de PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> preparada sobre ITO y caracterizada a 10 mV/s en 1 M NaClO<sub>4</sub> y pH 3. (B) Espectros UV-Vis-NIR a potenciales seleccionados para la oxidación potencioestática de PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> en un electrolito 1 M NaClO<sub>4</sub> y pH 3.

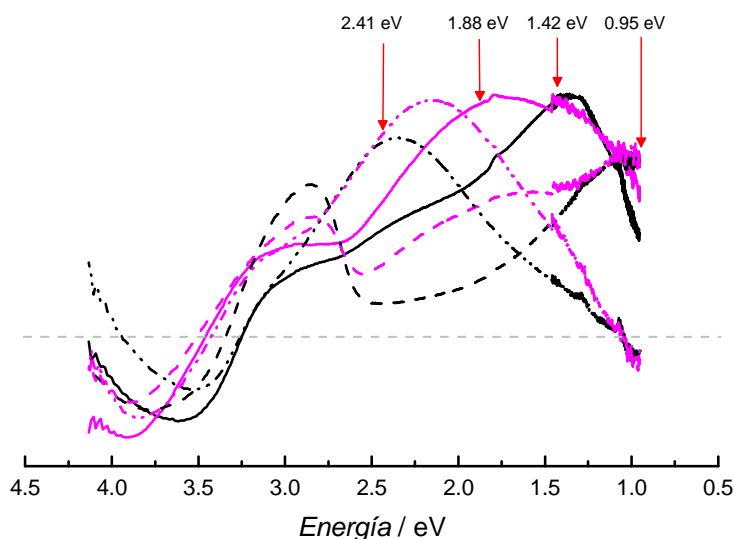
En el caso del copolímero de bajo nivel de sulfonación, PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub>, caracterizado en pH 3 y elevada fuerza iónica (1 M NaClO<sub>4</sub>) el comportamiento es esencialmente idéntico al de la PANI (Figura 1.22). Cabe destacar, no obstante, que la posición de la banda del excitón se desplaza ligeramente hacia el rojo (Figura 1.22.B). La posición de dicha banda se confirma sensible al grado de sulfonación del polímero, dando los siguientes valores: 2.36, 2.31 y 2.17 eV para la PANI, el PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> y el PANI-co-2ABSA<sub>1</sub>, respectivamente (Figura 1.23).



**Figura 1.23.** Comparación de espectros UV-Vis-NIR adquiridos en el extremo de mayor potencial del barrido anódico. Las flechas discontinuas indican la posición del máximo de la banda de excitones en cada caso.

### 2.3.2. Estudio potenciodinámico UV-Vis-NIR

El estudio UV-Vis-NIR potencioestático de la oxidación sirve para familiarizarse con los distintos tipos de portadores de carga. Es interesante, no obstante, extender el estudio al barrido catódico para constatar si la asimetría observada en ciertos casos (estudio voltamétrico con la fuerza iónica) entre los mecanismos que rigen la oxidación y los que operan en la reducción tiene algún tipo de relación con los portadores de carga. Es posible realizar este estudio de forma potenciodinámica fijando la longitud de onda deseada en las proximidades del máximo de la banda correspondiente a cada traza espectral. Este tipo de estudios son especialmente interesantes ya que contribuyen a comprender el material desde un punto de vista dinámico que es tal como se observa a través de la voltametría, ganando información sobre los procesos cinéticamente más favorables. El seguimiento dinámico de la absorción a una energía determinada se complementa con un estudio mixto en que el ciclado es detenido a ciertos potenciales para registrar su espectro en condiciones de particular interés.

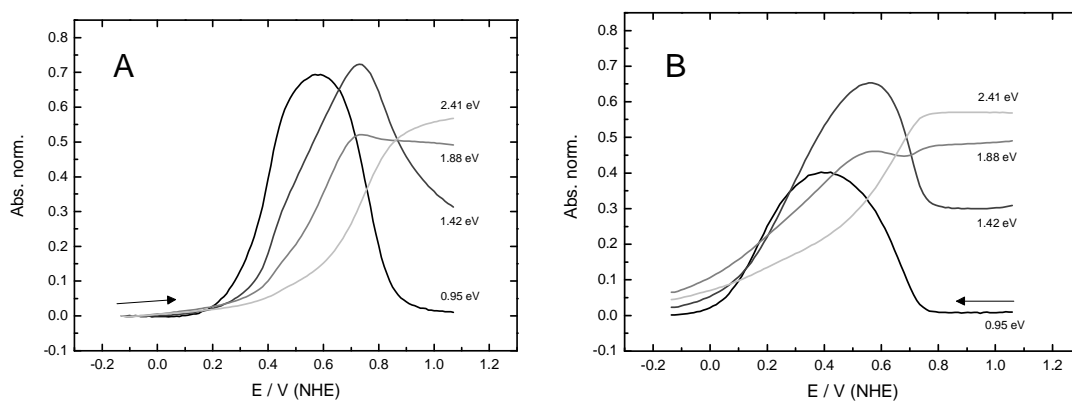


**Figura 1.24.** Espectros seleccionados para PANI ( — ) y PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> ( ——— ), representativos de las regiones i ( — — — ), ii ( ——— ) y iii ( - - - - ). Las flechas indican los valores de energía elegidos para el seguimiento potenciodinámico.

Con este objetivo se llevó a cabo la monitorización a las siguientes longitudes de onda: 0.95 eV (polarones libres), 1.42 eV (estructura polarónica / bipolarones), 1.88 eV (bipolarones entorno oxidado / excitones en entorno reducido), 2.41 eV (excitones en entorno oxidado), realizando el barrido a una velocidad de 10 mV/s. La Figura 1.24 ilustra la posición de las energías que serán registradas durante la voltametría sobre una selección de los espectros previamente analizados. Los valores de absorbancia fueron normalizados usando el máximo de absorbancia registrado para la banda de los anillos bencenoides ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), tomado a potenciales en que el polímero se encuentra en el estado leucoemeraldina.

En primer lugar analizaremos la evolución de las distintas señales espectroscópicas para la PANI en medio 1 M NaClO<sub>4</sub> de pH 3. En estas condiciones, el primer tipo de portador en ser introducido es el polarón libre, coincidiendo con el inicio del primer pico de oxidación (0.25 V) (Figura 1.25.A). La cantidad de polarones crece rápidamente y con un desfase de entre 50 y 100 mV comienzan a formarse las primeras estructuras polarónicas en algunos dominios del polímero. La máxima concentración de polarones libres se alcanza en la región entre picos, para un potencial de 0.57 V, mientras que el

máximo de los dominios con estructura polarónica se alcanza con un desfase de 150 mV hacia potenciales anódicos. Este punto de inflexión coincide aproximadamente con el máximo del segundo pico de oxidación.



**Figura 1.25.** Señales de absorbancia de PANI en 1 M NaClO<sub>4</sub> y pH 3 registradas a 0.95 eV ( — ), 1.42 eV ( — ), 1.88 eV ( — ) y 2.41 eV ( — ) para (A) el barrido anódico y (B) el barrido catódico a una velocidad de 10 mV/s.

La línea correspondiente a 1.88 eV no aporta información relevante en este caso, ya que la señal registrada procede en realidad de la periferia de otras bandas. Por su parte, la señal a 2.41 eV indica que la aparición de unidades tipo quinona-imina comienza a ser significativa tras el primer pico de oxidación, pero su desarrollo sólo se acelera al sobrepasarse el máximo del segundo pico, es decir, en la zona final de la oxidación. Uno de los aspectos más destacados es que la señal a 1.42 eV no cae a cero en el límite anódico. Este hecho parece indicar la persistencia de una cierta cantidad de dominios polarónicos, que de acuerdo con la intensidad de la señal estaría próxima a la mitad de su valor máximo. No obstante, hay que tener en cuenta que en este rango de potencial la banda ancha del excitón domina el espectro y su cola hacia el rojo también está contribuyendo a esta señal.

Pasamos a continuación a analizar la reducción de la película (Figura 1.25.B). La introducción de polarones con movilidad restringida por reducción de la pernigranilina ocurre a 0.76 V, coincidiendo con el inicio de la desaparición de los excitones. Por su parte, la introducción de polarones libres comienza con un mínimo desfase catódico de tan solo 25 mV respecto a los anteriores. Este conjunto de cambios coincide precisamente con el inicio del pico de reducción de la pernigranilina.

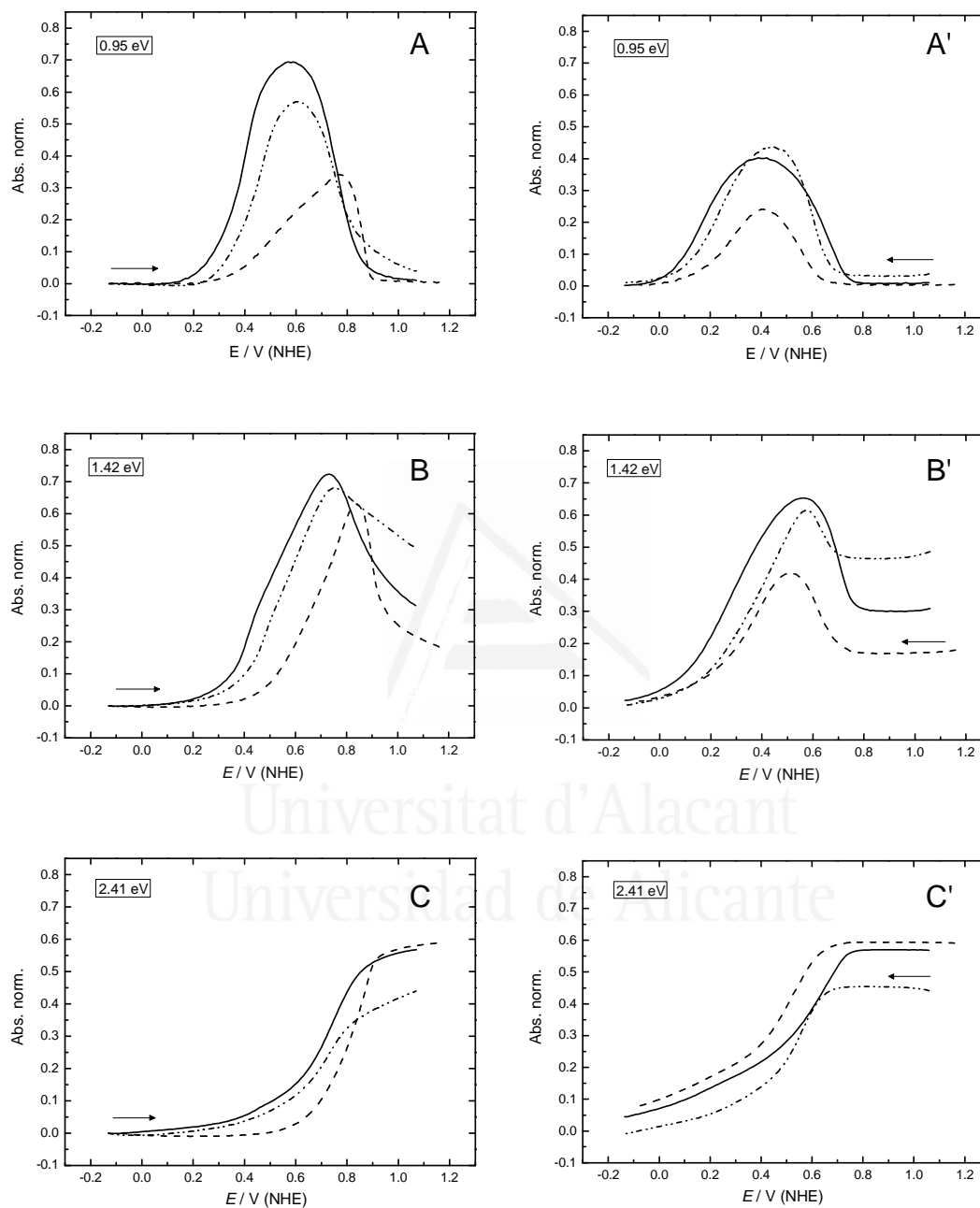
El máximo para la estructura polarónica se alcanza en 0.57 V, coincidiendo con la máxima corriente del segundo pico de reducción. Con un desfase catódico de 150 mV se obtiene la máxima población de polarones libres, no obstante, a este potencial la señal de los polarones localizados aún sigue siendo mayor. Este hecho contrasta notablemente con la tendencia observada durante el barrido anódico, donde cada dominio pasa por los 3 estados (*polarón libre*  $\rightarrow$  *polarón organizado*  $\rightarrow$  *excitón*) de forma secuencial. En reducción, por el contrario, parece que algunos dominios se resisten a la formación de polarones libres, mientras otros sí siguen la secuencia habitual. Esto explicaría el descenso en la señal a 0.95 eV y el ensanchamiento de la señal a 1.42 eV, así como la desaparición simultánea de ambas en la región del primer pico de reducción.

A continuación, se repite el estudio transfiriendo el polímero a un electrolito de baja fuerza iónica (0.005 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 3) y a otro de elevada fuerza iónica en presencia de una especie tamponadora (0.5 M NaClO<sub>4</sub> + 0.5 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, pH 3) (Figura 1.26).

El descenso de la fuerza iónica tiene un efecto desestabilizador sobre la emeraldina sal, cuya ventana de estabilidad se reduce drásticamente. Este hecho queda refleja espectroscópicamente en que todos los portadores de carga de la estructura se desarrollan en un margen estrecho de potencial entre 0.4 y 0.9 V aproximadamente. La introducción de polarones libres se retrasa unos 200 mV. Los máximos de las señales de 0.95 y 1.42 eV se dan con un estrecho margen de 70 mV en torno a 0.8 V, cayendo su concentración de forma brusca al seguir aumentando el potencial. El desarrollo de los excitones se produce fundamentalmente entre 0.6 y 0.9 V.

Además de limitarse el rango de estabilidad de los portadores de carga, existe otro efecto como es el debilitamiento de las señales polarónicas (Figura 1.26.A/A' y B/B'). La concentración de polarones libres se reduce aproximadamente a la mitad, mientras que los dominios con polarones localizados o estructura polarónica suponen 2/3 de los valores propios de electrolitos más concentrados. No obstante, la cantidad de excitones generados se mantiene, es decir, el polímero alcanza el mismo grado de oxidación, lo que sugiere que parte de los dominios están siendo oxidados sin dar lugar a portadores de carga. Esto implica que algunos dominios evolucionan mediante un mecanismo en que la oxidación de anillos bencenoides viene acompañada de una desprotonación de la

estructura, debido a la escasez de aniones para neutralizar los polarones que se generarían. Desde el punto de vista del modelo equivale a la oxidación de la leucoemeraldina base para dar emeraldina y pernigranilina base.



**Figura 1.26.** Señales de absorbancia de PANI en distintos electrolitos a pH 3: 1 M  $\text{NaClO}_4$  (—), 0.005 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (---) y 0.5 M  $\text{NaClO}_4$  + 0.5 M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (- - - -). Energías: 0.95 eV (A/A'), 1.42 eV (B/B'), 2.41 eV (C/C'), el segundo gráfico de cada par corresponde al barrido catódico.

En el barrido catódico el comportamiento se asemeja al observado en 1 M  $\text{NaClO}_4$ , con ensanchamiento de la región de estabilidad de los polarones localizados en su cola

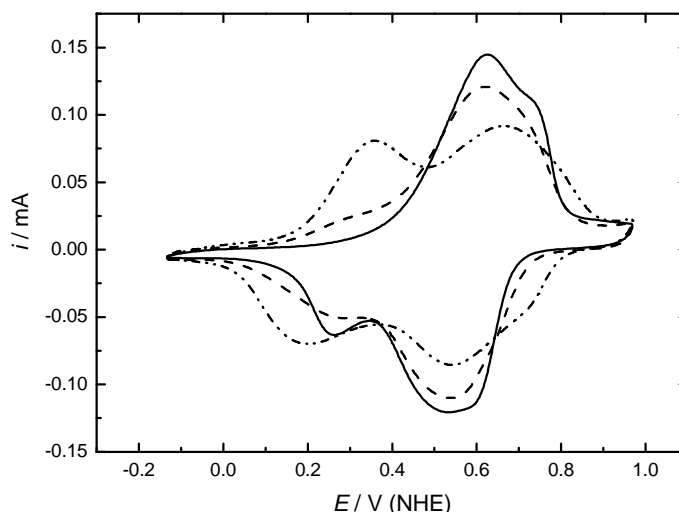
catódica y notable descenso en la intensidad de las dos señales polarónicas, indicando un aumento de las regiones reducidas sin formación de portadores de carga.

En un medio tamponado a pH 3 de fuerza iónica elevada, el comportamiento en el barrido anódico es muy similar al de un medio no tamponado, salvo por un pequeño desfase en el inicio de la oxidación (Figura 1.26). No obstante, es llamativa la elevada persistencia de los polarones tras la oxidación, especialmente en lo que respecta a la señal a 1.42 eV (Figura 1.26.B). Esto supone un aumento de algo más de un 50% en la cantidad de dominios que mantienen la estructura polarónica respecto a un medio no tamponado. De forma complementaria, se observa un descenso del número de excitones en el límite anódico estimado en un 25% (Figura 1.26.C). Además el espectro tomado en el estudio complementario a 1.07 V, revela que el excitón se encuentra centrado en 2.22 eV que constituye un valor notablemente bajo, interpretándose como un entorno parcialmente oxidado.

En el barrido catódico se observa que la reducción en la intensidad de las señales polarónicas es mínima en comparación con los electrolitos no tamponados (Figura 1.26.A' y B'). Además un análisis detenido revela que la evolución de los dominios es secuencial como en la oxidación, siguiendo la pauta: *polarones localizados* → *polarones libres* → *segmentos bencenoides*. Parece claro que el medio tamponado favorece la introducción de polarones por reducción y facilita la formación de polarones libres a partir de la estructura polarónica.

Uno de los aspectos singulares observados en el estudio voltamétrico previo, es la aparición a pH 3 de un pre-pico de oxidación para el copolímero PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> que se identificó como posible evidencia de la existencia de dominios auto-dopados en forma de leucoemeraldina sal. Dicho pre-pico era especialmente evidente en medios de fuerza iónica baja. Tiene interés, por tanto, estudiar la influencia de dichos dominios en la oxidación del polímero. A continuación, se presenta el estudio UV-Vis-NIR potenciodinámico de los 3 polímeros de referencia en medio 0.005 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 3, cuyos voltagramas en ITO se representan en la Figura 1.27.

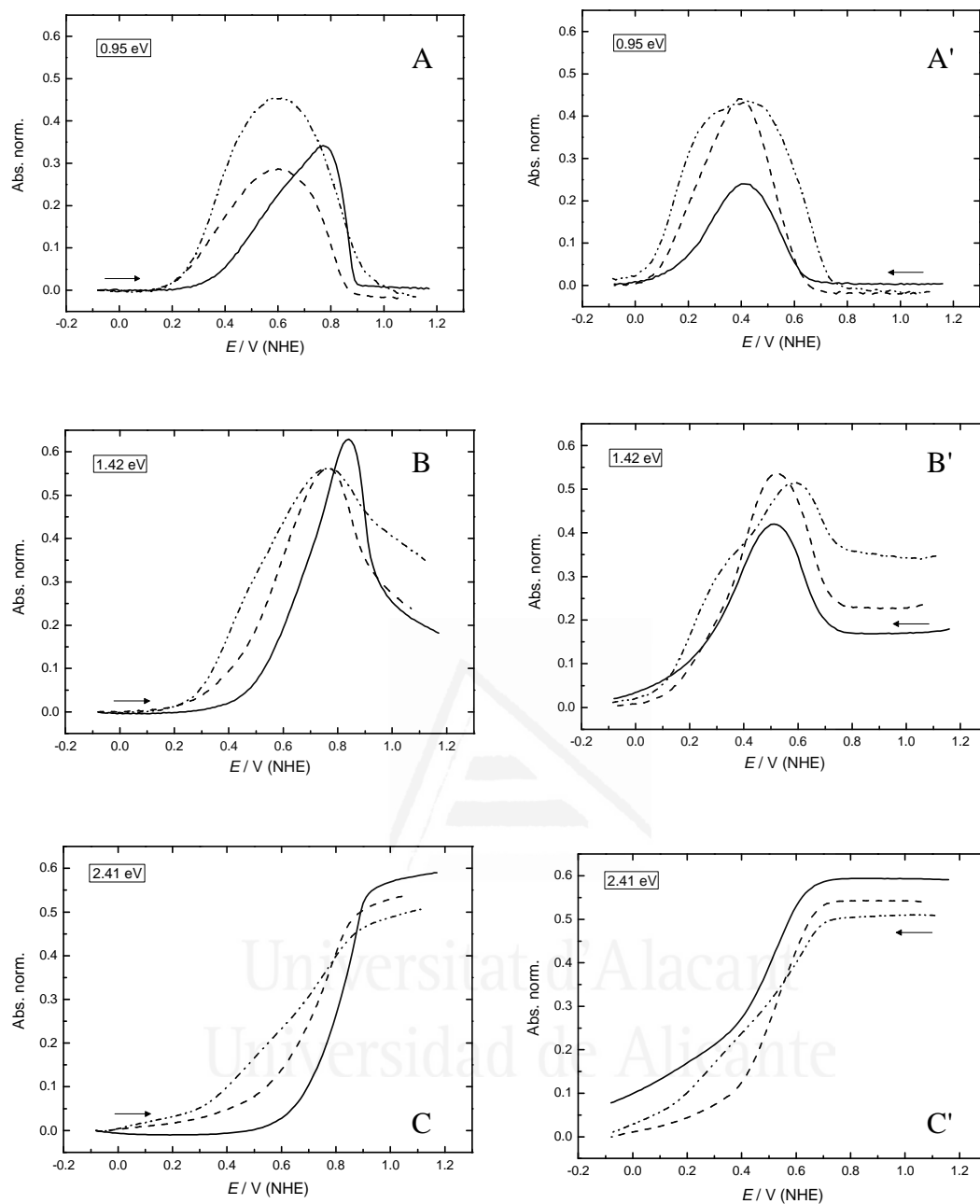




**Figura 1.27.** Voltagramas estabilizados a 10 mV/s en 0.005 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y pH 3 para: PANI ( ———), PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> ( — — — ) y PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> ( - - - - ).

La señal a 0.95 eV revela que la inserción de polarones libres en el copolímero PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> se inicia a los potenciales del pre-pico, coincidiendo con el potencial al que esto ocurre en PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> (Figura 1.28.A y B). Esto supone un adelanto de 200 mV respecto a la inserción de los polarones en la PANI y un cambio global en la dinámica de los portadores de carga. La máxima población de polarones libres se da a un potencial de 0.60 V al igual que en el copolímero altamente sulfonado. Por su parte, la aparición de dominios polarónicos también se adelanta.

En el barrido catódico la dinámica de los polarones en el copolímero poco sulfonado cambia, asemejándose más a la de la PANI que a la de su homólogo altamente sulfonado (Figura 1.28.A' y B'). Esto parece indicar que el grado de auto-dopado de este copolímero no es suficiente para estabilizar la forma protonada de la pernigranilina. No obstante, la cantidad de polarones introducidos por reducción es mayor que en la PANI. Esto significa que hay menos dominios que evolucionen a través del estado emeraldina base, ya que la presencia de algunos aniones fijos en la estructura favorece la formación de los polarones aún en condiciones de escasez de aniones externos. El ensanchamiento de la región de estabilidad de los polarones libres (0.95 eV) hacia potenciales catódicos (Figura 1.28.A') es un reflejo de la existencia de dominios auto-dopados que estabilizan la forma leucoemeraldina sal. Además, se observa que los dominios tienden a pasar secuencialmente de la estructura de polarones ordenados a la de polarones libres.

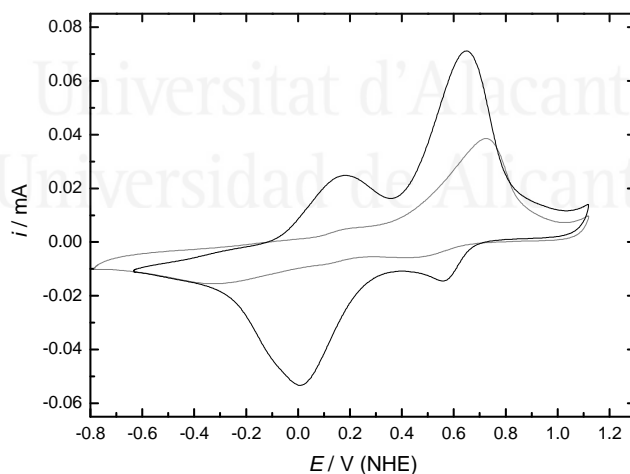


**Figura 1.28.** Señales de absorbancia en 0.005 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y pH 3 para: PANI ( ——— ), PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> ( - - - ) y PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> ( ····· ). Energías: 0.95 eV (A/A'), 1.42 eV (B/B'), 2.41 eV (C/C'), el segundo gráfico de cada par corresponde al barrido catódico.

El copolímero PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> presenta un amplio rango de estabilidad para los defectos portadores de carga (Figura 1.28). El comportamiento de éstos tiene tres rasgos a destacar: (a) la introducción de portadores es secuencial tanto por oxidación como por reducción, es decir, los dominios pasan por una estructura en que predominan los polarones libres (0.95 eV) y otra en que predominan los bipolarones -sustituyen a la estructura polarónica- (1.42 eV); (b) la máxima cantidad de polarones y bipolarones

introducida por oxidación se alcanza también por reducción y, por último, (c) la cantidad de bipolarones retenida en el polímero es muy elevada en el límite anódico, lo cual no es sorprendente dada la prevalencia de dominios de pernigranilina sal donde los bipolarones pueden seguir existiendo. De hecho la cantidad final de unidades quinonimina (2.41 eV) es muy similar a la de los otros polímeros, indicando que la oxidación es prácticamente completa. Por otra parte, se detecta que la señal de los excitones (2.41 eV) presenta en el inicio del barrido anódico un ligero crecimiento. Esta observación está conectada con la inserción de excitones en un entorno aromático (2.1 eV) registrada en el estudio potencioestático previo.

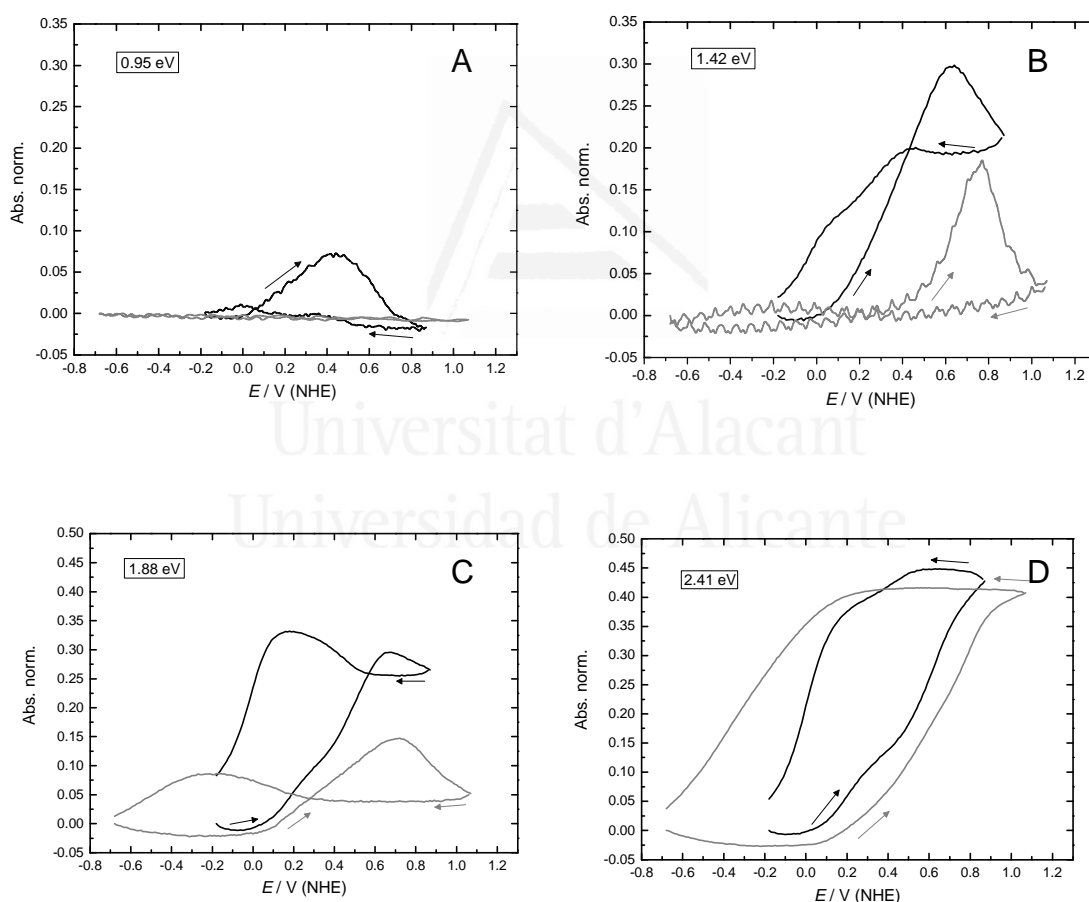
El estudio voltamétrico a pH 6 mostraba como principal resultado la existencia de auto-dopado en el copolímero PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> (Figura 1.16.A). La espectroscopía UV-Vis-NIR llevada a cabo en 0.005 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 6 ratifica este resultado, su voltagrama se muestra comparado con el de la PANI en el mismo electrolito (Figura 1.29). Resulta ilustrativo comparar la evolución de las señales de polarones y excitones del copolímero con las de la PANI en idénticas condiciones (Figura 1.30).



**Figura 1.29.** Voltagramas estabilizados a 10 mV/s en 0.005 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y pH 3 de PANI ( — ) y PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> ( — ).

En el copolímero se observa la inserción de polarones a partir de 0.0 V, que es justo donde se inicia el primer pico voltamétrico, el cual es asignado a la oxidación  $LS \rightarrow ES$ . La inserción de polarones libres (0.95 eV) y localizados (1.42 eV) ocurre simultáneamente, siendo los segundos unas 4 veces más abundantes (Figura 1.30). En

este caso no hablaremos de estructura polarónica -aunque también puede darse- al referirnos a la señal registrada a 1.42 eV sino, en general, de polarones de movilidad restringida o localizados. En este grupo se engloban, entre otros, aquellos polarones que se encuentran estabilizados en un átomo de nitrógeno contiguo a un grupo sulfonato, y los que se generan en defectos de la estructura de tipo fenacínico (Esquema 1.18). Estos polarones aunque escasos en comparación a las cantidades generadas en electrolitos ácidos, son sin embargo bastante resistentes a la oxidación como demuestra la elevada intensidad de su señal en el límite anódico. Por reducción no se introduce ningún tipo de polarón en el polímero, no obstante los polarones localizados que resistieron la oxidación persisten hasta un potencial de reducción de 0.40 V.



**Figura 1.30.** Señales de absorbancia registradas en 0.005 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y pH 3 para: PANI ( — ) y PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> ( - - - ). Energía: 0.95 eV (A), 1.42 eV (B), 1.88 eV (C) y 2.41 eV (D).

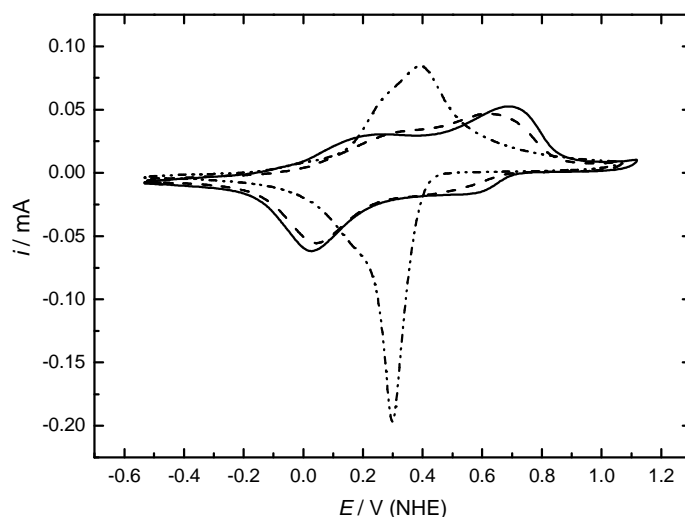
La PANI no presenta auto-dopado y por tanto carece de la posibilidad de estabilizar polarones libres en su estructura (Figura 1.30.A). Sí aparecen, no obstante, polarones

localizados asociados a defectos de las cadenas, pero lo hacen a potenciales elevados cuando la oxidación de la película ya ha comenzado por otros medios (Figura 1.30.B). Estos polarones son extraídos irreversiblemente a potenciales anódicos elevados y no se recuperan en la reducción del material.

Por su parte, las estructuras quinoides en el copolímero se desarrollan de forma prácticamente solapada con la introducción de los polarones, como se deduce del desarrollo de la banda a 2.41 eV (Figura 1.30.D). Los dominios con polarones parecen actuar como "sumidero" de electrones para la rápida oxidación del resto de la película. En estas condiciones, la señal registrada a 1.88 eV sí aporta información relevante ya que los dominios que pasan por el estado emeraldina base representan una parte importante del material (2.1 eV). En la oxidación del copolímero la intensidad de esta banda corre paralela a la de los polarones localizados y los excitones tipo pernigranilina, invitando a pensar que los dominios con polarones son mayoría (Figura 1.30.C). En la reducción, no obstante, se ve claramente que no se generan apenas nuevos polarones, mientras que la absorción a 1.88 eV propia de la emeraldina base experimenta un aumento en la región de 0.5 a 0.1 V. La asimetría entre la oxidación y la reducción queda claramente reflejada en este hecho.

En la PANI en cambio, tanto la oxidación como la reducción evolucionan fundamentalmente a través de la formación de dominios emeraldina base, tal como refleja la evolución de la señal a 1.88 eV (Figura 1.30.C). Mientras la oxidación comienza con un pequeño desfase anódico de unos 100 mV respecto a la oxidación de los dominios leucoemeraldina sal en el copolímero, el sobrepotencial para la reducción  $PB \rightarrow EB$  es de unos 200 mV en el inicio y casi 400 mV en el máximo.

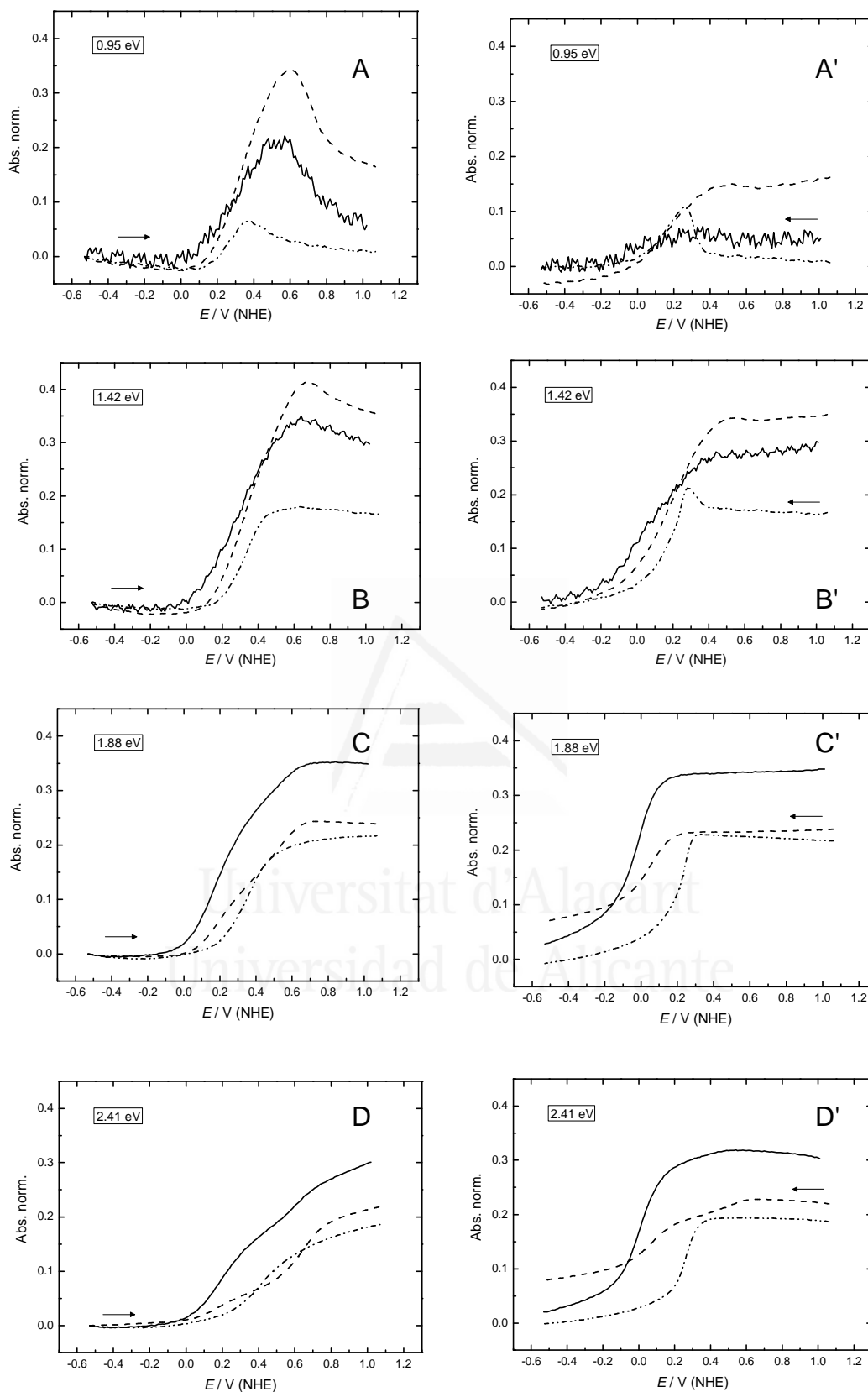
Para finalizar este estudio se analiza el comportamiento del copolímero de alto grado de sulfonación, PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> a pH 6, en distintos electrolitos: 0.005 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 M NaClO<sub>4</sub> y 0.5 M NaClO<sub>4</sub> + 0.5 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, cuya voltametría en ITO se muestra en la Figura 1.31.



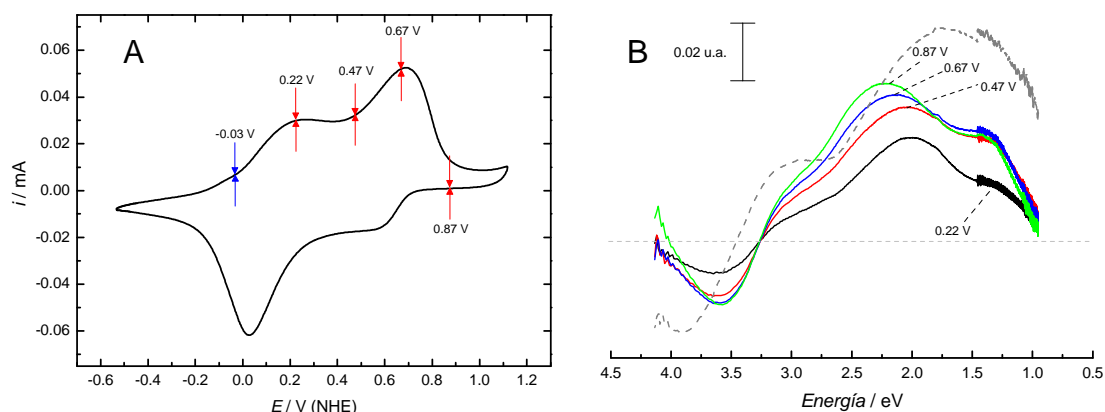
**Figura 1.31.** Voltametría a 10 mV/s de PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> a pH 6 en varios electrolitos: 1 M NaClO<sub>4</sub> ( ——— ), 0.005 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( - - - ) y 0.5 M NaClO<sub>4</sub> + 0.5 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ( - · - · ).

La evolución de los polarones en el medio más diluido es esencialmente idéntica a la del PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub>, tanto en la oxidación como en la reducción (Figura 1.32.A/A' y B/B'). La principal diferencia se observa en la población de polarones libres, la absorbancia del PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> alcanza los 0.21 frente a las 0.07 u.a. del copolímero menos sulfonado, lo que sugiere la existencia de una mayor cantidad de dominios autodopados. Conviene aclarar que el espectro a pH 6 ya no muestra las trazas de bipolarones, y en cambio sí aparece una banda significativa de polarones localizados situada en 1.35-1.40 eV (Figura 1.33.B).

En cuanto a los excitones existen dos diferencias significativas: (i) el número total de excitones introducido tras la oxidación desciende, su absorbancia cae de 0.45 a 0.32 u.a., y (ii) no hay evidencias de que la reducción evolucione preferentemente a través de la forma emeraldina base (Figura 1.32.C/C'). Ambos son indicios de la abundancia de aniones fijos en la estructura: en la primera observación se demuestra su efecto estabilizador sobre los polarones localizados, mientras que la segunda refleja el papel de los aniones fijos en la sustitución de los aniones externos para la formación de la estructura emeraldina sal. No obstante, a pesar de la abundancia de dichos aniones el copolímero no es capaz de introducir nuevos polarones durante el barrido catódico (Figura 1.32.A' y B').



**Figura 1.32.** Señales de absorbancia de PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> en distintos electrolitos a pH 6: 1 M NaClO<sub>4</sub> (—), 0.005 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (---) y 0.5 M NaClO<sub>4</sub> + 0.5 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (----). Energías: 0.95 eV (A/A'), 1.42 eV (B/B'), 1.88 eV (C/C') y 2.41 eV (D/D') el segundo gráfico de cada par corresponde al barrido catódico.



**Figura 1.33.** (A) Voltograma estabilizado de PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> a 10 mV/s en 1 M NaClO<sub>4</sub> y pH 6. (B) Selección de espectros UV-Vis-NIR para PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> representativos de las distintas regiones del barrido anódico en 1 M NaClO<sub>4</sub> y pH 6. A efectos comparativos se representa el espectro de PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> en 0.005 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y pH 3, adquirido a 0.62 V, extraído de la Figura 1.21 (B): (— — —).

En cuanto a la influencia del electrolito, se observa que la cantidad de polarones introducida por oxidación sigue la misma dependencia que podríamos predecir para la magnitud del efecto Donnan (Figura 1.32.A y B): Tampón fosfato < NaClO<sub>4</sub> 1 M < Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.005 M. A juzgar por la intensidad de la absorción en las distintas condiciones, el efecto de la fuerza iónica es secundario comparado con el de la introducción de especies tamponadoras.

Por otro lado, la cantidad de restos quinona-imina (excitones) introducidos por oxidación se reduce notablemente tanto en medios tamponados como en medios de baja fuerza iónica (Figura 1.32.D). Este hecho tiene una doble lectura: en electrolitos diluidos la cantidad de polarones que permanecen tras la oxidación aumenta indicando un menor grado de oxidación (Figura 1.32.B), mientras que en electrolitos tamponados parece responder a una disminución global de la cantidad de polímero electroactivo. Como última nota de interés cabe destacar que el tampón de fosfato es el único medio en que el polímero puede introducir polarones por reducción (Figura 1.32.A' y B'). Esto ocurre entre 0.4 y 0.3 V, coincidiendo con la aparición de un pico muy agudo en el barrido catódico.



#### 2.4. Estudio FTIR in situ

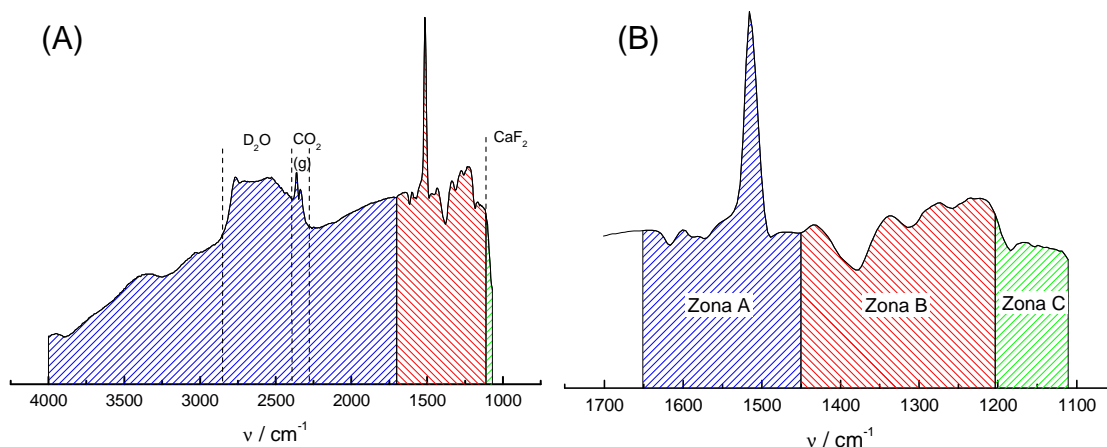
Existen en la literatura escasos ejemplos de uso de la espectroscopía infrarroja para el estudio in situ de la polianilina. No obstante, se trata de una técnica espectroscópica que puede servir como complemento al UV-Vis-NIR, ya que aporta información vibracional que puede servir para conocer los cambios estructurales que acompañan a la introducción de portadores de carga en el polímero.

Al igual que en el caso del UV-Vis-NIR, en FTIR in situ también se usa el espectro en el límite catódico (forma leucoemeraldina) como referencia y se sustrae a todos los demás. El resultado de este tratamiento da lugar a bandas positivas y negativas. A diferencia de los espectros UV-Vis-NIR, en este caso las bandas negativas son las que identifican nuevos modos vibracionales que aparecen en la muestra y que no se encontraban en el espectro de referencia. El motivo es que los espectros FTIR se manejan en reflectancia y no en absorbancia como era el caso en UV-Vis-NIR.

Esta estrategia de compensación de señales espurias no asegura, sin embargo, una buena resolución de la zona de longitudes de onda donde absorbe el agua, es decir, el rango de las deformaciones ( $1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ) y en la zona de tensiones del enlace O-H ( $3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ )<sup>62</sup>. Esto es debido a cambios en la concentración del agua en la capa delgada, asociados al flujo de iones que ocasiona la polarización del electrodo. Para paliar en parte este efecto, se realizó el estudio empleando agua deuterada como disolvente. Las posibles descompensaciones debidas a este disolvente se trasladan a la región de  $2500\text{ cm}^{-1}$ <sup>62</sup>, donde no se esperan señales relevantes para el presente estudio. Por el mismo motivo se emplea un electrolito que carece de absorciones significativas como es el KCl. El límite inferior del espectro lo marca la absorción en el infrarrojo del prisma de  $\text{CaF}_2$  que comienza en la región  $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ <sup>62</sup>.

A modo de ejemplo se presenta un espectro completo de PANI en estado emeraldina sal (Figura 1.34.A). La región de longitud de onda menor,  $4000\text{ a }1800\text{ cm}^{-1}$ , engloba las tensiones de los enlaces de C, N y O con hidrógeno, así como la de algunos tipos de enlaces múltiples<sup>62</sup>. Además en el caso de los polímeros tipo PANI, el espectro muestra en esta zona la denominada "cola" de conducción, que es en realidad el extremo

infrarrojo de la banda de una banda de los polarones libres, no observada en el anterior estudio UV-Vis-NIR centrada en 0.5 eV ( $= 2500 \text{ nm} = 4000 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>63</sup>.



**Figura 1.34.** (A) Espectro completo de FTIR de PANI en 1 M KCl y pH 3, adquirido a 0.65 V y procesado usando el espectro a -0.05 V como referencia. (B) Ampliación del espectro anterior mostrando la región de interés para el presente estudio.

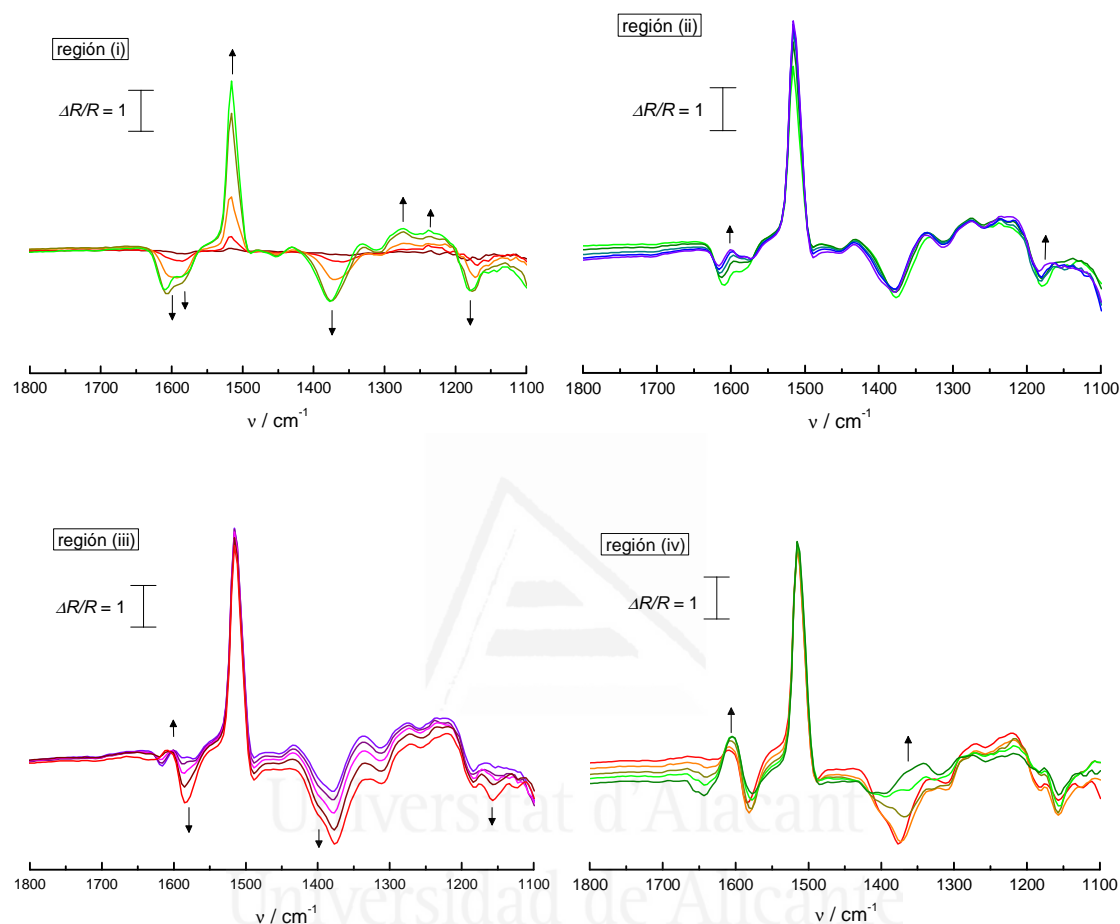
La principal información estructural se obtiene de la región situada por debajo de  $1800 \text{ cm}^{-1}$ . En el caso de los polímeros de la familia de la PANI es posible analizar el espectro dividiéndolo en tres grandes zonas (Figura 1.34.B): (A)  $1650\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$ , (B)  $1450\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$  y (C)  $1200\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ . La primera engloba los modos vibracionales propios de los anillos, la segunda las tensiones C-N, mientras que la tercera corresponde fundamentalmente a las deformaciones de los enlaces C-H<sup>64</sup>.

A continuación se presenta la serie espectral para la oxidación de PANI en 1 M KCl y pH 3, dividida en cuatro regiones de potencial para facilitar su interpretación: (i) 0.23 a 0.43 V, (ii) 0.43 a 0.63 V, (iii) 0.63 a 0.83 V y (iv) 0.83 a 1.03 V (Figura 1.35). Las dos primeras se corresponden con las del estudio potenciostático UV-Vis-NIR, mientras que la tercera y la cuarta abarcan el último rango de la oxidación.

En la primera región (i) que va desde 0.23 a 0.43 V, se observan los siguientes cambios:

**Zona A:** Se observa el desarrollo de una banda negativa ancha resultado de dos modos centrados en  $1605$  y  $1585 \text{ cm}^{-1}$ , su desarrollo va acompañado del de una banda positiva en  $1516 \text{ cm}^{-1}$ . Las bandas a  $1585 \text{ cm}^{-1}$  y  $1516 \text{ cm}^{-1}$  constituyen la traza característica de

la oxidación de la estructura del polímero, con transformación de anillos bencenoides en quinoides<sup>65</sup>. La primera corresponde a la formación nuevas unidades quinonaimina, mientras que la segunda indica la desaparición de anillos aromáticos. La asignación del modo situado en  $1605\text{ cm}^{-1}$  se discutirá más adelante.



**Figura 1.35.** Secuencia de espectros FTIR adquiridos en régimen potencioestático y procesados usando como referencia el obtenido a  $-0.05\text{ V}$ , para la oxidación de PANI en  $1\text{ M KCl}$  y  $\text{pH } 3$ .

Zona B: De nuevo se observan dos bandas de polaridad opuesta. La positiva, por debajo de  $1300\text{ cm}^{-1}$ , indica la desaparición de enlaces C-N de grupos amino secundarias ( $1274\text{ cm}^{-1}$ )<sup>65</sup>. Por su parte, la negativa corresponde, según la mayoría de autores, a la formación de enlaces C-N de orden superior a 1<sup>65,66</sup>. Inicialmente esta banda tiene su máximo en  $1359\text{ cm}^{-1}$  y a medida que crece se desplaza a mayores energías, hasta quedar situada en  $1374\text{ cm}^{-1}$ .

Zona C: Aparece una única banda negativa que se desarrolla rápidamente entre  $0.33$  y  $0.38\text{ V}$  y tiene su máximo en  $1175\text{ cm}^{-1}$ .

En la región (ii) comprendida entre los picos de oxidación de la PANI, 0.43 a 0.63 V, los cambios son menos relevantes, pero cabe destacar algunos:

Zona A: El crecimiento de las bandas anteriormente identificadas se detiene, mientras surge una banda positiva en torno a  $1600\text{ cm}^{-1}$  que distorsiona la región negativa observada en (i).

Zona B: La región no presenta nuevas bandas, pero sí se observa que continúa la migración hacia el azul de la banda negativa, alcanzando los  $1379\text{ cm}^{-1}$  al potencial de 0.53 V y superiores, para completar un desplazamiento de  $20\text{ cm}^{-1}$  desde su posición inicial.

Zona C: La única banda registrada desaparece lentamente en este rango de potencial.

La región (iii) va desde 0.63 a 0.83 V y cabe indicar que el espectro experimenta en ella un desplazamiento negativo de la línea base especialmente visible por debajo de  $1500\text{ cm}^{-1}$ .

Zona A: Las bandas propias de la oxidación de la estructura vuelven a crecer en este tramo de potencial, mientras que la banda a  $1606\text{ cm}^{-1}$  desaparece.

Zona B: las bandas se desplazan negativamente por la distorsión de la línea base, sin embargo, la única novedad es la aparición de un hombro a  $1400\text{ cm}^{-1}$  en la banda negativa, que puede estar relacionado con la formación de enlaces C=N en una estructura sin posibilidad de deslocalización como sería la pernigranilina o la emeraldina base.

Zona C: se desarrolla una nueva banda negativa a  $1155\text{ cm}^{-1}$ , que es probablemente una deformación en el plano del C-H del anillo aromático que sólo se activa en presencia de anillos quinoides contiguos<sup>67</sup>.

La región (iv) corresponde a la zona final del segundo proceso de oxidación del polímero, 0.83 a 1.03 V.

Zona A: confirma que el máximo grado de oxidación ya se ha alcanzado. La banda positiva en torno a  $1600\text{ cm}^{-1}$  sigue creciendo ligeramente, mientras se desarrolla una pequeña región negativa entre  $1640$  y  $1660\text{ cm}^{-1}$ . Esta última puede estar relacionada con la sobreoxidación de la estructura dando lugar a la degradación de la cadena polimérica. Probablemente esté relacionada con aparición de grupos carbonilo (quinonas) por hidrólisis del enlace C-N<sup>56</sup>, así como de anillos fenacínicos oxidados originados por la ciclación de unidades *orto* sustituidas<sup>57</sup>.

Zona B: es la que registra mayores cambios, ya que la banda negativa desaparece por completo, quedando únicamente pequeñas bandas negativas en  $1415$ ,  $1395$  y  $1320\text{ cm}^{-1}$ . Las primeras pueden estar relacionadas con la tensión C=N en unidades quinonaimina<sup>68</sup>, mientras que la de menor frecuencia puede deberse a la tensión C-N de las unidades bencenoides en la estructura totalmente oxidada.

Zona C: la banda negativa en  $1155\text{ cm}^{-1}$  decrece ligeramente sin llegar a desaparecer.

En este primer estudio se han identificado inequívocamente las bandas observadas en  $1585$ ,  $1516$  y  $1274\text{ cm}^{-1}$ . Para las bandas situadas en  $1395$ ,  $1320$  y  $1155\text{ cm}^{-1}$  se han propuesto asignaciones probables basadas en estudios de ATR in situ y FTIR en pastilla. Las bandas aparecidas en  $1655$ ,  $1640$ ,  $1415$  y  $1235$ , aunque poco relevantes ofrecen dudas sobre su origen. No obstante, en todos los casos se trata de bandas que se pueden asignar a los estados totalmente oxidado o totalmente reducido del polímero. Un grupo aparte es el formado por las bandas en  $1605$ ,  $1379$ - $1359$  y  $1175\text{ cm}^{-1}$ , puesto que se desarrollan al inicio de la oxidación y desaparecen más adelante. Esto hace sospechar que puedan estar relacionadas con los portadores de carga.

Las bandas que aparecen a  $1605$  y  $1175\text{ cm}^{-1}$  corresponden a modos vibracionales del anillo bencenoide activos en Raman<sup>69</sup>. Un estudio de absorción fotoinducida llevado a cabo por MacCall y otros autores<sup>3</sup> revela que la activación en el Infrarrojo de estos modos -en el estudio  $1592$  y  $1166\text{ cm}^{-1}$ - es posible al introducir portadores de carga en las cadenas. Dichos portadores de carga pueden ser móviles como los polarones (emeraldina sal) o simples anillos oxidados estáticos como los excitones (emeraldina base). El resultado es la ruptura de la simetría de los *para*-sustituyentes del anillo

bencenoide anexo. La asimetría inducida es la que da lugar a la aparición de dichas bandas, por ello en adelante serán denominadas bandas de asimetría. Su aparición se produce en la región (i) coincidiendo con el primer pico de oxidación, es decir con la introducción de los polarones. Su desaparición comienza en la región (ii), donde aparentemente la oxidación de la película se detiene. Probablemente se deba a la reorganización de los polarones introducidos dando lugar a dominios con estructura polarónica. En dicha estructura resonante la simetría se recupera, lo que explicaría que estas bandas comiencen a desaparecer a potenciales tan bajos. Finalmente, la estructura pasa al estado pernigranilina en la región (iii). En la pernigranilina los anillos bencenoides se encuentran unidos a dos unidades quinona-imina en cada extremo, por lo que la simetría se mantiene a pesar de desaparecer la estructura polarónica.

El caso de la banda  $1379\text{-}1359\text{ cm}^{-1}$  es distinto ya que aunque aparece igualmente en la región (i), su desaparición no se produce hasta la región (iv). Como ya se comentó anteriormente, la mayor parte de la literatura sitúa en esta región un modo vibracional C-N de orden de enlace superior a uno. En espectroscopia Raman está bien documentada la existencia de varias contribuciones en la región  $1370\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$  que se asocian a diversos tipos de nitrógenos vinculados a defectos portadores de carga<sup>42,70</sup>.

Buscando un paralelismo con la interpretación que otros autores han realizado sobre resultados de Raman, se propone a continuación una explicación tentativa al comportamiento de esta banda que sea consistente con los resultados del estudio previo UV-Vis-NIR. En primer lugar, la banda aparece centrada en  $1359\text{ cm}^{-1}$  a potenciales para los que comienza la introducción de polarones libres (1.0 eV) en UV-Vis-NIR (0.23 V) (Figura 1.19.A). Seguidamente el número de polarones aumenta rápidamente, restringiéndose parcialmente su rango de deslocalización, lo que explicaría el desplazamiento gradual hacia mayores energías ( $1374\text{ cm}^{-1}$ ). La máxima concentración de polarones libres se alcanza en 0.42 V según UV-Vis-NIR (Figura 1.19.A), lo que coincide con los 0.38-0.43 V del presente estudio. En la región (ii) los polarones libres se asocian para dar lugar a dominios con estructura polarónica, lo que en UV-Vis-NIR repercute en un desplazamiento de la banda desde 1.0 eV hasta 1.35 eV (Figura 1.19.B). La máxima población de dominios polarónicos se alcanza en 0.57 V en el estudio UV-Vis-NIR. En esta región el espectro FTIR también muestra un desplazamiento de la banda sin que la misma aumente. A un potencial de 0.53 V la banda completa su

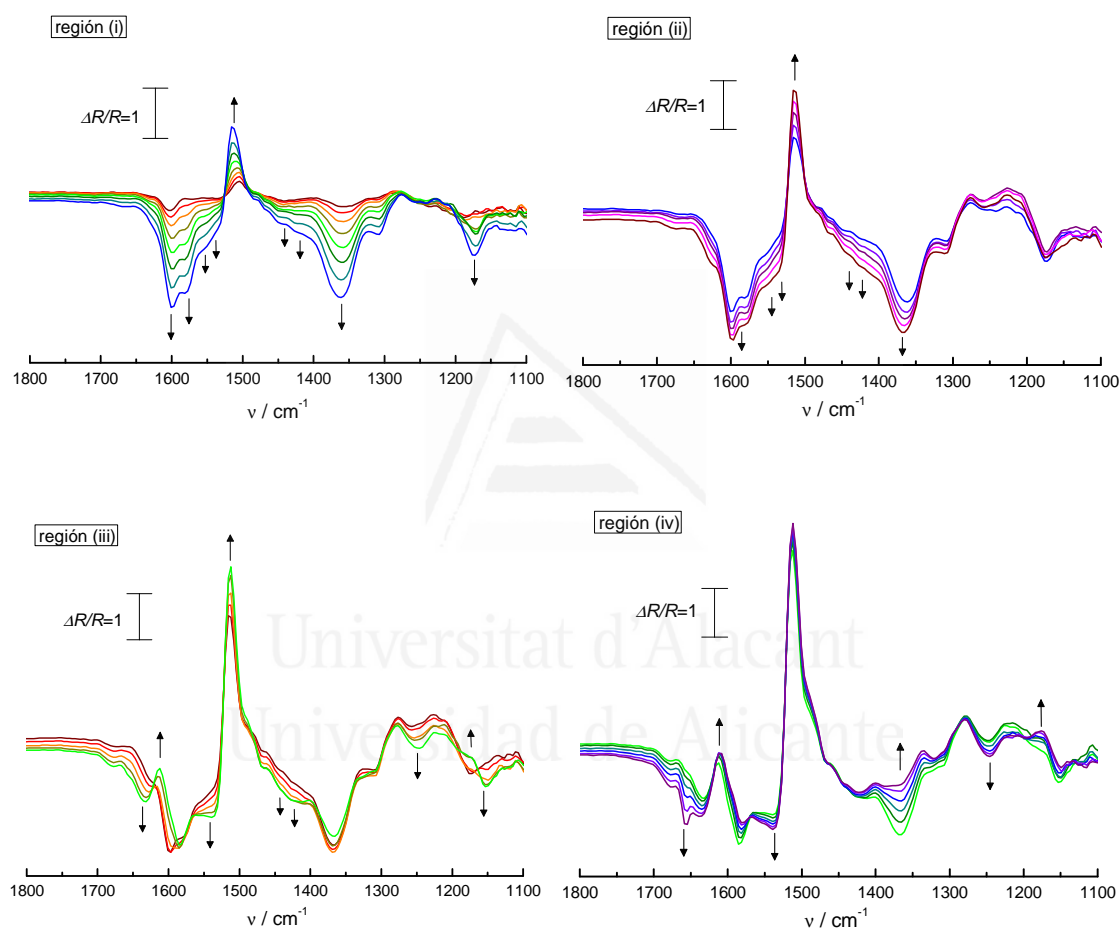
migración situándose en  $1379\text{ cm}^{-1}$ . Por ello es razonable asignar la banda centrada en  $1379\text{ cm}^{-1}$  a la tensión C-N en la estructura polarónica. La estructura polarónica comienza a desaparecer de forma apreciable en UV-Vis-NIR sobre 0.72 V (Figura 1.19.C). Este potencial corresponde a la región (iii) del estudio FTIR, sin embargo, en esta región la banda no disminuye, si bien es cierto que a partir de 0.73 V su máximo se desplaza hasta situarse en  $1376\text{ cm}^{-1}$ . La desaparición de la banda en FTIR ocurre a partir de 0.88 V, ya en la región (iv). Esta aparente discordancia será discutida más adelante.

Las asignaciones propuestas para las bandas más relevantes del presente estudio se resumen en la Tabla 1.2:

**Tabla 1.2.** Asignación de bandas FTIR *in situ* para PANI y copolímeros PANI-co-2ABSA.

| $\nu / \text{cm}^{-1}$ | Modo vibracional                                       | Referencia |
|------------------------|--|------------|
| 1656                   | $\text{C}=\text{C}_Q + \text{C}=\text{O}$              | 56         |
| 1640                   | C-C, Anillo ( <i>fenacina</i> )                        | 57, 71     |
| 1605                   | C-C, Anillo Ar. 1,4- asim.                             | 3, 68      |
| 1585                   | $\text{C}=\text{C}_Q + \text{C}=\text{N}$              | 65         |
| 1555-1535              | $\text{C}=\text{C}_Q + \text{C}=\text{NH}^+$           |            |
| 1540                   | C-C, Anillo ( <i>fenacina</i> )                        | 71 b       |
| 1515                   | C-C, Anillo Ar. (B)                                    | 65         |
| 1445-1425              | $\text{C}_Q=\text{NH}^+$                               |            |
| 1400                   | $\text{C}_Q=\text{N}$                                  | 68         |
| 1359→1379              | $\text{C}-\text{N}^{+\bullet}$ (libre→organizado)      | 65, 66     |
| 1374                   | $\text{C}_Q=\text{N}-$ (B Q B B)                       |            |
| 1320                   | $\text{C}_B-\text{N} + \text{N}=\text{C}_Q$ (B Q)      |            |
| 1274                   | $\text{C}_B-\text{NH}$                                 |            |
| 1246                   | C-N ( <i>fenacina</i> )                                | 57, 71     |
| 1235                   | C-N  |            |
| 1175                   | def. $\text{C}_B-\text{H}$ , Anillo Ar. 1,4- asim.     | 3, 68      |
| 1155                   | def. $\text{C}_B-\text{H} + \text{C}=\text{C}_Q$ (B Q) | 67, 69b    |

Para poner a prueba la solidez de esta interpretación se repite el mismo análisis para el copolímero PANI-co-2ABSA<sub>1</sub>, usando el electrolito más diluido (0.01 M KCl) a pH 3 (Figura 1.36). El estudio UV-Vis-NIR reveló que los bipolarones sustituyen a la estructura polarónica como principal portador de carga en la forma conductora. La secuencia espectral FTIR se agrupa nuevamente en cuatro regiones de potencial: (i) 0.1 a 0.45 V, (ii) 0.45 a 0.65 V, (iii) 0.65 a 0.85 V y (iv) 0.85 a 1.1 V (i a iv), haciendo coincidir (i) y (ii) con las del estudio UV-Vis-NIR.



**Figura 1.36.** Secuencia de espectros FTIR para la oxidación de PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> en 0.01 M KCl pH 3 y procesados usando como referencia el obtenido a -0.3 V.

Región (i) de 0.1 a 0.45 V:

Todas las bandas identificadas para la PANI aparecen también para el copolímero, siendo sus posiciones: 1601 (-), 1581 (-), 1515 (+), 1359 (-), 1277 (+) y 1173 cm<sup>-1</sup> (-). Adicionalmente el copolímero presenta regiones con bandas negativas que no se observaron en el caso anterior. Se trata fundamentalmente de 1555-1535 y 1445-1425



$\text{cm}^{-1}$ , a las que denominaremos en adelante región a' y región b', respectivamente. Todas ellas se desarrollan de forma simultánea y lo hacen de forma especialmente marcada a partir de 0.35 V.

Región (ii) de 0.45 a 0.65 V:

La oxidación de anillos aromáticos continúa en esta región, como demuestra el crecimiento de la banda a  $1515 \text{ cm}^{-1}$ . No obstante, se detecta un descenso en la velocidad de crecimiento de las bandas negativas en este segmento. La principal diferencia con la PANI es que persisten las bandas situadas en  $1601$  y  $1173 \text{ cm}^{-1}$ , lo que descarta por el momento la formación de una estructura polarónica en el polímero. Además, la posición de la banda de los polarones detiene su migración dentro de esta región en  $1367 \text{ cm}^{-1}$ , lejos del valor propuesto para la estructura polarónica ( $1379 \text{ cm}^{-1}$ ). La formación de los modos vibracionales a' y b' se detiene al final de este rango, aproximadamente en 0.55-0.6 V, aunque el continuo desplazamiento negativo de la línea base dificulta la ubicación exacta. No obstante, este valor coincide razonablemente con el comportamiento observado para la banda de bipolarones en UV-NIR, cuyo máximo se alcanza a 0.62 V.

Región (iii) de 0.65 a 0.85 V:

En esta región comienzan a desaparecer las bandas de asimetría del anillo bencenoide, indicando la acumulación de defectos en las cadenas. No obstante, tampoco en esta zona se observa una transformación significativa de la banda de los polarones, cuyo máximo permanece en la misma posición. La generación de dominios de pernigranilina en este rango se ve reflejada por la aparición de la banda negativa en  $1151 \text{ cm}^{-1}$ .

Región (iv) de 0.85 a 1.1 V:

Lo más notable de esta región es la desaparición de la banda de los polarones. Esto no afecta significativamente a las bandas a' y b' que permanecen en todo el rango. Al margen, la única banda que experimenta un desarrollo significativo es una negativa situada en  $1656 \text{ cm}^{-1}$ . Esta banda también fue observada en forma de hombro en la región (iv) de la oxidación de la PANI. Coincide con la posición de una banda intensa

de la quinona (tensión  $C=C + C=O$ ), que ha sido tomada por otros autores como evidencia de la degradación de la cadena por hidrólisis<sup>56</sup>. Dicha degradación supone, no sólo la segmentación de la cadena polimérica, sino también la pérdida de unidades monoméricas sobreoxidadas en el extremo hidrolizado.

Existe un número de bandas negativas que también experimentan desarrollo entre las regiones (iii) y (iv): 1635, 1540 y 1246  $\text{cm}^{-1}$ . Todas ellas coinciden con posiciones típicas de modos propios de anillos fenacínicos<sup>57,71</sup>, e incluso existen en la literatura estudios de Raman *in situ* en medio ácido que constatan la formación de este tipo de estructuras por aplicación de potenciales anódicos elevados tanto en PANI como en SPAN<sup>42,70</sup>. No obstante, la ausencia de una banda en 1455-1415  $\text{cm}^{-1}$  debida a la tensión  $C=N$  en el anillo fenacínico hacen dudosa esta asignación en el presente estudio.

Las conclusiones de este estudio es que la oxidación de PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> presenta al menos tres diferencias significativas respecto a la PANI. La introducción de portadores de carga es más lenta y no conduce a la formación de dominios con estructura polarónica. Esto se deduce tanto de la posición de la banda polarónica como del hecho de que las bandas de asimetría no desaparecen hasta la región (iii). Por otra parte, desde 0.3 V se aprecia claramente la aparición de las regiones a' y b', que crecen hasta aproximadamente 0.6 V. Este rango coincide en gran medida con el observado para el desarrollo de los bipolarones en el espectro electrónico del polímero (Figura 1.21.A y B). Una asignación tentativa de estas bandas podría ser la siguiente:

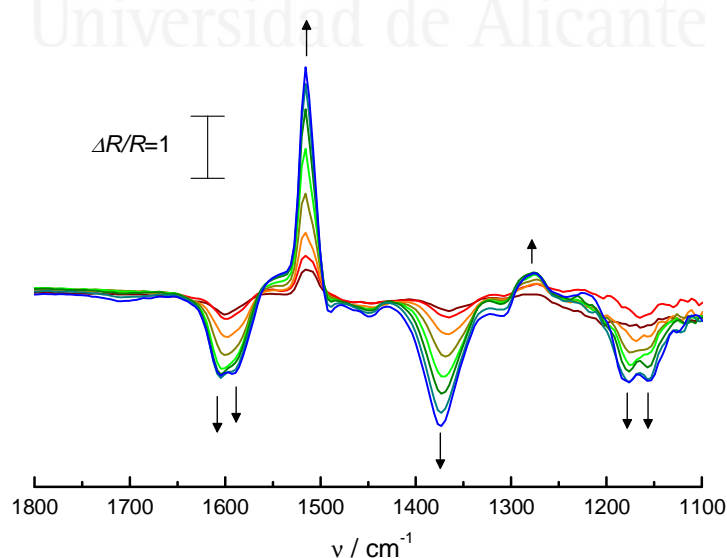
- La región a' (1555, 1535  $\text{cm}^{-1}$ ) podría deberse a una combinación de modos  $C=N$  y  $C=C$  en unidades de quinona-imina protonadas. Se trataría pues del mismo modo vibracional que da lugar a la banda de 1585  $\text{cm}^{-1}$  pero desplazado a frecuencias menores por efecto de la protonación y la deslocalización resonante, ya que los bipolarones también pueden ser considerados defectos portadores de carga móviles.

- La región b' (1445, 1425  $\text{cm}^{-1}$ ) correspondería a la tensión  $C=N^+H$ , siendo el análogo protonado de la banda aparecida en 1400  $\text{cm}^{-1}$  para la PANI. La existencia de más de una banda podría ser el reflejo de al menos dos entornos diferentes en cuanto al nivel de oxidación/protonación de la cadena.

La persistencia de ambas bandas tras la oxidación completa del polímero podría estar justificada por la prevalencia de los dominios de pernigranilina sal, como resultado del efecto Donnan conferido por los aniones sulfonato. En este estado pueden existir unidades quinona-imina di-protonadas que formalmente son bipolarones aunque, a priori, carezcan de movilidad.

De acuerdo con los espectros electrónicos a pH 6 el tipo de portadores de carga en los polímeros cambia (Figura 1.30, 1.32, 1.33.B). La estructura polarónica de la PANI y los bipolarones de PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> pasan a ser minoritarios o no ocurren en la mayor parte de los dominios. En ambos casos, los polarones localizados en "defectos" de la estructura pasan a ser los principales portadores de carga, siendo estos mucho más abundantes en el caso del copolímero gracias a la presencia de los aniones fijos. Esto debe tener un reflejo en el espectro vibracional que pasamos a analizar a continuación.

En el caso de la PANI en una disolución 0.01 M KCl a pH 6 (Figura 1.37), la oxidación comienza aproximadamente hacia los 0.2 V. En un primer tramo comprendido entre 0.2 y 0.4 V, la oxidación de la estructura va acompañada de la introducción de una pequeña cantidad de polarones como se deduce de la aparición de la banda polarónica centrada en 1365 cm<sup>-1</sup>. Se trata pues de polarones más o menos localizados, probablemente asociados a defectos de la estructura.

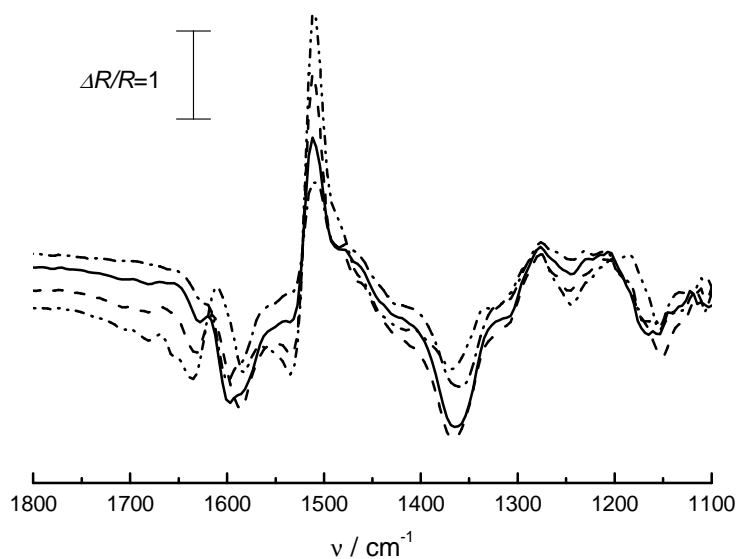


**Figura 1.37.** Secuencia de espectros FTIR para la oxidación de PANI en 0.01 M KCl y pH 6 entre 0.35 y 0.7 V, usando como espectro de referencia el obtenido a -0.1 V.

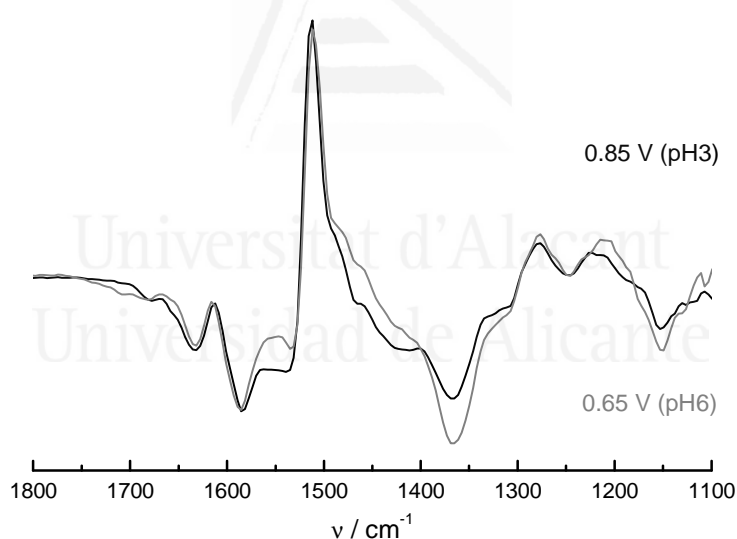
A medida que aumenta el potencial en el rango 0.4 a 0.7 V el polímero se oxida rápidamente con desarrollo de las siguientes bandas: 1604 (-), 1587 (-), 1516 (+), 1363→1374 (-), 1177 (-) y 1156 cm<sup>-1</sup> (-). Resulta especialmente sorprendente que la banda polarónica coexista con la banda a 1156 cm<sup>-1</sup>, que es propia de estructuras oxidadas -tanto emeraldina como pernigranilina- en ausencia de dopado. De hecho, el estudio UV-NIR dinámico revela que los polarones son una especie poco abundante en estas condiciones como para dar lugar a una banda tan intensa como la observada mediante FTIR.

La explicación más probable a este fenómeno es que la banda a 1374 cm<sup>-1</sup> corresponda a la tensión C=N en la estructura emeraldina base, lo que justifica plenamente la aparición simultánea de la banda en 1156 cm<sup>-1</sup>, así como de las bandas de asimetría 1604 y 1177 cm<sup>-1</sup>. Esto ayudaría a dar una explicación para la migración y anómala estabilidad de la banda en la región (iii) observada a pH 3. De acuerdo con el espectro electrónico, en dicha región se esperaba un rápido descenso del número de dominios polarónicos con absorción en 1379 cm<sup>-1</sup> y en su lugar se observó un ligero crecimiento y migración del pico hasta 1376 cm<sup>-1</sup>. Esto podría deberse a la desprotonación de la emeraldina sal para dar emeraldina base antes de que la película sea totalmente oxidada al estado pernigranilina. Esta posibilidad ha sido sugerida por otros autores también en base a resultados espectroscópicos<sup>42a</sup>. No se ha hallado en la abundante literatura de estudios espectroscópicos de la PANI una razón por la que la banda a 1374 cm<sup>-1</sup> propia del C=N en la emeraldina deba desaparecer en la estructura pernigranilina. No obstante, existe una sólida evidencia experimental para establecer que esto ocurre.

Para finalizar el estudio FTIR in situ caracterizaremos el copolímero de alto grado de sulfonación en pH 6 con concentración 1 M KCl (Figura 1.38). En la secuencia potencioestática de UV-Vis-NIR los polarones localizados dominan el espectro, mientras que en el seguimiento potenciodinámico se observa que tanto polarones libres como localizados se introducen simultáneamente en el espectro. Al igual que en pH 3, la secuencia espectral se puede dividir en 4 regiones (i a iv): -0.05 a 0.25 V, 0.25 a 0.45 V, 0.45 a 0.65 V y 0.65 a 0.90 V. La figura recoge el último espectro de cada región, mostrando una evolución muy similar a la observada a pH 3. La posición de la banda de polarones evoluciona de forma idéntica y también se observan las regiones negativas a' y b'.



**Figura 1.38.** Espectros FTIR seleccionados para la oxidación de PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> en 1 M KCl y pH 6, usando como referencia el obtenido a -0.2 V: 0.25 V (---), 0.45 V (—), 0.65 V (— — —) y 0.9 V (·····).

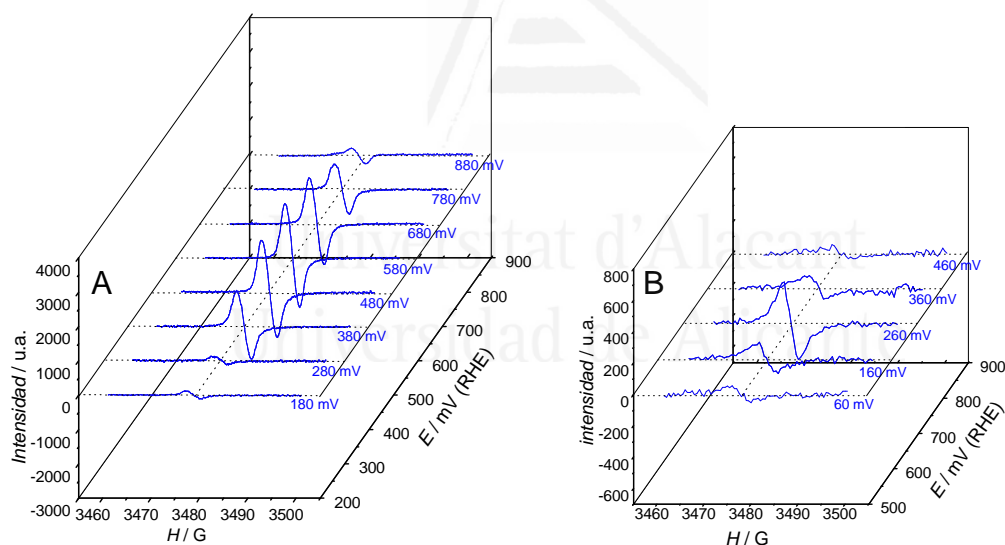


**Figura 1.39.** Espectros FTIR de PANI-co-2ABSA<sub>1</sub>: a 0.85 V en 0.01 M KCl (—) y pH 3 y a 0.65 V en 1 M KCl y pH 6 (---).

No obstante, la comparación de espectros a un nivel de oxidación similar (Figura 1.39) revela que a pH 6 la región de los polarones se halla más desarrollada, mientras que las regiones a' y b' son más débiles. Esto parece indicar que efectivamente los dominios con bipolarones se reducen, pero no desaparecen por completo como se desprendía del estudio UV-NIR.

## 2.5. Estudio de EPR in situ

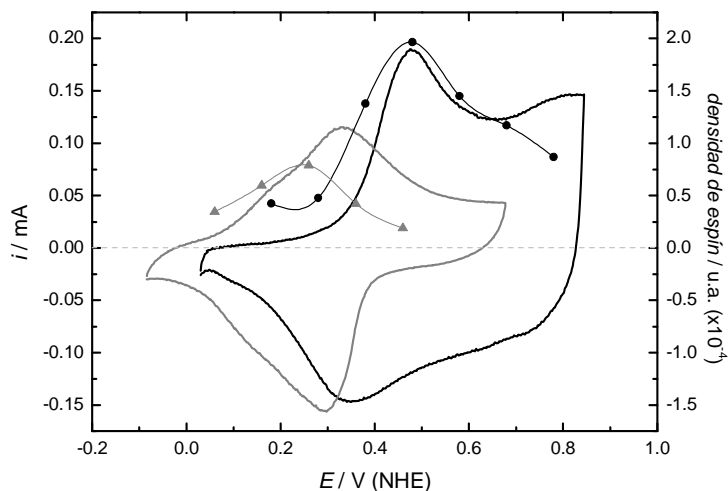
Los polarones o cationes radicales son electrones con espín desapareado y, por tanto, pueden ser detectados mediante esta técnica. La señal de Resonancia Paramagnética Electrónica (*Electronica Paramagnetic Resonance*, EPR) es la evidencia más directa que se puede obtener de la existencia de este tipo de portadores de carga en el polímero. A continuación se muestran los resultados de EPR in situ obtenidos para la oxidación potenciostática de una película PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> generada sobre el electrodo de trabajo de platino en condiciones similares de acidez y límite anódico a las ya descritas (Figura 1.40). El objetivo del presente estudio es constatar que la asignación de la banda 0.95 eV a los polarones libres es correcta y verificar que pueden seguir siendo introducidos en este copolímero gracias al auto-dopado a valores de pH superior a 4, tal como sugiere el comportamiento de esta banda a pH 6. Para ello se eligen los siguientes electrolitos: i) 1M HCl y ii) una disolución tampón de pH 7 (0.1 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 1 M KCl).



**Figura 1.40.** Serie de espectros EPR durante la oxidación potenciostática de PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> en (A) 1 M HCl y (B) tampón pH 7, 0.1 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 1 M KCl. El valor de potencial que acompaña a cada espectro es el correspondiente a la escala NHE.

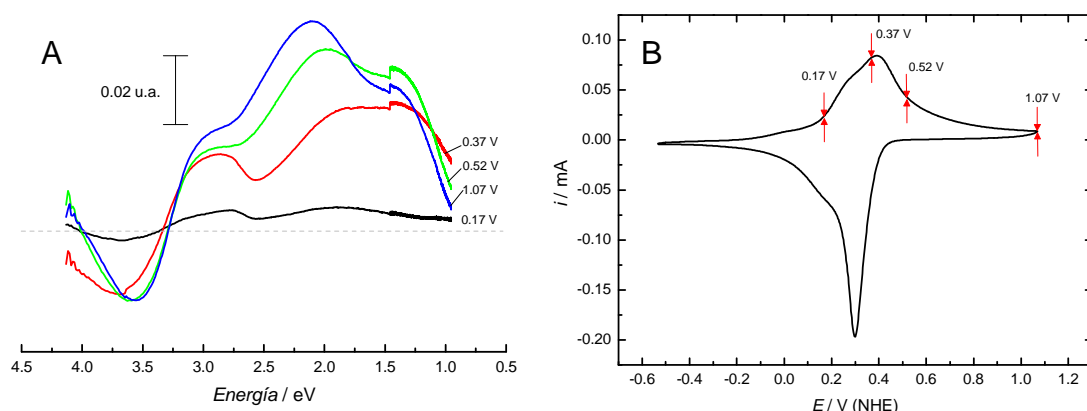
A pH ácido el desarrollo de la señal de EPR ocurre en los potenciales del primer pico de oxidación (Figura 1.41) coincidiendo con el comportamiento observado en el estudio UV-Vis-NIR de oxidación potenciostática para la señal 0.95 eV en el electrolito de pH 3 (Figura 1.21.A). Seguidamente la densidad de espines decrece drásticamente, lo que

puede interpretarse como la evidencia de que los polarones pasan a agruparse en bipolarones.



**Figura 1.41.** Superposición de la densidad de polarones estimada por doble integración de los espectros EPR (Figura 1.40) sobre el voltagrama de PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> a 5 mV/s en 1 M HCl (—) y tampón pH 7 (---). Código de signos: densidad de espín en 1M HCl (●) y tampón pH 7, 0.1 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 1 M KCl (▲).

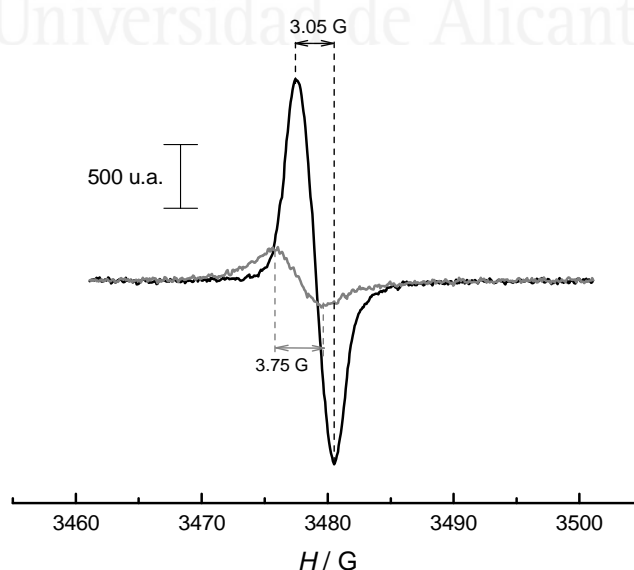
En pH 6 tamponado el máximo desarrollo de la banda de 0.95 eV se produce en torno a los 0.37 V (Figura 1.42.A), mientras que en pH 7, el máximo de la señal de EPR ocurre en 0.26 V (Figura 1.41). Se trata aproximadamente de la misma región, teniendo en cuenta que el aumento del pH conlleva un ligero desplazamiento catódico del pico. En cambio, la banda asignada a polarones localizados (1.42 eV) continúa creciendo hasta 0.52 V.



**Figura 1.42.** (A) Selección de espectros UV-Vis-NIR de PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> en tampón de pH 6 (0.5 M NaClO<sub>4</sub> y 0.5 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>). (B) Voltagrama de PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> sobre ITO a 10 mV/s adquirido en las condiciones de (A). Las flechas señalan los potenciales de adquisición de espectros.

Es llamativo constatar que los polarones localizados a pH 6 carecen de señal EPR, como cabe deducir del rápido descenso que ésta experimenta al superar los potenciales del 1<sup>er</sup> pico, mientras la señal UV-Vis-NIR a 1.42 eV continúa creciendo. Esto indica que los espines en estas estructuras no se encuentran aislados, sino apareados en algún tipo de organización estable. Algunos autores han sugerido la existencia de pares polarónicos inter-catenarios, es decir, polarones que se encuentran en cadenas adyacentes y que debido a su elevado grado de localización acaban estableciendo un apareamiento de espines. Otra opción que no cabe descartar es que la señal UV-Vis-NIR de 1.42 eV, tenga una contribución significativa de la banda de bipolarones, ya que su presencia fue verificada a través del estudio FTIR in situ. Los bipolarones también carecen de espín.

Otro dato relevante que brinda el estudio de EPR es el ancho de banda de la señal del espín. Existe consenso en que la banda se estrecha cuando la relajación del estado excitado es rápida. En el caso de los polarones la deslocalización favorece relajaciones rápidas, por tanto, cuanto más deslocalizados se encuentren los polarones más estrecha será su banda de EPR. Los valores típicos para los polarones libres en la PANI suelen oscilar en torno a los 2 G, llegando en condiciones ideales de deslocalización a disminuir hasta valores próximos o inferiores a 1 G. En el caso del copolímero PANI-co-2ABSA<sub>1</sub>, el valor obtenido en 1 M HCl a 0.6 V es de 3.05 G, mientras que el tampón de pH 7 el valor asciende a 3.75 G (Figura 1.43).



**Figura 1.43.** Señal de EPR de PANI-co-ABSA<sub>1</sub> adquirida a 0.58 V en 1 M HCl ( — ) y a 0.26 V en tampón pH 7 ( — ).



Queda claro que la presencia del grupo sulfonato en la cadena limita la deslocalización en comparación con la PANI, bien sea por favorecer la aparición de defectos en las cadenas -recordar el pico intermedio del voltograma a pH 1.3 (Figura 1.7)- con acortamiento del tamaño promedio de los segmentos lineales, o bien por formación de sales internas que fijan la carga en el nitrógeno contiguo. A pH 7 el nivel de localización de la carga es aún mayor, probablemente debido a una debilitación del efecto Donnan. El resultado es una pérdida parcial de la protonación que "empuja" a los portadores restantes a estabilizarse en las inmediaciones de los aniones sulfonato.

La señal polarónica a pH ácido es unas 3.7 veces superior a la obtenida en el tampón de pH 7. Aunque este valor no se puede analizar de forma cuantitativa, contribuye a reforzar la idea de que el auto-dopado a pH 7 no garantiza la formación de polarones libres en todos los dominios y que el efecto Donnan es limitado.

### **3. INFLUENCIA DE LA SULFONACIÓN EN LAS PROPIEDADES MICROSCÓPICAS DE LA POLIANILINA**

En base a los resultados que se han obtenido en la sección 2, se propone a continuación realizar una descripción global de la influencia del anión sulfonato en lo que denominaremos las propiedades microscópicas del material. Para acotar esta terminología se propone el siguiente criterio: se considerará información microscópica toda la que atañe a mecanismos redox, identificación de portadores de carga y evaluación del auto-dopado, ya que están estrechamente vinculadas con la organización del material a una escala fundamental, a nivel de composición de las cadenas y su agrupación en dominios ordenados o cristalitas.

#### **3.1. Auto-dopado**

En primer lugar es conveniente acotar el significado de este término. En el presente estudio se entiende por auto-dopado la estabilización de la forma conductora del polímero a valores de pH superiores a 4. Las experiencias realizadas apuntan que el auto-dopado es debido básicamente a la aparición del efecto Donnan como resultado de la acumulación de cargas negativas inmovilizadas en la estructura del polímero. Se ha comprobado que el efecto estabilizador sobre las formas protonadas se extiende también

a los demás estados de oxidación del polímero, es decir, la leucoemeraldina y la pernigranilina.

La capacidad reguladora sobre el pH interno del polímero del efecto Donnan depende fundamentalmente de 3 factores:

- El grado de sulfonación del polímero.
- La fuerza iónica del medio.
- La presencia de especies tamponadoras en el medio.

Grados de sulfonación bajos pueden llegar a generar un efecto Donnan notable con importantes implicaciones en el desarrollo de la oxidación/reducción de la película polimérica. Esto ocurre, por ejemplo, en el copolímero PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> a pH 3 y baja fuerza iónica (Figura 1.12). El voltagrama presenta un pre-pico de oxidación resultante de la existencia de un pequeño número de dominios en la forma leucoemeraldina sal. La espectroscopía UV-Vis-NIR potenciodinámica revela que la sola presencia de dichos dominios modifica radicalmente la dinámica de inserción de polarones durante el barrido anódico (Figura 1.28). Un efecto similar ocurre en el mismo copolímero a pH 6, donde la transformación de una fracción de los dominios al estado emeraldina sal sirve como sumidero de electrones para la oxidación/reducción de otros dominios que carecen de auto-dopado. Por su parte, los copolímeros sulfonados a pH 6 presentan un elevado nivel de protonación en la leucoemeraldina y en la pernigranilina, que se pierde al aumentar la fuerza iónica del medio (Figura 1.14, 1.16.A). La emeraldina sal, no obstante, resulta ser más resistente frente al aumento de la concentración del electrolito.

### 3.2. Aniones fijos y mecanismos redox

La reducción de la pernigranilina base es un proceso singularmente complejo. El seguimiento UV-Vis-NIR potenciodinámico de la PANI a pH 3 en medios no tamponados (Figura 1.26) refleja que los polarones localizados (1.42 eV) persisten en el barrido catódico hasta potenciales propios de la reducción de la emeraldina sal. Este hecho unido a la menor concentración de polarones libres (0.92 eV) con respecto al barrido anódico, sugiere que los dominios pernigranilina se reducen mediante dos vías: (i) la formación de segmentos de emeraldina sal, a la vez que se forman (ii) segmentos

en el estado base. Si asumimos que ambos tipos de segmentos están espacialmente mezclados, los polarones formados encontrarán barreras a su deslocalización por la abundancia de segmentos en estado base. De ahí que la señal de los polarones localizados sea tan persistente en el barrido catódico y que los polarones libres disminuyan en intensidad. El origen de este comportamiento parece estar relacionado con problemas para la introducción de aniones durante la reducción de la pernigranilina. La reducción de *PB* a *EB* no involucra aniones y por ello resulta más favorable.

No obstante, la situación cambia para el copolímero PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> a pH 3. En este caso, la reducción sigue un curso muy similar al de la oxidación, ya que la máxima concentración de dominios polarónicos y de polarones libres es similar en ambos sentidos del barrido (Figura 1.28). Además la banda de los dominios polarónicos (1.42 eV) decrece rápidamente, en la zona de potencial donde comienzan a aparecer los polarones libres (0.95 eV) indicando que la transición *polarones localizados*→*polarones deslocalizados* sigue la secuencia lógica, sin interferencia de segmentos desdopados que impidan la deslocalización. Este efecto estabilizador de los portadores se produce gracias a un cambio de mecanismo en la reducción, tal como indica el estudio con la fuerza iónica de este copolímero a pH 3 (Figura 1.13). El cambio en la dependencia de los picos durante el barrido catódico (de +50/-52 a +35/-35 mV/log  $C_{KCl}$ ) indica que el flujo iónico para la compensación de cargas cambia en función del sentido del barrido debido a este hecho. Mientras que en la oxidación de la leucoemeraldina los aniones externos se encargan de compensar las cargas, en la reducción de la pernigranilina el copolímero recurre a los aniones fijos para minimizar el número de aniones externos a introducir.

En PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> los mecanismos de oxidación y reducción son altamente simétricos, debido a la abundancia de aniones fijos en la estructura. No obstante a pH 6 y elevada fuerza iónica se pone de manifiesto una cierta asimetría entre ambos (Figura 1.15). La oxidación cambia a 0.32 M KCl a un mecanismo mixto de compensación de cargas en la oxidación, con dominio de los aniones externos a partir de 1 M KCl. Por su parte, la reducción se resiste hasta 1 M KCl antes de comenzar a introducir aniones externos para compensar las cargas y aún a fuerzas iónicas elevadas el mecanismo permanece mixto, sin observarse predominio de los aniones externos. Otro efecto aparentemente relacionado con la presencia de los grupos sulfonato en la cadena es el

creciente número de polarones y bipolarones que permanece en el polímero a medida que aumenta el grado de sulfonación del copolímero (Figura 1.28. B). Una posible explicación sería la formación sales internas del tipo:  $-\text{SO}_3^- - - - \text{HN}^{+\bullet}$  (PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub>) y  $-\text{SO}_3^- - - - \text{HN}^+ =$  (PANI-co-2ABSA<sub>1</sub>), capaz de estabilizar los grupos amino protonados frente a la oxidación.

El uso de disoluciones tamponadas de anión fosfato parece tener efectos sobre la dinámica de los portadores similares al de los aniones fijos. Así por ejemplo, en PANI a pH 3 los polarones organizados persisten en el límite anódico (Figura 1.26), mientras que por reducción la estructura polarónica evoluciona sin dificultades hacia la obtención de polarones libres. En PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> a pH 6 el uso de un medio tamponado ocasiona una reducción drástica de la electroactividad de la película, pero no evita que algunos dominios mantengan un buen auto-dopado (Figura 1.32).

### 3.3. Portadores de carga

El estudio UV-Vis-NIR a pH 3 revela que a medida que avanza la oxidación de la PANI, los polarones tienden a organizarse para formar la estructura polarónica (Figura 1.19). Sin embargo, cuando el grado de sulfonación es elevado la estructura polarónica no se forma y en su lugar aparecen los bipolarones como portadores de carga (Figura 1.21). El estudio FTIR *in situ* parece confirmar esta divergencia en cuanto a la identidad de los portadores (Figura 1.35, 1.36). En la literatura existe cierta controversia sobre si el bipolarón puede realmente actuar como portador de carga, ya que electrónicamente se trata de un nivel totalmente vacío. No obstante, diversos estudios respaldan su papel como verdadero portador de carga<sup>42,72</sup>. Probablemente la formación de bipolarones en lugar de la estructura polarónica está en el origen del descenso de la conductividad en polímeros altamente sulfonados<sup>73</sup>.

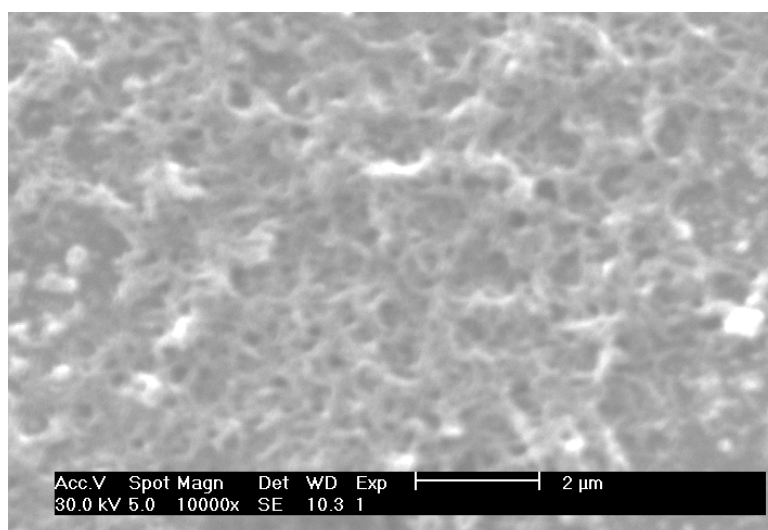
A pH 6 la oxidación tiende a evolucionar a través de la inserción de polarones o bipolarones más o menos localizados en los copolímeros sulfonados, aunque cuando el efecto de auto-dopado es bueno (PANI-co-2ABSA<sub>1</sub>) la concentración de polarones libres también llega a ser considerable (Figura 1.32). El estudio EPR *in situ*, confirma que el polímero es capaz de insertar polarones de espín desapareado en este rango de pH (Figura 1.40).

### 3.4 Auto-dopado en copolímeros poco sulfonados

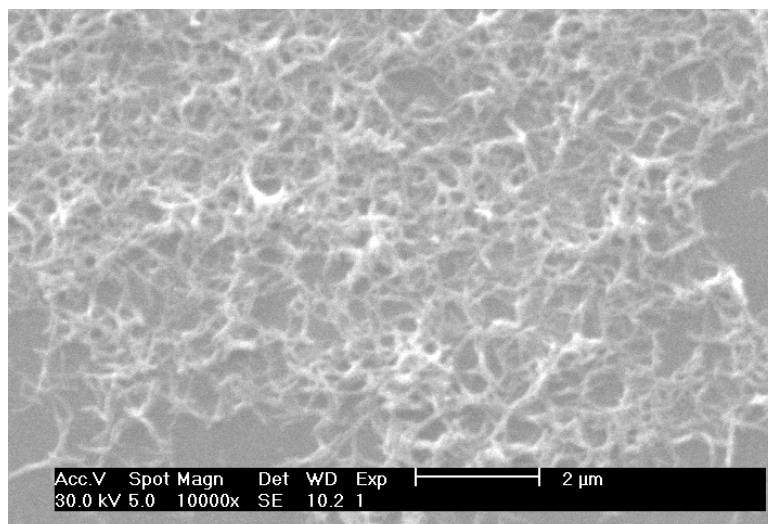
El buen auto-dopado mostrado por el copolímero PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> a pH 6 es probablemente el resultado más sorprendente y difícil de explicar de los obtenidos en este estudio. Sabemos, no obstante, que el copolímero presenta dominios que carecen de auto-dopado, y que su buena electroactividad es debida en gran parte a que estos son oxidados y reducidos gracias a la proximidad de dominios donde la emeraldina sal sí se encuentra estabilizada. La única forma de justificar que una reducida cantidad de aniones fijos pueda ejercer un efecto Donnan notable es que dichos aniones se organicen en el exterior de las estructuras poliméricas, actuando como si se tratase de una "membrana sulfonada" en la interfase de la disolución.

Si esto realmente ocurre en PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> es posible que se refleje en la estructura del polímero a nivel microscópico, por lo que la microscopía SEM puede ayudar a argumentar esta hipótesis. El estudio SEM se realiza sobre películas preparadas usando las condiciones habituales y empleando carbón vítreo como electrodo soporte. La literatura indica que la PANI en las condiciones de síntesis empleadas presenta una estructura tipo esponja<sup>34</sup>. Las imágenes de la película polimérica registradas a 10<sup>4</sup> aumentos (Figura 1.44) revelan que mientras que el PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> sí presenta una estructura abierta, entre globular y tipo esponja, la del PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> es predominantemente fibrilar.

(A)

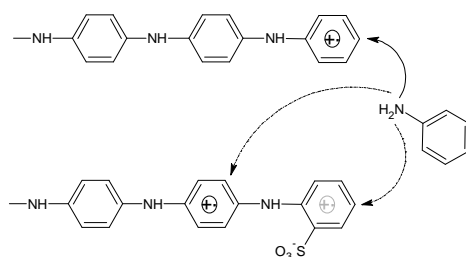


(B)



**Figura 1.44.** Imágenes de microscopía SEM tomadas para (A) PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> y (B) PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> a  $10^4$  aumentos.

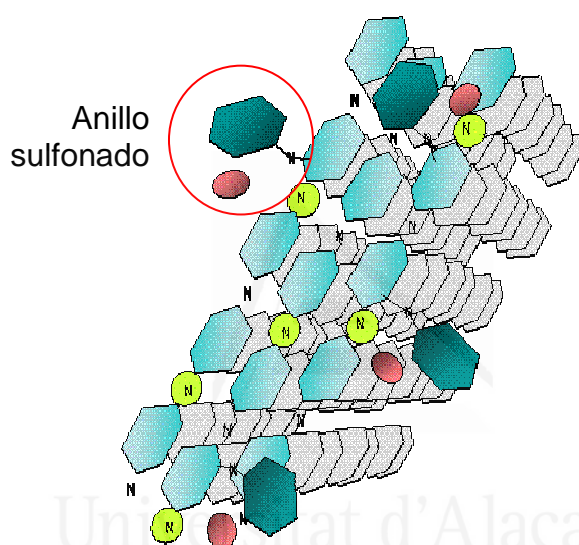
Las diferencias morfológicas observadas para ambas películas podrían estar relacionadas con la concentración del monómero sulfonado en el medio de reacción. Cuando dicho monómero es abundante se incorpora a los oligómeros en crecimiento y favorece la aparición de ramificaciones, tal como indica el aumento del pico intermedio a pH ácido. Esto puede ser debido a que la estabilización del catión radical en los anillos sulfonados está menos favorecida por su efecto electro-aceptor, tal como se indica en el Esquema 1.21, propiciando que se dé con más frecuencia el ataque nucleófilo de la anilina a anillos intermedios de la cadena. Este tipo de crecimiento ramificado da lugar a una estructura más abierta y amorfa.



**Esquema 1.21.** Mecanismo propuesto para el aumento del entrecruzamiento de las cadenas inducido por incorporación del monómero 2ABSA.

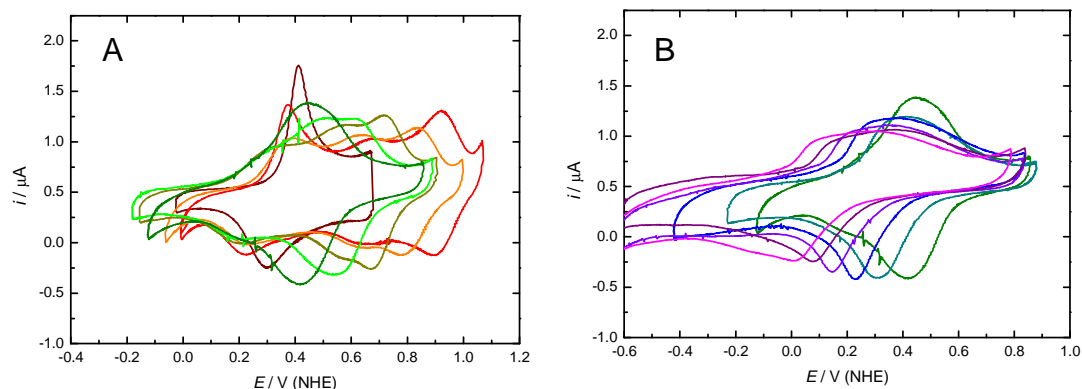
En cambio cuando la concentración del monómero sulfonado es muy baja, su incorporación a las cadenas es residual, por lo que predomina la linealidad. No obstante, dado que la formación del polímero es lenta, es posible que el monómero sulfonado pueda acumularse a modo de surfactante en torno a las estructuras oligoméricas lineales

durante su formación y propagación, lo que produciría un mayor direccionamiento del crecimiento y justificaría la aparición de las estructuras fibrilares. Aunque en los monómeros sulfonados el grupo amino tiene un carácter menos nucleofílico que la anilina, es posible que eventualmente la molécula de ABSA adquiriera la configuración adecuada para atacar a un catión radical localizado en un anillo del oligómero, dando lugar a su incorporación en forma de ramificación monomérica (Esquema 1.22). Este fenómeno sí podría explicar la acumulación de cargas negativas en el exterior de las estructuras poliméricas y la gran capacidad de los copolímeros poco sulfonados para generar auto-dopado.

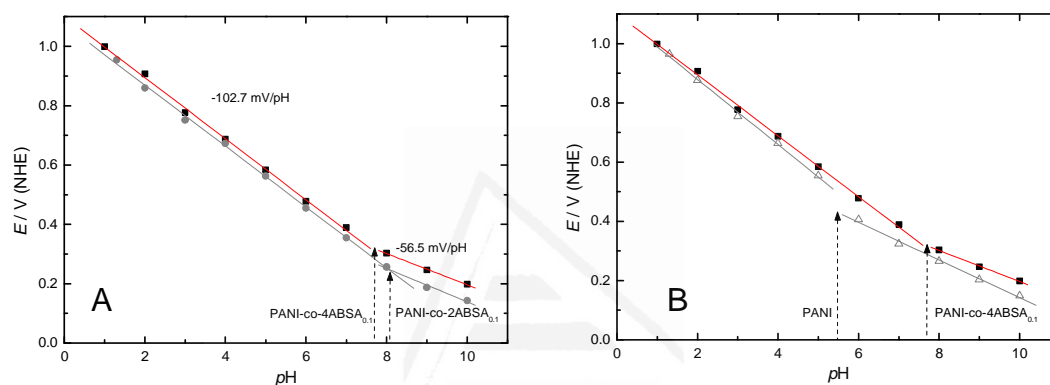


**Esquema 1.22.** Ilustración figurativa de la superficie de la fibra de polímero con anillos sulfonados unidos covalentemente a las cadenas más externas de forma aleatoria, a modo de ramificación.

Si este fuera el mecanismo predominante en la incorporación de los anillos sulfonados cuando su concentración es baja, no importaría que el monómero tuviera la posición *para*- bloqueada ya que se incorporaría igualmente al polímero. Una forma de verificar la hipótesis consiste en repetir la copolimerización y estudio con el pH, usando ahora el comonómero 4ABSA en lugar del isómero *orto*- sustituido. Como es obvio el isómero *para*- sustituido no puede dar lugar a crecimiento lineal en la cadena, pero sí puede actuar como surfactante y unirse covalentemente en forma de anillo ramificado. Un estudio voltamétrico con el pH del copolímero PANI-co-4ABSA<sub>0.1</sub> revela un comportamiento es muy similar al de su homólogo 2ABSA (Figura 1.45).



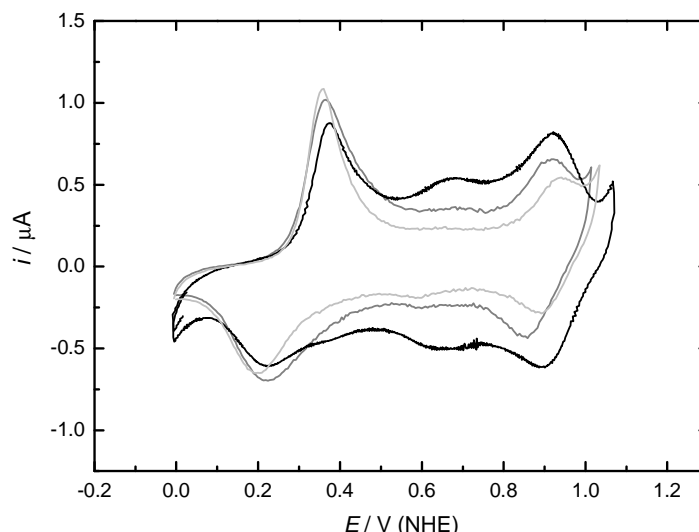
**Figura 1.45.** Voltagramas estabilizados de PANI-co-4ABSA<sub>0.1</sub> a 10 mV/s en electrolitos de pH: (A) 0.45 a 5 y (B) 5 a 10.



**Figura 1.46.** Evolución de  $E_{inicial}$  frente al  $pH$  para el pico 2' ( $P \rightarrow E$ ) en PANI-co-4ABSA<sub>0.1</sub> (■) comparado con (A) PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> (●) y (B) PANI (Δ). Las líneas corresponden al ajuste de las regiones con pendiente constante.

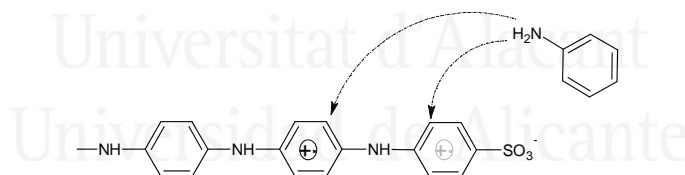
La evolución de la posición del segundo pico revela que el copolímero de 4ABSA tiene un comportamiento casi idéntico al observado para el PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub>, que es el resultado de la existencia de dominios de emeraldina sal por encima de pH 5 (Figura 1.46). En la Figura se indica con una flecha el valor de pH más alto al que se registran trazas de emeraldina sal en la reducción del material desde el estado pernigranilina, para los polímeros PANI-co-4ABSA<sub>0.1</sub>, PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> y PANI. Si se comparan los voltagramas a pH 1.3 de los dos copolímeros sulfonados con la PANI (Figura 1.47), queda claro que el PANI-co-4ABSA<sub>0.1</sub> es el que presenta un mayor desarrollo del pico de defectos, como resultado de un mayor entrecruzamiento de las cadenas. Esto es debido a que en la incorporación del monómero *para*- sustituido también se da en cierta extensión en el extremo de las cadenas en crecimiento (lo mismo vale decir para el *orto*-sustituido).





**Figura 1.47.** Voltagramas a 10 mV/s en un electrolito de pH 1.3 de: PANI-co-4ABSA<sub>0.1</sub> ( — ), PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> ( - - ) y PANI ( ··· ).

El resultado de la incorporación del 4ABSA al oligómero es un bloqueo del crecimiento lineal que conduce a la formación de ramificaciones por ataque de la anilina a la posición *orto*- o a otros anillos más internos (Esquema 1.23). En general, los resultados obtenidos con PANI-co-4ABSA dan solidez a la hipótesis propuesta para explicar el auto-dopado en polímeros de bajo grado de sulfonación.



**Esquema 1.23.** Mecanismo que ilustra el bloqueo del crecimiento lineal y las posibles alternativas que dan lugar al crecimiento ramificado.

#### 4. SÍNTESIS QUÍMICA Y ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL GRADO DE SULFONACIÓN EN LAS PROPIEDADES DE LA POLIANILINA

El empleo de técnicas electroquímicas para la generación de películas poliméricas es de gran interés a la hora de recubrir superficies conductoras, no obstante, con miras a un estudio más amplio de los polímeros conductores la síntesis química es la que proporciona mayor versatilidad, tanto para su caracterización como para explorar distintas posibles aplicaciones.

#### 4.1. Condiciones de síntesis y seguimiento de la polimerización

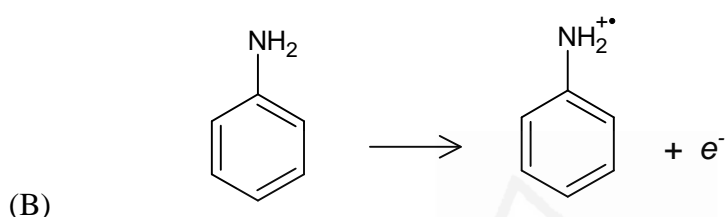
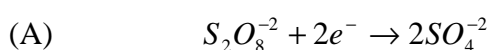
Se denomina síntesis química a la que emplea una especie química como agente oxidante para generar los radicales necesarios. A diferencia de la síntesis electroquímica, la polimerización con oxidantes químicos es un proceso homogéneo que ocurre en el seno del medio de reacción.

Como se deduce del estudio electroquímico, es necesario alcanzar potenciales superiores a 1 V en la escala NHE para lograr la oxidación cuantitativa del monómero de anilina en medios fuertemente ácidos. El más común de los agentes oxidantes empleados para este propósito es el peroxodisulfato amónico (*amonium persulfate*, APS,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) cuyo potencial tipo está próximo a 2 V<sup>74</sup>. Además de tratarse de una sustancia sólida fácilmente manejable y altamente soluble en medio acuoso, tiene la ventaja de que los subproductos de reducción son sales que se eliminan del producto polimérico mediante simple lavado con agua.

La temperatura tiene una incidencia directa en la linealidad de las cadenas poliméricas. Temperaturas bajas favorecen la formación de polímeros más lineales y de mayor peso molecular<sup>75</sup>. Esto es debido a que en condiciones de cinética lenta la vía de crecimiento más favorecida es el acoplamiento de oligómeros radicalarios a través de las posiciones *para*.

El medio de reacción empleado tiene influencia sobre la morfología de las estructuras poliméricas. El factor principal es el tipo de anión presente en la disolución<sup>34</sup>, ya que estos acompañan a los oligómeros durante su crecimiento para compensar la carga positiva neta de las cadenas protonadas. Aniones de distinta naturaleza dan lugar a distintas estructuras, agrupándose generalmente en 2 tipos, los que forman estructuras abiertas y los que forman estructuras compactas. El uso de una disolución de 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sería la opción primera a valorar por una cuestión de coherencia con el estudio de copolímeros electroquímicos, sin embargo, la presencia del anión sulfato puede interferir en la determinación del grado de sulfonación de los copolímeros. La alternativa elegida es el uso del ácido clorhídrico (1 M HCl), ya que la literatura especializada indica que es el anión cloruro el que da lugar a estructuras poliméricas más semejantes<sup>34,76</sup>.

La concentración de las especies reactivas en la mezcla es al igual que en la síntesis electroquímica una herramienta fundamental para controlar las características del copolímero obtenido. A la relación monomérica 2ABSA/Anilina se añade, en el caso de la síntesis química, la relación monómero/oxidante. La reducción del agente oxidante APS, conlleva dos electrones por cada molécula (Esquema 1.24.A). Por su parte la oxidación de los monómeros para dar lugar a la formación del radical anilinio o su homólogo sulfonado requiere tan sólo la extracción de un electrón.



**Esquema 1.24.** Ecuación de las semi-reacciones del oxidante (A) y el monómero de anilina (B).

Diversos estudios analizan el impacto de la proporción de oxidante en las características del producto polimérico. Algunos autores consideran más adecuado el uso de cantidades sub-estequiométricas de oxidante<sup>21</sup>. Conviene tener presente que el rendimiento no está estrictamente limitado por la cantidad de radicales generados inicialmente, ya que existen mecanismos de propagación como la adición nucleofílica del monómero (Esquema 1.7.ii), que perpetúa el radical en el extremo reactivo de la cadena. En estas condiciones se evita en gran medida la aparición de defectos por sobreoxidación de las cadenas, pero los rendimientos tienden a ser bajos.

En el presente estudio se opta por condiciones de conversión alta, es decir, una proporción elevada de oxidante, ya que prima maximizar el rendimiento. Con este fin se elige una relación molar de estequiometría 1:1, 0.1 M APS : 0.1 M monómeros, correspondiente a un exceso electrónico 2:1 de acuerdo con las semirreacciones mostradas anteriormente (Esquema 1.24), que como se demostrará más adelante no implica una degradación significativa de la cadena.

Al igual que en el caso de la copolimerización electroquímica el comonomero empleado es el 2ABSA, siendo la relación de monómeros la variable objeto de estudio. A este parámetro lo denominaremos  $f_{ABSA}$  y queda definido como la proporción de monómero sulfonado en la mezcla de síntesis:

$$f_{ABSA} = \frac{n_{ABSA}^0}{n_{ABSA}^0 + n_{ANI}^0} \quad (Ec. 1.6),$$

donde  $n_{ABSA}^0$  y  $n_{ANI}^0$ , representan el número inicial de moles de 2ABSA y de Anilina, en la mezcla de síntesis.

La concentración total de monómeros se mantiene constante e igual a 0.1 M, mientras la relación ABSA:Ani varía desde 20:80 hasta 80:20, pasando por 5 composiciones intermedias. A los copolímeros así obtenidos los denominaremos SPAN<sub>y</sub> donde el subíndice "y" hace referencia a la relación ABSA/Ani en la mezcla de reacción. Los copolímeros de la gama son los siguientes: SPAN<sub>0.25</sub>, SPAN<sub>0.43</sub>, SPAN<sub>0.67</sub>, SPAN<sub>1</sub>, SPAN<sub>1.5</sub>, SPAN<sub>2.3</sub>, SPAN<sub>4</sub>. Asimismo se prepara una muestra de PANI química repitiendo el protocolo en ausencia de 2ABSA.

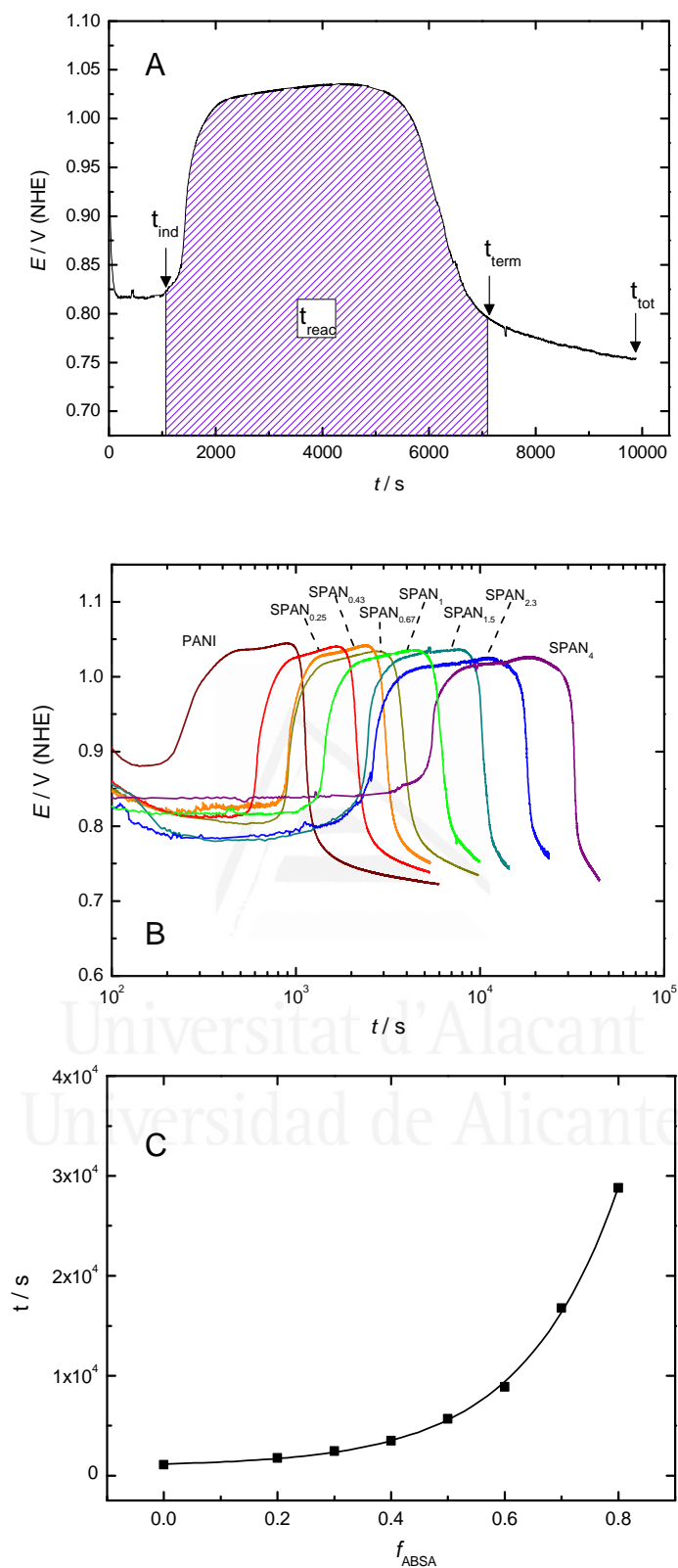
Cabe señalar que el límite de solubilidad del comonomero sulfonado se halla próximo a los 11 g/100mL en las condiciones de trabajo. Esto implica que en las dos últimas mezclas de la serie la disolución se encuentra sobresaturada y parte del monómero en forma de precipitado. Esta situación inicial evoluciona hacia una disolución completa a medida que el monómero disuelto se incorpora a las cadenas poliméricas en formación.

Existen fundamentalmente dos indicadores de la evolución de la reacción de polimerización. El más evidente es el color. La mezcla monomérica tiene un color pálido procedente del monómero sulfonado, ligeramente anaranjado. La adición del oxidante produce un cambio gradual en la coloración. Con la formación de los primeros oligómeros la disolución se torna violácea sin perder inicialmente su transparencia. Progresivamente el color de la mezcla evoluciona hacia colores más oscuros entre el azul marino y el granate y se vuelve poco a poco opaca. En pleno desarrollo de la polimerización la disolución adquiere un ligero brillo metálico rojizo.

El criterio cromático es útil para comprobar que la reacción evoluciona satisfactoriamente, no obstante, no permite identificar en que momento se alcanza el máximo grado de polimerización. Un indicador alternativo es la medida del potencial electroquímico de las especies en disolución. El seguimiento potenciométrico de la polimerización puede llevarse a cabo sumergiendo en la mezcla de síntesis un electrodo indicador (hilo de Pt) y una referencia (Ag/AgCl) cuyo poro se protege de la polimerización mediante el uso de un capilar Luggin.

Para realizar un seguimiento pormenorizado se emplea un multímetro conectado a un ordenador equipado con un software de adquisición automática. Los potenciales son posteriormente trasladados a la escala NHE, sabiendo que el electrodo comercial empleado tiene un potencial de aproximadamente 0.2 V en dicha escala. El perfil típico de la polimerización presenta fundamentalmente 3 etapas (Figura 1.48.A):

- i) Una primera etapa de inducción, en ella el potencial evoluciona desde un pico inicial correspondiente a la adición del oxidante hacia la obtención de un valor estable que oscila entre 0.78 y 0.82 V (NHE). La coloración de la disolución varía de forma muy ligera hacia tonos rosados. Predomina en esta etapa la formación de dímeros por acoplamiento de radicales monoméricos (catión radical anilinio y anilinio-sulfonato).
- ii) Una etapa de reacción en que el potencial asciende rápidamente a valores ligeramente superiores a 1 V NHE, acompañada del oscurecimiento progresivo de la mezcla de reacción. Los dímeros son paulatinamente re-oxidados para formar nuevos radicales, cuyo acoplamiento va dando lugar a la formación de tetrámeros, octámeros y así sucesivamente, hasta alcanzar un tamaño crítico. La reaparición de radicales en el medio de reacción es la responsable de este súbito aumento del potencial.
- iii) Una etapa de terminación en que el potencial desciende marcadamente hasta alcanzar potenciales propios del par emeraldina sal/pernigranilina ( $\leq 0.72$  V NHE), debido a la neutralización de los radicales por acoplamiento.



**Figura 1.48.** (A) Delimitación de las distintas etapas de polimerización (inducción, reacción, terminación) tomando como ejemplo el perfil potenciométrico obtenido para SPAN<sub>1</sub> (B) Evolución del potencial de la mezcla de síntesis con el tiempo en forma de gráfico semi-logarítmico. (C) Evolución del tiempo de reacción con la proporción de monómero sulfonado en la mezcla de síntesis,  $f_{ABSA}$ .

El seguimiento potenciométrico revela que conforme aumenta la relación ABSA/ANI la duración de todas las etapas se dilata (Figura 1.48.B), siendo especialmente notable en las dos primeras. Esto es sin duda debido a la menor reactividad de los dímeros y oligómeros que presentan uno o más grupos sulfonato en su estructura. El principal motivo es estérico. La voluminosidad del sustituyente dificulta todos los posibles mecanismos, especialmente cuando se trata de la reacción de un oligómero ct-ABSA con el propio monómero sulfonado. A medida que aumenta la probabilidad de que un monómero sulfonado intervenga en los mecanismos la cinética disminuye. No obstante, también existe un condicionante de tipo electrónico que tiene que ver con la peor deslocalización de cargas positivas en los anillos sulfonados terminales y que aunque no detiene la propagación, tiende a hacer que ocurra en posiciones menos favorecidas como son los anillos intermedios de la cadena.

En la Figura 1.48.B se muestra la evolución de las distintas curvas potenciométricas, la escala logarítmica permite observar con detalle las tres etapas de todas las condiciones de síntesis. El tiempo de reacción experimenta un aumento exponencial con la concentración de monómero sulfonado en la disolución (Figura 1.48.C). De este comportamiento se deduce que la anilina es el monómero que se incorpora con preferencia a las cadenas. No obstante, dado que las síntesis se llevan a cabo en condiciones de conversión elevada y la concentración de los monómeros en la disolución varía significativamente, no es posible aplicar el modelo terminal<sup>51</sup> que proporcionaría una estimación de las reactividades de cada comonómero.

#### 4.2. Determinación del grado de sulfonación

El principal objetivo del estudio de los copolímeros de síntesis química es determinar de que forma el grado de sulfonación influye en las propiedades del copolímero. Por ello resulta fundamental determinar la composición del producto en las distintas condiciones de síntesis. Los resultados obtenidos mediante otras técnicas de análisis presentadas más adelante permiten afirmar que el anión sulfato procedente de la reducción del APS ha sido conveniente eliminado tras la etapa de lavado. Asumiendo que todo el azufre presente en la muestra corresponde al grupo sulfónico de los monómeros modificados incluidos en las cadenas, es posible estimar el grado de incorporación de dicho comonómero con relativa sencillez.

#### *4.2.1. Análisis Elemental*

El método más directo es el Análisis Elemental que consiste en la combustión de la muestra con cuantificación de los distintos gases evolucionados. El porcentaje másico de C, N, H y S es estimado directamente, mientras que el residuo que resulta de la diferencia de su suma con respecto a la masa total se atribuye al resto de elementos presentes en la muestra. Uno de ellos será con toda certeza el O del grupo sulfonato. Del potencial final de la síntesis se deduce que el copolímero obtenido se encuentra fundamentalmente en la forma emeraldina sal y los lavados posteriores no deben alterar el estado de protonación/oxidación. En este estado, los nitrógenos de la estructura se encuentran parcialmente protonados ( $2\text{H}^+/4\text{u}$ ) y compensados por el anión fijo en la estructura. En los casos en que el grado de sulfonación es bajo o heterogéneo, el polímero debe presentar una cierta proporción de un anión externo para compensar el resto de los nitrógenos protonados. Esperamos, por tanto, la presencia de  $\text{Cl}^-$  en las muestras.

El grado de sulfonación puede calcularse a partir de la relación atómica S/N o bien mediante la relación S/C ( $\times 6$ ). Ambas dan una estimación de la proporción de monómeros sulfonados en el polímero analizado. En el presente estudio, se elige la relación S/C por existir evidencias de sobreestimación sistemática de la cantidad de N en la muestra como se deduce de las relaciones anormalmente bajas de C/N y H/N, así como notables variaciones entre distintas tandas de análisis debidas probablemente a fluctuaciones en el calibrado.

En la Tabla 1.3 se resumen los resultados para el grado de sulfonación expresados en forma de porcentaje. Como se puede observar en todos los casos, su proporción en el polímero es aproximadamente la mitad de la existente en la mezcla original. Asimismo recoge la masa de polímero obtenida en las distintas condiciones de síntesis. Es interesante traducir este dato en número de unidades monoméricas incorporadas al polímero, ya que así se puede calcular el rendimiento de la reacción. Para ello es necesario realizar una estimación de la masa molecular promedio de la unidad de repetición en cada caso.



**Tabla 1.3.** Resumen de los principales resultados del seguimiento potenciométrico de la síntesis y el análisis elemental, en orden creciente de la proporción de 2ABSA.

| Muestra              | f <sub>ABSA</sub> | t <sub>tot</sub> <sup>1</sup><br>min | t <sub>reac</sub> <sup>2</sup><br>min | m<br>g | % S <sup>3</sup> | % Cl <sup>4</sup> | n' <sub>ANI</sub> <sup>5</sup><br>mmol | n' <sub>ABSA</sub> <sup>6</sup><br>mmol | R<br>% | f' <sub>ABSA</sub> <sup>7</sup> | M <sub>um</sub> <sup>8</sup><br>mol/g |
|----------------------|-------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------|------------------|-------------------|--|---|--------|---------------------------------|---------------------------------------|
| PANI                 | 0                 | 90                                   | 18                                    | 9.0    | 0.0              | 48.2              | 76                                     | -                                       | 76     | 0.0                             | 117                                   |
| SPAN <sub>0.25</sub> | 0.2               | 90                                   | 29                                    | 9.1    | 10.6             | 40.4              | 65                                     | 8                                       | 73     | 0.46                            | 124                                   |
| SPAN <sub>0.43</sub> | 0.3               | 90                                   | 41                                    | 6.7    | 15.3             | 28.1              | 56                                     | 10                                      | 66     | 0.58                            | 122                                   |
| SPAN <sub>0.67</sub> | 0.4               | 160                                  | 58                                    | 7.7    | 20.7             | 24.0              | 49                                     | 13                                      | 62     | 0.71                            | 125                                   |
| SPAN <sub>I</sub>    | 0.5               | 160                                  | 95                                    | 8.4    | 27.3             | 24.8              | 46                                     | 17                                      | 64     | 0.90                            | 132                                   |
| SPAN <sub>1.5</sub>  | 0.6               | 240                                  | 148                                   | 6.8    | 32.3             | 18.8              | 35                                     | 16                                      | 51     | 0.89                            | 134                                   |
| SPAN <sub>2.3</sub>  | 0.7               | 400                                  | 280                                   | 4.3    | 35.1             | 25.9              | 20                                     | 11                                      | 31     | 0.85                            | 140                                   |
| SPAN <sub>4</sub>    | 0.8               | 740                                  | 480                                   | 2.9    | 38.7             | 34.9              | 12                                     | 7                                       | 19     | 0.90                            | 149                                   |

(1) Tiempo transcurrido desde la adición del oxidante hasta el filtrado.

(2) Intervalo de tiempo transcurrido entre el tiempo de inducción y el de terminación.

(3) Porcentaje de S por unidad de repetición calculado como  $[S/C \times 6 \times 100]$ .

(4) Porcentaje de Cl por unidad de repetición estimado en base a la Ecuación 1.7.

(5)(6) n° de moles de Anilina y 2ABSA que forman parte del producto polimérico. Estimados a partir del n° total de monómeros y el porcentaje de sulfonación.

(7) Estimación de la composición final de la mezcla, en base a la cantidad de moles sin reaccionar de Anilina y 2 ABSA:  $n_{ANI}^0 - n'_{ANI}$  y  $n_{ABSA}^0 - n'_{ABSA}$ .

(8) Masa molecular promedio de la unidad monomérica calculada según la Ecuación 8.

Alcanzar este dato implica realizar algunas suposiciones con el fin de establecer la composición del residuo, es decir, el porcentaje másico que no corresponde a C, H, N y S. Asumimos que una parte del residuo corresponde a los 3 átomos de oxígeno del grupo sulfonato, y que cada anión (tanto fijos como externos) viene acompañado por una molécula de agua de hidratación. El resto se debe al cloruro, que es la especie que se desea estimar. Según esta hipótesis la masa del residuo corresponde a:

$$m_{Res} = (4 \cdot n_{SO_3^-} + n_{Cl^-}) \cdot A_O + n_{Cl^-} \cdot A_{Cl} \quad (Ec. 1.7)$$

donde  $n_{SO_3^-}$  y  $n_{Cl^-}$  hacen referencia a la proporción de cada tipo de anión por unidad monomérica y  $A_O$  y  $A_{Cl}$  son las masas atómicas del oxígeno y el cloro. La hipótesis parece adecuada puesto que los valores obtenidos son tales que en la mayoría de casos

se cumple la relación de dopado esperada:  $n_{SO_3^-} + n_{Cl^-} = 0.5$ . Sólo se separan de esta tendencia los copolímeros SPAN<sub>y</sub> con  $y \geq 2.3$ , donde dicha suma se desvía por exceso.

Una vez hallado el valor de  $n_{Cl^-}$  en cada caso se procede a la estimación de la masa molecular promedio de la unidad de repetición:

$$M_{um} = n_{SO_3^-} \cdot M_{ABSA} + (1 - n_{SO_3^-}) \cdot M_{ANI} + n_{Cl^-} \cdot A_{Cl} + (n_{SO_3^-} + n_{Cl^-}) \cdot M_{H_2O} \quad (Ec. 1.8)$$

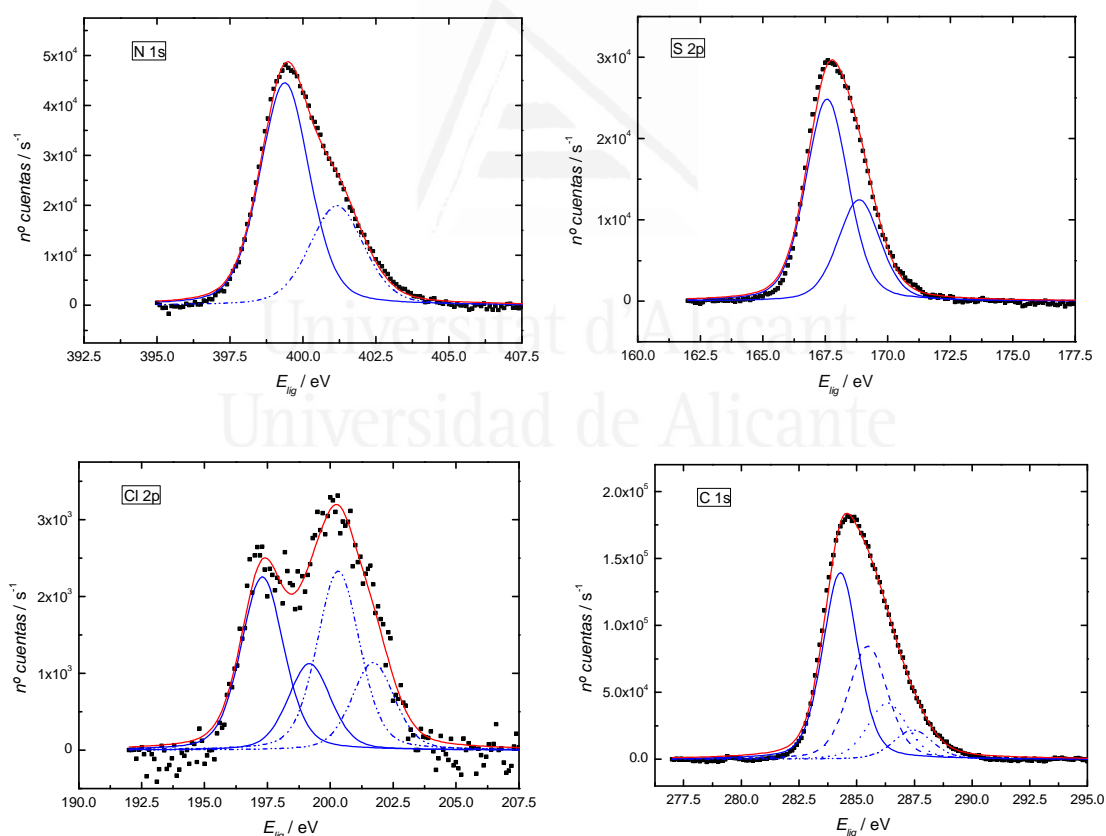
donde  $M_{ABSA}$  y  $M_{ANI}$  son las masas moleculares de las distintas unidades de repetición y  $M_{H_2O}$  es la masa molecular del agua.

Para calcular el número de restos monoméricos en el polímero basta con dividir la masa obtenida tras la síntesis entre el valor estimado de  $M_{um}$ . El rendimiento decrece de forma progresiva, partiendo de un 76 % para la PANI y alcanzando un valor de tan sólo el 19 % para las síntesis del copolímero SPAN<sub>4</sub>. El motivo del bajo rendimiento es la formación de oligómeros de cadena corta y alto nivel de sulfonación. Estas cadenas debido al impedimento estérico y el efecto electro-aceptor no suelen alcanzar longitudes elevadas. Además, el mayor ángulo de torsión entre anillos forzado por los sustituyentes impide la agregación con otras cadenas a través de la interacción de las nubes  $\pi$ . Por todo ello estos oligómeros son altamente solubles y son eliminados durante las etapas de filtrado y el posterior lavado.

Los resultados del Análisis Elemental también permiten calcular la proporción del comonomero 2ABSA en la mezcla reaccionante al finalizar la reacción ( $f'_{ABSA}$ ). Para los copolímeros SPAN<sub>y</sub> con  $y \geq 1$ , la anilina se consume prácticamente por completo durante la síntesis, debido a su mayor reactividad. Es muy posible que esto ralentice aún más las últimas etapas de la polimerización, obligando a que se produzcan reacciones cinéticamente muy desfavorecidas como el acoplamiento radicalario entre oligómeros ct-ABSA y monómeros sulfonados para alcanzar la etapa de terminación. Este fenómeno podría estar en el origen del crecimiento exponencial de los tiempos de reacción.

## 4.2.2. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

Una técnica complementaria al Análisis Elemental del material es la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS). En esta técnica se excita la muestra mediante un haz de rayos-X hasta el punto de arrancar electrones de niveles internos de los átomos más superficiales. La energía con que alcanza cada electrón el detector está relacionada con el tipo de átomo y su entorno químico, que es lo que determina en definitiva el nivel energético de las capas internas de las que surge dicho electrón. Los electrones analizados son los que abandonan la muestra sin sufrir choques inelásticos, es decir, sin pérdida de energía. Para un haz incidente con una energía de 1 keV como son los obtenidos en esta técnica, el recorrido libre promedio de un electrón arrancado se encuentra entre 30 y 50 Å. Podemos asumir que esta es aproximadamente la profundidad de la capa de muestra analizada mediante esta técnica.



**Figura 1.49.** Señales XPS de: N 1s, S 2p, Cl 2p y C 1s correspondientes al espectro del copolímero SPAN<sub>1</sub>. La línea roja corresponde al mejor ajuste de los datos experimentales. Las líneas azules corresponden a la deconvolución de la señal en curvas de tipo mixto Lorenziana-Gaussiana. Las líneas discontinuas corresponden a las señales de mayor energía de ligadura en caso de haber más de una contribución al espectro de cada elemento.

El XPS permite cuantificar un elemento mediante la integración de la señal y aplicación de un factor de ponderación propio de cada elemento. A su vez identificar los diversos estados de oxidación o entornos en que se encuentran los átomos más externos de la muestra. La cuantificación de las señales XPS (Figura 1.49) permite estimar de nuevo el grado de sulfonación del polímero, al que en adelante nos referiremos como  $F_{ABSA}$  y cuya definición formal se muestra en la Ecuación 1.9:

$$F_{ABSA} = \frac{n'_{ABSA}}{n'_{ABSA} + n'_{ANI}} \quad (Ec. 1.9)$$

En este caso es conveniente recurrir a la relación S/N, usando las señales S 2p y N 1s (Figura 1.49). Al tratarse de una técnica de análisis superficial es muy sensible a la contaminación de la muestra con restos de materia orgánica, así como del acero de la cámara del equipo, lo que impide obtener información sólida a partir de la señal del carbono. De hecho las contribuciones a la señal C 1s que aparecen por encima de 286 eV son probablemente debidas a especies orgánicas oxigenadas de origen ajeno a la muestra.

**Tabla 1.4.** Principales relaciones obtenidas a partir del análisis XPS y valores del grado de sulfonación obtenido mediante distintas técnicas.

|                            | $N^+ / N_{tot}$ | $Cl^- / N$ | $C-Cl / N$ | $F_{ABSA}^{S/N}$ | $F_{ABSA}^{(1)}$ | $F_{ABSA}^{(2)}$ |
|----------------------------|-----------------|------------|------------|------------------|------------------|------------------|
| <i>PANI</i>                | 0.163           | 0.189      | 0.031      | -                | -                | -                |
| <i>SPAN<sub>0.25</sub></i> | 0.169           | 0.071      | 0.036      | 0.174            | 0.106            | 0.091            |
| <i>SPAN<sub>0.43</sub></i> | 0.220           | 0.025      | 0.051      | 0.259            | 0.153            | 0.122            |
| <i>SPAN<sub>0.67</sub></i> | 0.265           | 0.030      | 0.030      | 0.325            | 0.207            | 0.185            |
| <i>SPAN<sub>1</sub></i>    | 0.331           | 0.030      | 0.030      | 0.439            | 0.273            | 0.212            |
| <i>SPAN<sub>1.5</sub></i>  | 0.357           | 0.026      | 0.039      | 0.474            | 0.323            | 0.254            |
| <i>SPAN<sub>2.3</sub></i>  | 0.357           | 0.016      | 0.045      | 0.474            | 0.351            | 0.278            |
| <i>SPAN<sub>4</sub></i>    | 0.441           | -          | 0.067      | 0.557            | 0.387            | 0.337            |

<sup>(1)</sup> Grado de sulfonación estimado a partir de la relación S/C del análisis elemental

<sup>(2)</sup> Grado de sulfonación estimado a partir de la relación S-O<sub>1016</sub> / C-N<sub>1300</sub> del espectro FTIR de transmisión

Esta nueva estimación del grado de sulfonación da valores sistemáticamente superiores a los del Análisis Elemental (Tabla 1.4). La divergencia podría deberse a una mayor concentración de monómero sulfonado localizada en la superficie de las muestras. A nivel microscópico esto debe estar relacionado con una distribución específica de los monómeros en las cristalitas del material. Entendemos por cristalitas aquellos dominios con elevado orden interno donde el grado de coplanaridad entre cadenas es alto y, por consiguiente, la intensidad de las fuerzas cohesivas es grande. Las cristalitas de polímero son, por tanto, unidades resistentes al tratamiento mecánico de la muestra en el mortero. Como se ha razonado anteriormente la anilina es el monómero más reactivo y, por tanto, es lógico pensar que es el que participa de forma preferente en la formación de los núcleos de polimerización. Durante la propagación de las cadenas la disolución va empobreciéndose en anilina y esto causa una progresiva ralentización del crecimiento que pasa a estar condicionado en gran medida por el acoplamiento de monómeros sulfonados, más abundantes en el medio de reacción. La secuencia de polimerización propuesta podría explicar la formación de estructuras cristalíticas con un núcleo rico en anilina y una corteza más sulfonada.

Para los polímeros con esqueleto tipo PANI, la señal XPS del Nitrógeno puede proporcionar información sobre el grado de dopado del polímero. Diversos estudios han identificado en la emeraldina sal la aparición de dos o tres entornos químicos diferentes para el átomo de nitrógeno<sup>55,77</sup>. Dos de ellos aparecen claramente en los copolímeros sulfonados como contribuciones principales a la banda N 1s. El de menor energía situado entre 399.3 - 399.5 eV corresponde a formas neutras, englobando principalmente grupos aminos con una cierta contribución de grupos iminos en el extremo de  $E_{lig}$  bajas, mientras que la contribución por encima de 400 eV (~ 401.2 eV) se atribuye comúnmente a los nitrógenos protonados propios de la forma emeraldina sal<sup>77</sup>, en forma de polarones más o menos localizados o bien en forma de bipolarones. Existe un tercer entorno minoritario que ha sido detectado exclusivamente en la PANI y cuya aparición ocurre a energías aún mayores, del orden de 402 eV. Esta última banda podría deberse a la existencia de nitrógenos protonados en una estructura altamente oxidada, que podría ser la huella espectral de los dominios con estructura polarónica.

De la relación  $N^+/N_{tot}$  no se espera obtener información relevante debido a que en el estado emeraldina sal su valor debe ser aproximadamente fijo independientemente del

tipo de anión presente en la muestra. Contraviniendo las expectativas la cantidad de nitrógenos protonados en PANI no se acerca al valor teórico de 0.5 (Tabla 1.4), sino que permanece alrededor de 0.16, lo que corresponde a un nivel de protonación de tan solo uno de cada 6 átomos de nitrógeno, siendo aproximadamente coherente con la proporción de cloruros dopantes en la muestra ( $\text{Cl}^-/\text{N} = 0.189$ ). La proporción de nitrógenos protonados aumenta de forma paralela al grado de sulfonación, mientras que la cantidad de cloruros desciende a valores residuales ( $\leq 7\%$ ) en las muestras sulfonadas (Tabla 1.4).

Este resultado sugiere que el procesado de la muestra, probablemente el secado a vacío al que se somete el material pulverulento antes de ser sometido al análisis XPS, podría tener la capacidad de extraer el HCl dopante de las capas más externas de las cristalitas lo que explicaría porque en la PANI el grado de dopado es 3 veces inferior respecto al teórico. En las muestras sulfonadas el dopado se mantiene debido a que el anión dopante no puede ser extraído de la muestra, mientras que los niveles de anión cloruro descienden muy por debajo de los valores esperados.

Por último, cabe llamar la atención sobre un fenómeno de importancia menor pero no obstante significativo. Se trata de la aparición de átomos de Cl con una energía de ligadura elevada, 200.4 eV, en todas las muestras (Figura 1.49). Esta energía es típica del enlace C-Cl lo que indica la cloración parcial de la estructura del polímero, en niveles que oscilan entre el 3 y el 7 %. La explicación está relacionada con la oxidación del anión cloruro en presencia del APS, que puede dar lugar a la aparición de especies radicalarias altamente reactivas que eventualmente se adicionan a las cadenas.

#### *4.2.3. Espectroscopía FTIR de transmisión*

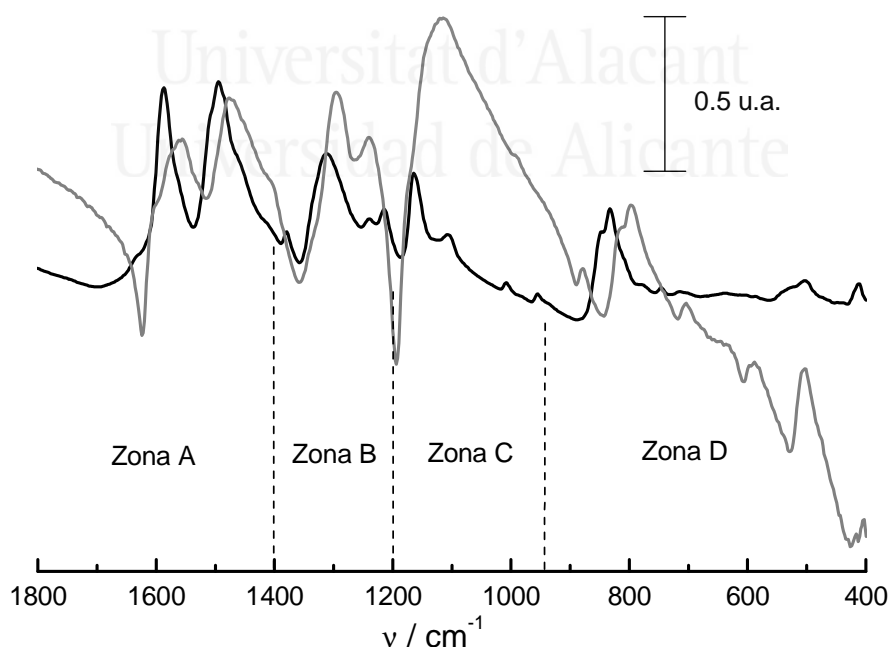
Como ya quedó demostrado en el estudio de los copolímeros electroquímicos el espectro infrarrojo es rico en información estructural. En el caso de los polímeros de síntesis química la obtención del producto en forma másica permite realizar espectros IR en el modo de transmisión. Para ello la muestra es diluida en proporción 1:500 en KBr anhidro, molturada hasta obtener una mezcla íntima y prensada durante 10 min aplicando 10 Tn ( $\sim 75$  MPa) para dar lugar a una pastilla con una consistencia apta para el análisis espectroscópico.

Los espectros de transmisión difieren notablemente de los obtenidos en el estudio in situ (Figura 1.50). A continuación se realizará una asignación tentativa de las bandas del esqueleto polimérico, usando como patrón la PANI obtenida por síntesis química en la forma original emeraldina sal, PANI-ES, y en la forma desprotonada tras ser sometida a un tratamiento en medio alcalino, PANI-EB.

De nuevo es posible dividir el espectro en zonas para facilitar su análisis:

Las Zonas A y B comprenden los intervalos de número de ondas  $1700\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$  y  $1400\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, coincidiendo razonablemente con sus análogos en el estudio in situ. Las tensiones de los anillos aparecen en la primera de las ventanas, mientras que el segundo abarca las tensiones C-N.

En la región de frecuencias menores realizamos una nueva subdivisión:  $1200\text{--}950\text{ cm}^{-1}$  (Zona C) y  $950\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  (Zona D). La primera es específica de las deformaciones C-H en el plano, mientras que la segunda abarca deformaciones C-H fuera del plano y las deformaciones propias del anillo que suelen aparecer por debajo de  $700\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 1.50.** Espectros FTIR de transmisión expresados en Absorbancia de PANI-EB (—) y PANI-ES (— · —).

Analizaremos en primer lugar el espectro del polímero en el estado emeraldina base:

Zona A: dominada por dos bandas de intensidad similar situadas en 1585 y 1494  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a las vibraciones de las unidades quinona-imina y del anillo bencenoide, respectivamente.

Zona B: dominada por una banda centrada en 1313  $\text{cm}^{-1}$  y con bandas menores solapadas en 1240 y 1213  $\text{cm}^{-1}$ . La asignación de estas bandas no es sencilla, aunque aparentemente tienen una contribución significativa del enlace C-N en distintos entornos. La mayor parte de estudios coinciden en que las de menor frecuencia están relacionadas puramente con la tensión de dicho enlace<sup>78</sup>. Probablemente la que aparece a 1240  $\text{cm}^{-1}$  sea propia de la presencia de polarones deslocalizados (estructura semiquinoide) donde el orden de enlace es intermedio, mientras que su compañera a 1213  $\text{cm}^{-1}$  corresponda a un enlace sencillo puro. Aunque no existe pleno consenso en la literatura, parece probable que la banda más intensa en torno a 1300  $\text{cm}^{-1}$  sea el resultado de una combinación de modos vibracionales de los anillos (tanto oxidados como reducidos) con el modo C-N de orden de enlace  $\geq 1$ <sup>78,64</sup>. De ahí que sea una banda cuya posición y anchura varía sensiblemente con el estado de oxidación/protonación del polímero. La última banda en esta región que merece comentario es la que aparece a 1380  $\text{cm}^{-1}$ . Existe consenso en que se debe a la presencia de unidades quinona-imina en dominios donde no hay portadores de carga (emeraldina base y pernigranilina), aunque existen dudas sobre el modo exacto que la origina<sup>78</sup>.

Zona C: el espectro presenta tan solo una banda notable de intensidad media y bien definida situada en 1164  $\text{cm}^{-1}$ . Ésta se debe a deformaciones del enlace C-H del anillo aromático en posición contigua a un anillo quinoide<sup>67,78</sup>. El resto de bandas son testimoniales y aparecen a 1106, 1007 y 954  $\text{cm}^{-1}$ . Las dos primeras son propias de los anillos aromáticos, mientras que la última puede ser asignada a deformación de anillos quinoideos.

Zona D: la banda más característica se encuentra en 832  $\text{cm}^{-1}$  y es debida a la deformación C-H fuera del plano del anillo propia de anillos *para*-sustituídos<sup>64,78</sup>. El hombro que presenta a 847  $\text{cm}^{-1}$  es indicativo de la existencia de entornos más



oxidados. Una débil banda a  $503\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la deformación del anillo aromático con el patrón de sustitución *1,4*-<sup>67</sup>.

La protonación de la estructura modifica el espectro de la siguiente forma:

Zona A: las bandas se ensanchan y experimentan un desplazamiento batocrómico de 30 y  $20\text{ cm}^{-1}$  para las tensiones propias de anillos quinoides y bencenoides, respectivamente.

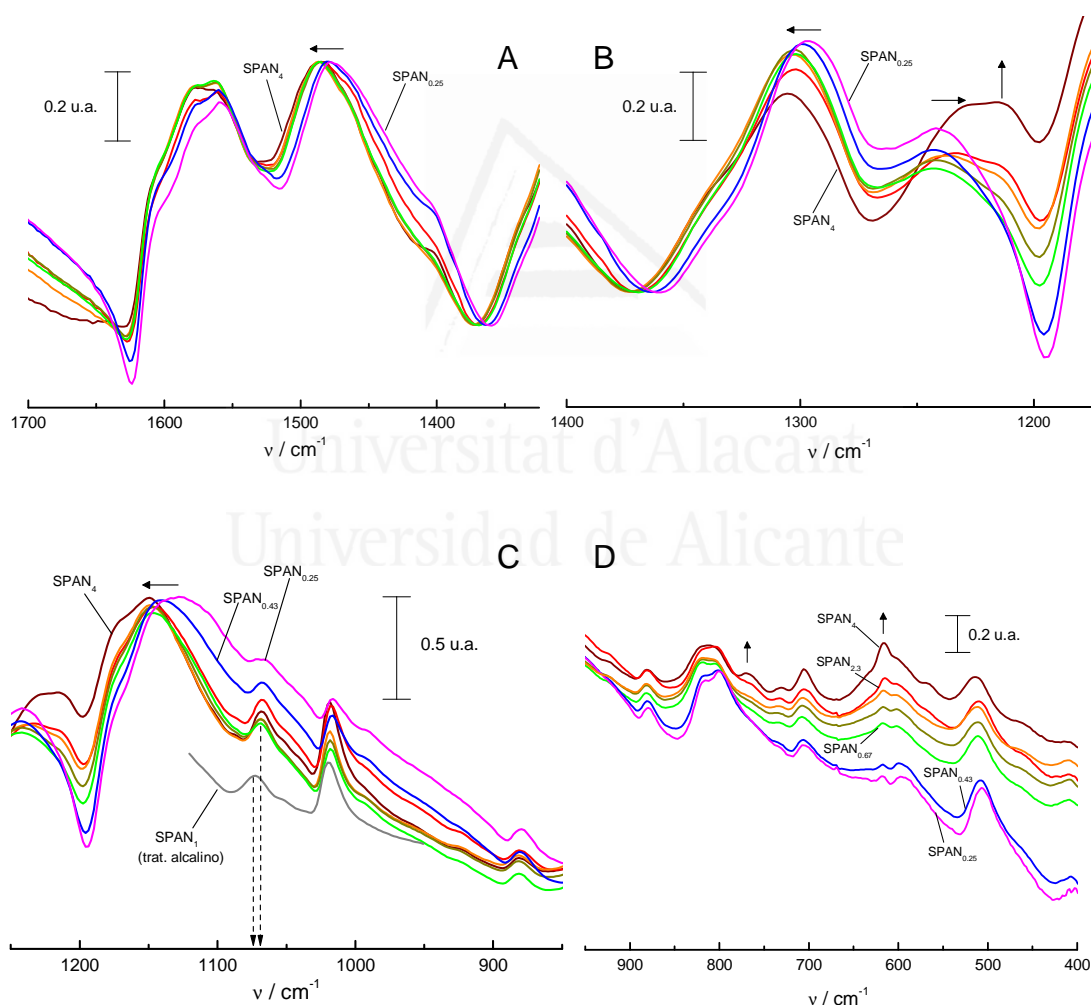
Zona B: la intensidad de las bandas aumenta. La banda correspondiente al enlace C-N sencillo desaparece, mientras que aumenta la correspondiente a la estructura semi-quinoides o polarónica ( $1240\text{ cm}^{-1}$ ). La banda de mayor frecuencia se sitúa ahora en  $1295\text{ cm}^{-1}$ .

Zona C: es la que experimenta mayores cambios, como resultado de la aparición de una banda intensa, ancha y asimétrica situada en  $1115\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda procedente de la deformación C-H en anillos semi-quinoides es el indicio más claro de la existencia de una estructura protonada con portadores de carga deslocalizados<sup>67</sup>.

Zona D: la banda de mayor intensidad se desplaza  $35\text{ cm}^{-1}$  hacia números de onda más bajos, quedando situada en  $797\text{ cm}^{-1}$  y está acompañada de una pequeña banda en  $705\text{ cm}^{-1}$  con idéntico origen. Otra banda que surge con la protonación es la situada a  $879\text{ cm}^{-1}$ , asignada aquí a la existencia de nitrógenos no imínicos protonados. La banda a  $503\text{ cm}^{-1}$  se intensifica sin desplazarse.

Las bandas de asimetría a  $1605$  y  $1175\text{ cm}^{-1}$  identificadas en el estudio FTIR in situ, pueden ser detectadas en el espectro de la emeraldina sal en forma de hombros. A pesar de las condiciones fuertemente oxidantes elegidas para la polimerización el espectro FTIR no muestra bandas que denoten la abundancia de defectos en la estructura. En caso de sobre-oxidación (hidrólisis) debería aparecer una banda a  $1655\text{ cm}^{-1}$  de la tensión C=O<sup>56</sup>, mientras que la aparición de cadenas entre-cruzadas sería patente por la existencia de las bandas  $1640$  y  $1415\text{ cm}^{-1}$  propias de los anillos fenacínicos formados en los nodos de entre-cruzamiento<sup>57</sup>.

Una vez asignadas las principales bandas, pasamos a analizar la secuencia de espectros de los copolímeros sulfonados (Figura 1.51). El espectro presenta 3 nuevas bandas propias del grupo sulfónico: 1068, 1016 y 614  $\text{cm}^{-1}$ . Las dos primeras corresponden a las tensiones simétrica y asimétrica del anión sulfonato<sup>47</sup>. La simétrica, situada a mayores frecuencias, parece estar acoplada a algún modo muy sensible al estado de protonación, probablemente la deformación C-H en el plano, ya que se desplaza ligeramente (+ 9  $\text{cm}^{-1}$ ) en copolímeros tratados con una disolución alcalina. La tercera de las bandas (614  $\text{cm}^{-1}$ ) corresponde a la tensión C-S<sup>62</sup>. Identificadas estas bandas es conveniente realizar un repaso a las bandas del esqueleto polimérico. En general las bandas presentan una forma y posición muy similar a las observadas en la PANI protonada. No obstante, un análisis pormenorizado revela algunas diferencias:



**Figura 1.51.** Espectros FTIR de transmisión expresados en la escala de absorbancia para la gama de copolímeros sulfonados  $\text{SPAN}_y$ . **A - D** hacen referencia a las distintas zonas en que se ha dividido el espectro para su análisis. Las flechas sólidas indican la evolución de las bandas con el aumento del grado de sulfonación. Las flechas discontinuas en (C) indican la posición de la 1ª banda S-O simétrica.

a) Las bandas que en la PANI experimentaban un desplazamiento batocrómico con la protonación en las zonas A, B y C del espectro, aparecen en los copolímeros sulfonados a valores intermedios de número de onda entre los de la PANI protonada (ES) y desprotonada (EB), acercándose a los de la emeraldina base a medida que aumenta el grado de sulfonación. Esto es especialmente notable en los modos siguientes: la tensión del anillo aromático ( $1586\text{ cm}^{-1}$ ), la banda C-N a mayor frecuencia ( $1304\text{ cm}^{-1}$ ) y la deformación C-H en el plano ( $1149\text{ cm}^{-1}$ ).

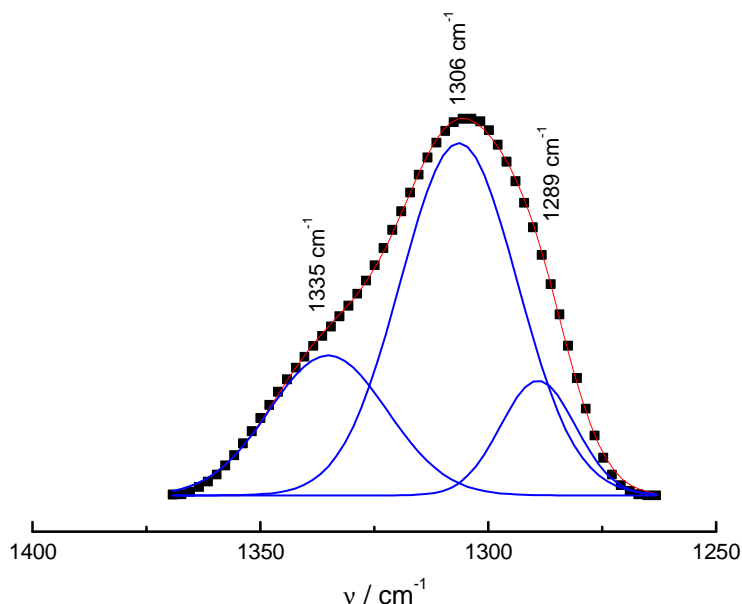
b) La tercera de las bandas mencionadas en (a) se estrecha notablemente en los copolímeros sulfonados, especialmente a partir de la  $\text{SPAN}_{0,43}$ .

c) La banda a  $1240\text{ cm}^{-1}$  experimenta un progresivo desplazamiento hacia  $1230\text{ cm}^{-1}$  al mismo tiempo que aparece un hombro situado en  $1216\text{ cm}^{-1}$ .

d) Aparición de una banda en  $765\text{ cm}^{-1}$  en los copolímeros a partir de la  $\text{SPAN}_1$ .

Los puntos (a), (b) y (c) hacen referencia probablemente al menor rango de deslocalización de los portadores a medida que aumenta el grado de sulfonación, de ahí que los distintos modos vibracionales asciendan en energía. En cuanto al punto (c), el hombro observado podría corresponder a un modo propio del anión sulfonato. Por último, la débil banda que aparece en  $765\text{ cm}^{-1}$  podría atribuirse a la deformación C-H fuera del plano de anillos aromáticos con patrón de sustitución 1,2,4- propio de las unidades sulfonadas<sup>62</sup>.

A diferencia de otras técnicas como la espectroscopía Raman o el propio FTIR *in situ*, el FTIR de transmisión de la muestra sólida no ofrece información sobre el tipo de defectos portadores de carga. No obstante, sí puede ser empleada como técnica semi-cuantitativa para la determinación del grado de sulfonación. Algunos autores han propuesto utilizar la relación de áreas correspondiente a las bandas S-O<sub>1016</sub> / C-N<sub>1300</sub> como indicador del porcentaje de anillos sulfonados en el polímero<sup>79</sup>. En el presente estudio se ha podido constatar que esta afirmación es cierta siempre que la banda C-N sea deconvolucionada previamente en 3 componentes de tipo gaussiano (Figura 1.52), eligiendo como banda representativa la intermedia ( $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ ).



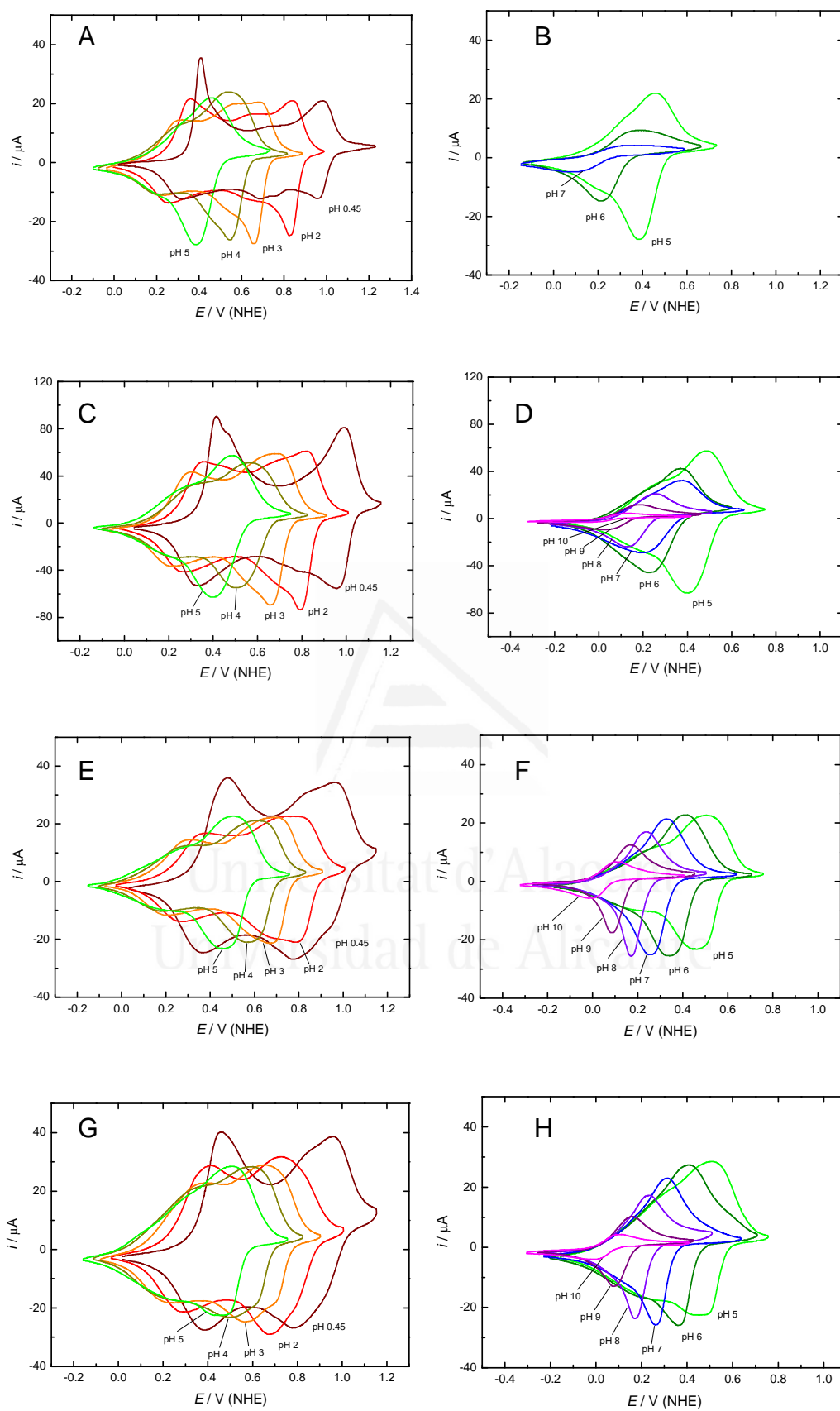
**Figura 1.52.** Banda C-N<sub>1300</sub> de SPAN<sub>1</sub> deconvolucionada en 3 componentes de tipo gaussiano.

Los resultados obtenidos mediante esta relación son muy similares a los del análisis elemental, tal como se refleja en la Tabla 1.4. Este hecho refuerza la solidez del análisis elemental como técnica de referencia en el estudio de la composición.

#### 4.3. Estudio voltamétrico de la dependencia con el pH

Pasamos a continuación a evaluar el auto-dopado de los copolímeros químicos. En primer lugar se lleva a cabo un estudio voltamétrico con el pH en medios tamponados, empleando algunos copolímeros seleccionados: PANI, SPAN<sub>0.43</sub>, SPAN<sub>1</sub> y SPAN<sub>2.3</sub> (Figura 1.53).

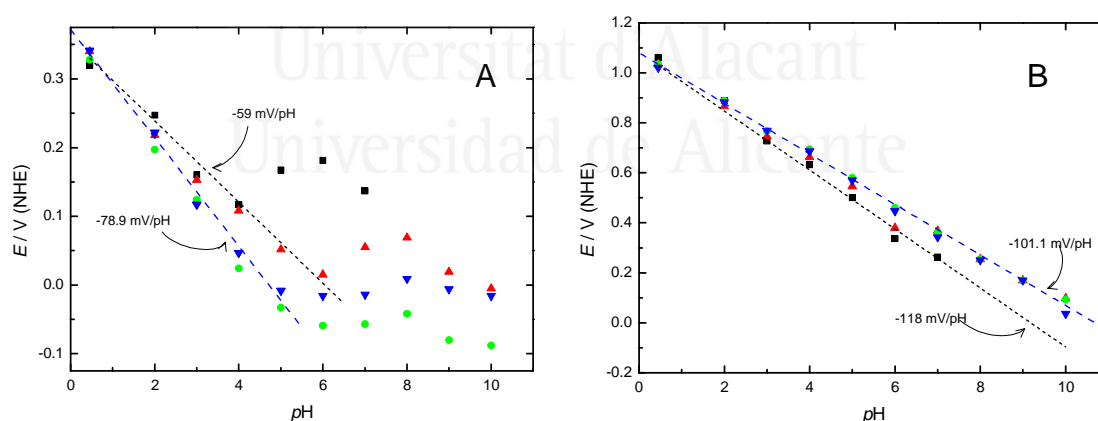
La serie voltamétrica de PANI revela un rápido desdopado por encima de pH 5, mientras que los copolímeros sulfonados amplían claramente este rango hasta pH 7-8 (Figura 1.53.A y B). El desplazamiento de los picos con el pH revela que la forma leucoemeraldina protonada ( $2-3 \text{ H}^+/4 \text{ u}$ ) existe tanto en PANI como en los copolímeros sulfonados (Figura 1.54.A). En el caso de la PANI la leucoemeraldina se mantiene protonada hasta pH 4. En electrolitos menos ácidos la pérdida de la electroactividad de la película es rápida, indicando el desdopado del material.



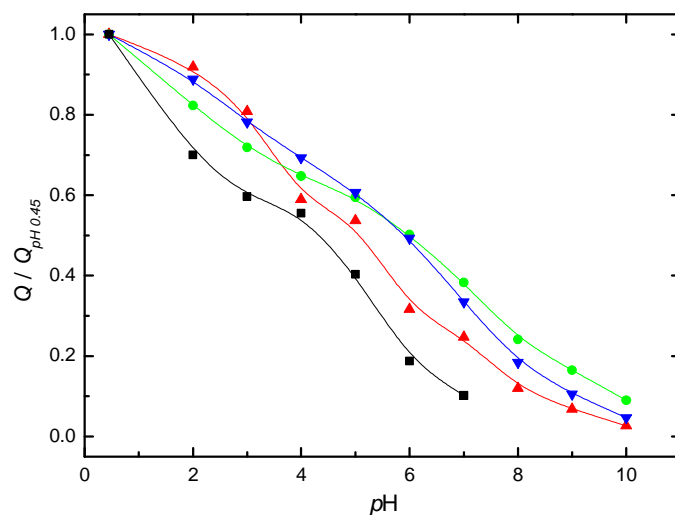
**Figura 1.53.** Secuencia de voltagramas registrados a 10 mV/s en electrolitos de pH creciente: (A/B) PANI, (C/D) SPAN<sub>0.43</sub>, (E/F) SPAN<sub>1</sub>, (G/H) SPAN<sub>2.3</sub>.

A pesar del notable aumento del pKa de la leucoemeraldina en la PANI sintetizada químicamente respecto a su valor teórico ( $< 1$ ), podríamos concluir que no existe auto-dopado, ya que la emeraldina sí se desprotona al valor teórico. En los copolímeros el pico  $LS \rightarrow ES$  es claramente observable hasta pH 6, donde ocurre la desprotonación de la leucoemeraldina. Por su parte, la pernigranilina también parece mantener un nivel de protonación residual en prácticamente todo el rango de pH, como se deduce de la pendiente de  $-101 \text{ mV/pH}$  (Figura 1.54.B).

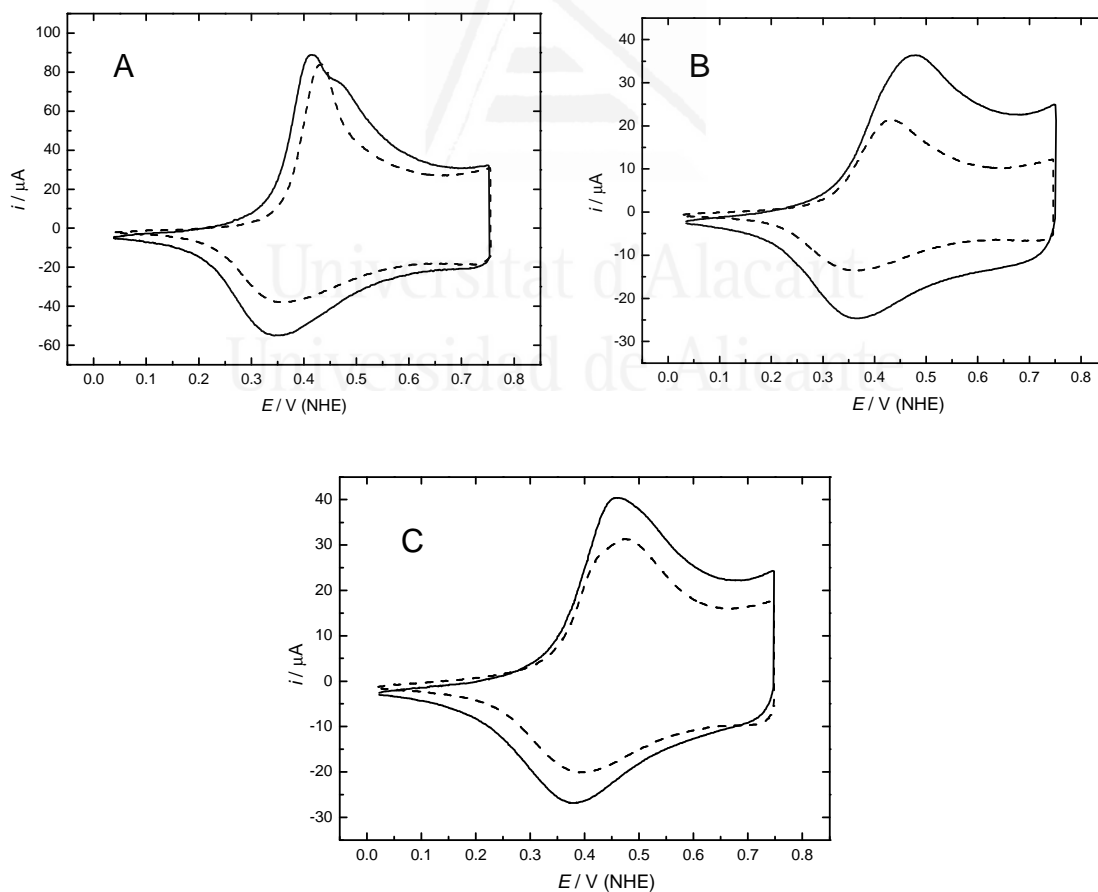
La forma emeraldina sal existe en los copolímeros hasta pH 9, como sugiere la buena reversibilidad de los picos en el voltagrama, especialmente en  $SPAN_1$  y  $SPAN_{2.3}$  (Figura 1.53, F y H). La existencia de dominios protonados no impide que en todos los casos ocurra una progresiva pérdida de carga voltamétrica a medida que aumenta el pH del electrolito (Figura 1.55). Un último voltagrama de la película tomado en  $H_2SO_4$  0.5 M tras la caracterización en los distintos electrolitos tamponados, revela que para todas las SPAN la cantidad de polímero electroactivo ha disminuido entre un 30 y un 50% (Figura 1.56). Esto indica que una parte significativa del descenso de la carga observado con el pH es debida a la solubilización parcial de la película polimérica.



**Figura 1.54.** Gráfico de evolución  $E_{inicio}$  frente al  $pH$ . Seguimiento de (A) 1<sup>er</sup> proceso redox ( $L \rightarrow E$ ) y (B) el 2<sup>o</sup> proceso redox ( $E \rightarrow P$ ). Código de símbolos: PANI (■),  $SPAN_{0.43}$  (▲),  $SPAN_1$  (●),  $SPAN_{2.3}$  (▼). Las líneas punteadas ( - - - - ) indican la pendiente teórica para (A)  $LS (2H^+/4u) \rightarrow ES$  y (B)  $ES \rightarrow PB (0H^+/4u)$ . Las líneas discontinuas ( — — — ) presentan el mejor ajuste para los copolímeros  $SPAN_1$  y  $SPAN_{2.3}$ .



**Figura 1.55.** Evolución de la carga correspondiente al barrido anódico del voltograma, normalizada respecto a pH 0.45. Código de símbolos: PANI (■), SPAN<sub>0.43</sub> (▲), SPAN<sub>1</sub> (●), SPAN<sub>2.3</sub> (▼).

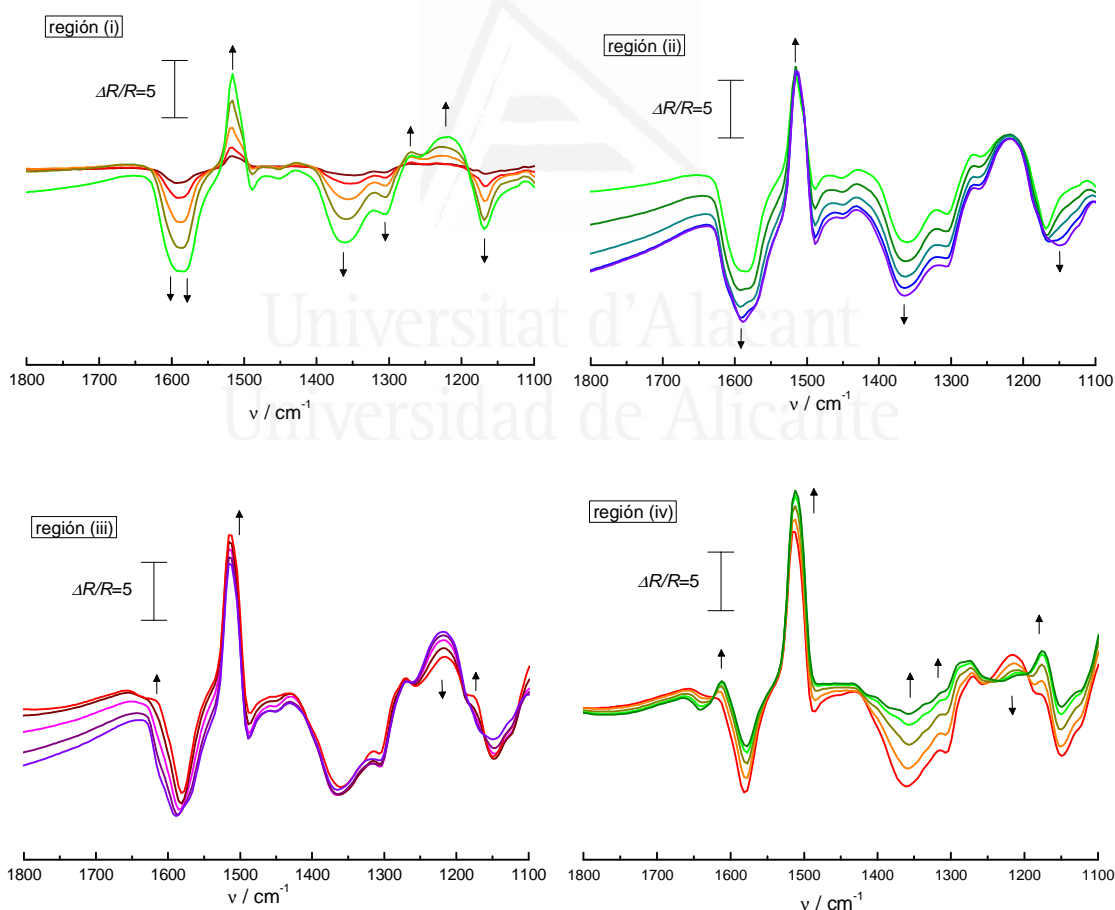


**Figura 1.56.** Comparación de voltagramas centrados en el primer proceso redox (1/1',  $LS \leftrightarrow ES$ ) registrados a 10 mV/s en  $H_2SO_4$  0.5 M (pH 0.45) para los copolímeros (A) SPAN<sub>0.43</sub>, (B) SPAN<sub>1</sub>, (C) SPAN<sub>2.3</sub>, al inicio (—) y al final (---) del estudio del efecto del pH.

#### 4.4. Estudio FTIR *in situ*

Un estudio de FTIR *in situ* permite comparar los cambios estructurales que experimentan los polímeros de síntesis química durante la oxidación con el de sus homólogos electroquímicos y constatar si los portadores de carga coinciden con los anteriormente identificados. La oxidación de los polímeros químicos en un medio tamponado a pH 3 se divide en las siguientes regiones de potencial: (i) 0.25 a 0.45 V, (ii) 0.45 a 0.65 V, (iii) 0.65 a 0.80 V y (iv) 0.80 a 1.05 V, elegidas en consonancia con las del estudio anterior.

En primer lugar analizamos la secuencia espectral para la oxidación de la PANI (Figura 1.57).



**Figura 1.57.** Secuencia de espectros FTIR *in situ* para la oxidación potencioestática de PANI en un electrolito 0.5 M KCl, 0.5 M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (pH=3), procesados usando como referencia el obtenido a -0.05 V (NHE).



La primera región corresponde al primer pico de oxidación y la evolución de bandas es prácticamente idéntica a la del polímero generado electroquímicamente: 1600 (-), 1580 (-), 1516 (+), 1355→1362 (-), 1305 (-), 1270 (+), 1226 (+), 1169 (-)  $\text{cm}^{-1}$ . La principal novedad es el notable desarrollo de la banda a 1305  $\text{cm}^{-1}$  que fue interpretada en el estudio de transmisión como una banda resultante del acoplamiento de varios modos, con una contribución importante de la tensión C-N con orden de enlace  $> 1$ .

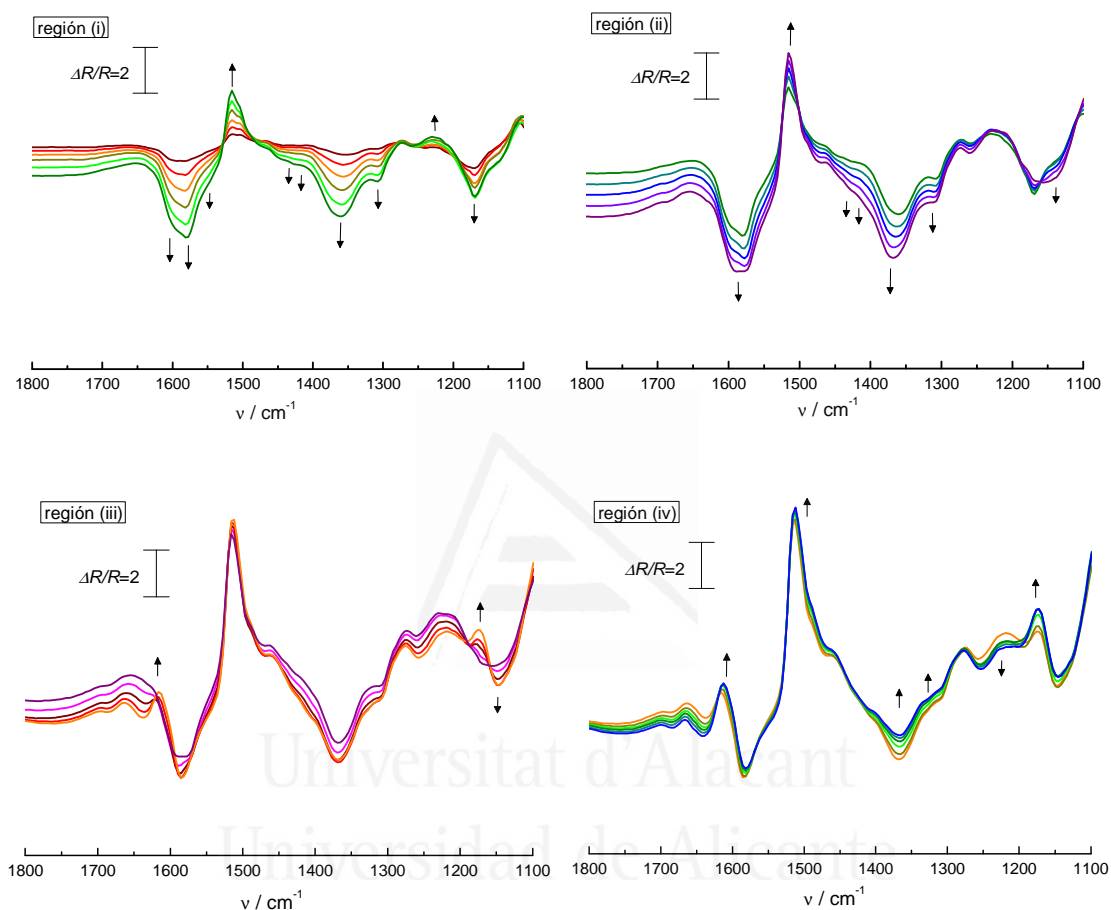
La región (ii) presenta diferencias significativas con su homólogo electroquímico, ya que no ocurre la desaparición de las bandas de asimetría (1600, 1169  $\text{cm}^{-1}$ ). Paralelamente, la banda de polarones sólo se desplaza hasta 1366  $\text{cm}^{-1}$ , frecuencia sensiblemente inferior al valor asignado a la estructura polarónica (1379  $\text{cm}^{-1}$ ). Ambas observaciones pueden explicarse argumentando que en el polímero químico no es posible la ordenación de los polarones para dar lugar a una estructura polarónica extendida. De producirse dicha estructura, probablemente se restringe a segmentos cortos. Este resultado indica que la estructura de la PANI química es menos lineal que la de la PANI electroquímica o bien que incorpora más defectos en sus cadenas. Por otra parte, la aparición de una banda negativa en 1149  $\text{cm}^{-1}$  parece indicar la formación de algunos dominios oxidados en forma desprotonada (EB o PB).

La región (iii) no muestra cambios significativos en la estructura del polímero, mientras que en la región (iv) se observan los cambios propios de la oxidación a la forma pernigranilina, con pérdida simultánea de las bandas de asimetría y de la banda polarónica.

En el caso de un copolímero de alto nivel de sulfonación como el SPAN<sub>2.3</sub> la secuencia espectral (Figura 1.58) es, región por región, idéntica al del PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> (Figura 1.36). Las diferencias dignas de mención son tan solo dos:

- a) Ligera pérdida de relevancia de las regiones a' y b' correspondientes a los bipolarones.
- b) Persistencia de la banda de polarones en el límite anódico de la oxidación (1.10 V).

La segunda observación puede deberse simplemente al cambio de electrolito ya que, como se constató en el estudio UV *in situ* en modo potenciodinámico, los polarones parecen estar especialmente estabilizados frente a la oxidación en presencia del anión fosfato.

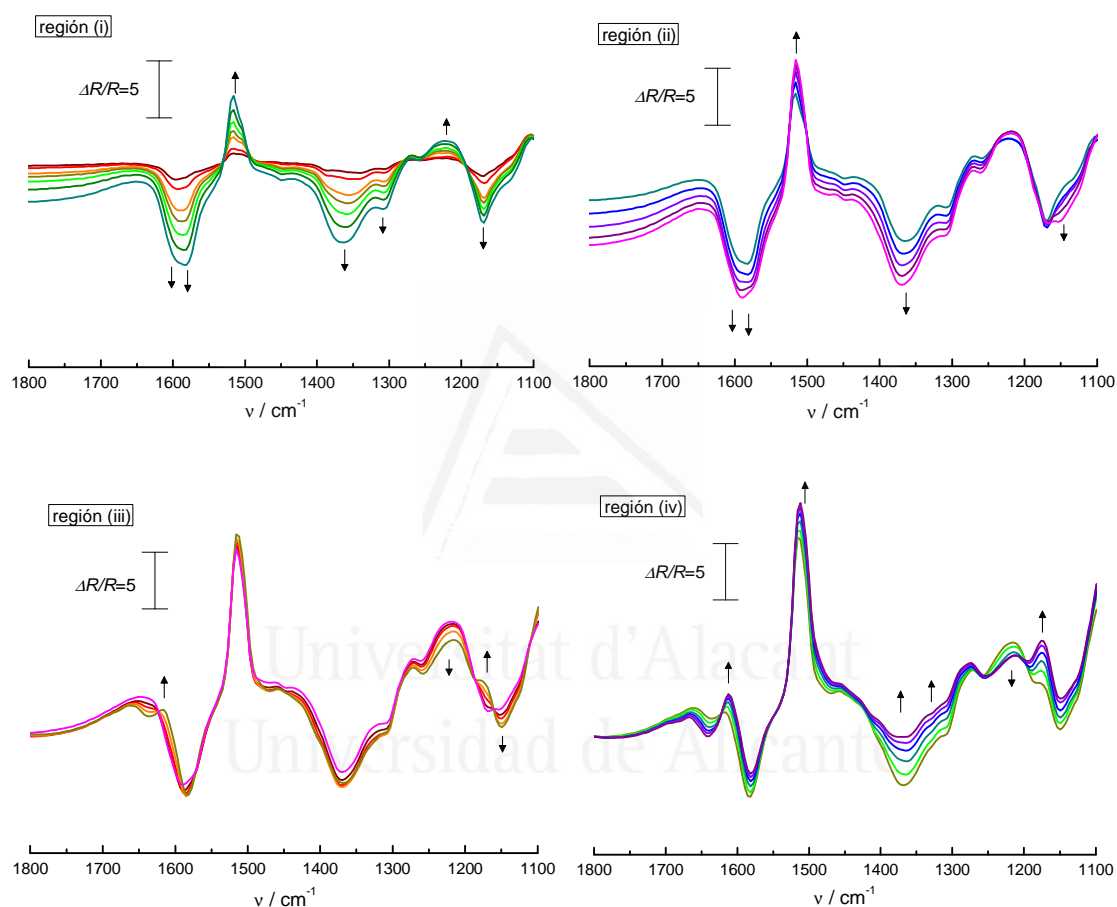


**Figura 1.58.** Secuencia de espectros FTIR *in situ* para la oxidación potencioestática de  $\text{SPAN}_{2.3}$  en un electrolito 0.5 M KCl, 0.5 M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (pH=3), procesados usando como referencia el obtenido a -0.05 V (NHE).

Para finalizar el estudio a pH 3, se elige un copolímero de grado de sulfonación bajo como es el  $\text{SPAN}_{0.43}$  (Figura 1.59). En este caso el comportamiento observado es aproximadamente intermedio entre el de la PANI y el del copolímero  $\text{SPAN}_{2.3}$ . Esto se concreta en dos observaciones:

a) La región 1500-1400  $\text{cm}^{-1}$  muestra un comportamiento intermedio entre el de la PANI y el del copolímero altamente sulfonado, denotando la formación de una pequeña cantidad de bipolarones.

b) La banda polarónica persiste en el límite anódico (1.10 V), pero con menor intensidad que en el copolímero altamente sulfonado.



**Figura 1.59.** Secuencia de espectros FTIR in situ para la oxidación potencioestática de SPAN<sub>0.43</sub> en un electrolito 0.5 M KCl, 0.5 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH=3), procesados usando como referencia el obtenido a -0.05 V (NHE).

A pH 6 los espectros no aportan información adicional y son esencialmente idénticos a los registrados para los copolímeros electroquímicos.

#### 4.5. Influencia del grado de sulfonación en las propiedades macroscópicas

Una vez estimada la composición de los copolímeros y constatado el efecto auto-dopante de los aniones fijos en la estructura, pasamos a estudiar el efecto del grado de sulfonación sobre propiedades "macroscópicas" del material como la conductividad y la solubilidad.

El término "propiedad macroscópica" se usa aquí para especificar que se trata de propiedades que evalúan un comportamiento global del material, en contraposición con las que anteriormente denominamos "microscópicas". Como ya se comentó en la sección 3 el criterio consiste en considerar información microscópica toda aquella que se refiere a mecanismos redox, identificación de portadores de carga y evaluación del auto-dopado, ya que están estrechamente vinculadas con la organización del material a una escala fundamental. El resto de propiedades pueden considerarse macroscópicas.

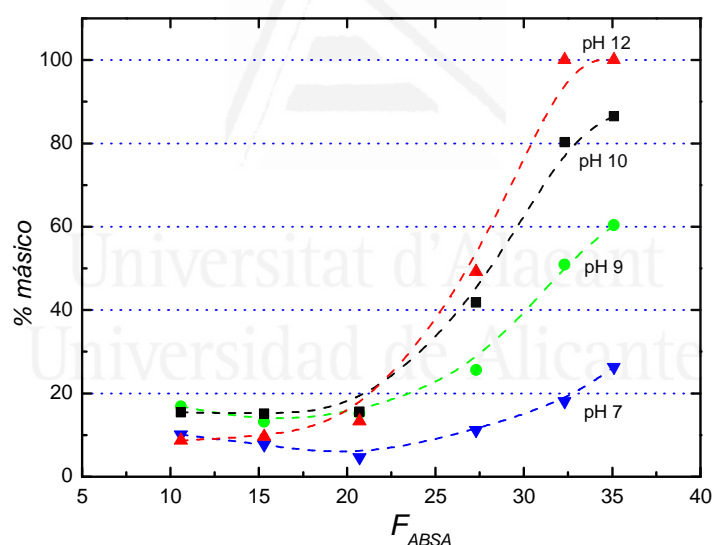
##### *4.5.1. Estudio de la solubilidad*

Como ya se mencionó anteriormente, la presencia de sustituyentes anclados a la estructura influye sobre la solubilidad del material. Existen fundamentalmente dos motivos:

- a) La presencia del anión fijo contrarresta el carácter hidrofóbico del esqueleto poli-aromático favoreciendo el mojado de las estructuras poliméricas en disolventes polares.
- b) El efecto estérico del sustituyente aumenta el ángulo de torsión entre anillos vecinos, reduciendo la coplanaridad de la cadena y debilitando con ello las fuerzas cohesivas en el seno de las estructuras poliméricas.

Evaluar la solubilidad en medio acuoso es de especial interés por tratarse de un vehículo ideal para el procesado del material. En materiales poliméricos los valores de solubilidad no suelen indicar la saturación de un líquido con un soluto, que en este caso serían las cadenas poliméricas. En realidad lo que la solubilidad mide es la fracción del material que tiene las propiedades idóneas para disolverse en el medio empleado. Por este motivo se expresará la solubilidad en porcentaje másico ( $m_{\text{solubilizada}}/m_{\text{inicial}} \times 100$ )

en lugar de hacerlo en unidades de masa / volumen. El hecho de que sólo una parte del polímero sea soluble es siempre un indicio de la heterogeneidad del material. En el caso de los copolímeros sulfonados la fracción soluble debe corresponder a cadenas altamente sulfonadas, o bien a cadenas de grado de sulfonación medio y de escasa longitud. El estudio se lleva a cabo empleando disoluciones acuosas tamponadas 0.1 M en el anión correspondiente, con los siguientes valores de pH: 5 (ftalato), 7 (fosfato), 9 (borato), 10 (carbonato) y 12 (fosfato). En todos los casos se añaden 100 mg de polímero a 20 mL de electrolito y se disgrega el sólido mediante tratamiento en ultrasonidos, tras el cual se mantiene en agitación magnética durante 24 h para lograr el equilibrio del polímero con el pH del electrolito. Seguidamente la mezcla es filtrada en un embudo Buchner con filtro de papel. El residuo sólido es recogido, secado durante 12 h a 40 °C con vacío dinámico y finalmente pesado. El 100 % de solubilidad se asigna a muestras que no dejan residuo sólido medible tras el filtrado y equivale a 5 mg/mL.



**Figura 1.60.** Cantidad de polímero solubilizada (% másico) en función del grado de sulfonación ( $F_{ABSA}$ ) en electrolitos tamponados de pH creciente. Código de símbolos: pH 7 (▼), pH 9 (●), pH 10 (■) y pH 12 (▲).

Los resultados de este estudio se representan en la Figura 1.60. Los valores de solubilidad a pH 5 y 7 son esencialmente idénticos, de ahí que sólo se representen los segundos. En ambos casos la solubilización es residual y sólo por encima del 30 % de sulfonación es algo significativa, aunque sin alcanzar el 25 %. En general, para todos

los copolímeros de grado de sulfonación inferior al 25 % la solubilidad del material es residual independientemente del pH de la disolución. Esto parece indicar que las fuerzas de cohesión o hidrofóbicas son intensas cuando el segmento promedio de poli-ANI es mayor o igual a 4 unidades de anilina consecutivas.

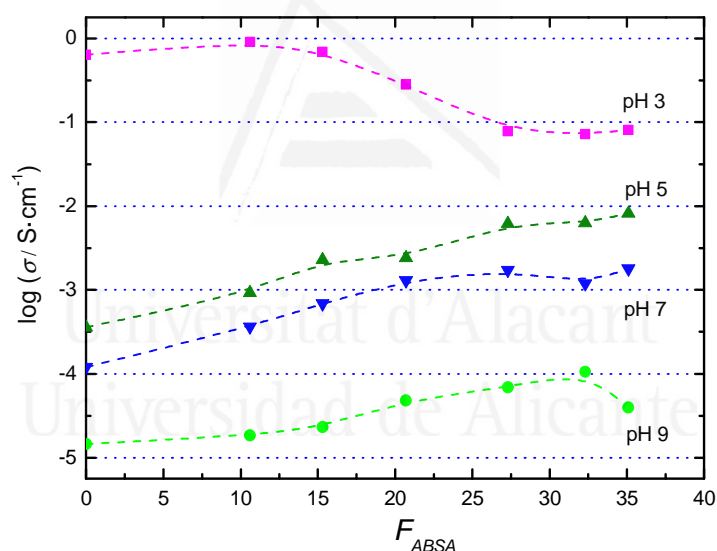
Para un grado de sulfonación entre 25 y 30 % el copolímero es parcialmente soluble en electrolitos alcalinos, alcanzando el 50 % de solubilidad a pH 12. Este dato da una idea de la heterogeneidad del material. Probablemente la mitad de las cristalitas presenten un grado de sulfonación inferior al 25% y en el resto sea superior al 30%. No obstante, de acuerdo con los resultados de XPS, también es posible considerar la posibilidad de que sea la corteza (zona más sulfonada) de la cristalita la que se disuelva y no así su núcleo. Para grados de sulfonación superiores al 30 % la solubilidad a pH 9 está por encima del 50 % y a pH 12 es  $\geq 5$  mg/mL, es decir, el 100 %. El rápido ascenso en la solubilidad indica claramente que existe un equilibrio de protonación-desprotonación en la región de pH 9-10, tras el cual las cadenas pasan a tener carga neta negativa. El motivo, no puede ser otro que la desprotonación de los grupos nitrogenados del copolímero. Esta evidencia coincide con los resultados del estudio voltamétrico en situar el límite del auto-dopado del polímero sulfonado en torno a pH 9.

#### *4.5.2 Estudio de la conductividad eléctrica*

La fracción insoluble recuperada mediante filtrado tras ser equilibrada para cada uno de los distintos tampones, es secada, molida nuevamente y prensada (75 MPa y 10 min) para realizar medidas de conductividad eléctrica mediante el método de las cuatro puntas en línea. La técnica se basa en el empleo de cuatro puntas metálicas como contactos para la medición de la conductividad de la muestra. Para ello se ponen las puntas en contacto íntimo con una pieza del material mediante la aplicación de una ligera presión. Seguidamente se aplica una diferencia de potencial entre las dos puntas centrales y se mide la corriente eléctrica inducida en el seno del material a través de las dos puntas externas. La pastilla de polímero tiene aproximadamente 13 mm de diámetro y unos 0.25 mm de espesor, por lo que dista bastante de poder ser considerada una pieza semi-infinita, teniendo en cuenta que la separación entre puntas contiguas es de 1.5875 mm. Es necesario multiplicar por un factor de corrección el valor de conductancia obtenido experimentalmente para convertirlo en una verdadera estimación de la

conductividad del material. En todos los casos dicho factor de corrección geométrico está próximo a 10.

A continuación se presentan los valores de conductividad de toda la serie de polímeros químicos equilibrados a distintos valores de pH (Figura 1.61). La serie titulada pH 3 corresponde en realidad a la conductividad del polímero post-sintético y el valor de pH 3 hace referencia al pH de la disolución con que se realizó el último lavado de las muestras ( $10^{-3}$  M HCl). Aunque en la representación se emplean los valores de grado de sulfonación estimado por análisis elemental, debe tenerse en cuenta que a pH 9 en los copolímeros SPAN<sub>y</sub> con  $y = 1, 1.5$  y  $2.3$ , este valor es una sobrestimación ya que una fracción altamente sulfonada del copolímero ha sido extraída en el proceso de equilibración a dicho pH.



**Figura 1.61.** Gráfico semi-logarítmico de la evolución de la conductividad en función del grado de sulfonación ( $F_{ABSA}$ ), para los distintos polímeros tras ser equilibrados con electrolitos tamponados de pH creciente. Código de símbolos: pH 3 (■), pH 5 (▲), pH 7 (▼), pH 9 (●).

Para la PANI y copolímeros de grado de sulfonación inferior al 15 %, la conductividad a pH 3 roza valores de 1 S/cm. Por encima del dicho valor la conductividad decrece y superado el 25 % del sulfonación queda en torno a los 0.1 S/cm. A pH 5 la conductividad de la PANI desciende drásticamente en algo más de 3 órdenes de magnitud. La presencia del anión fijo amortigua este efecto en los copolímeros. Así

pues, para un nivel de sulfonación del 20 % el descenso es de 2 órdenes de magnitud, mientras que para un copolímero sulfonado al 35 % el descenso se reduce a 1 orden de magnitud. El uso de un tampón de pH 7 supone invariablemente un descenso en la conductividad, que corresponde a aproximadamente 1/2 orden de magnitud en todos los casos. Los valores de conductividad se mantienen por encima de  $1.5 \cdot 10^{-3}$  S/cm para los copolímeros más sulfonados. Sin embargo, no hace falta más que un 20 % de sulfonación para alcanzar valores superiores a  $1 \cdot 10^{-3}$  S/cm, es decir, un orden de magnitud por encima de la conductividad de la PANI en estas condiciones.

A pH 9 el efecto Donnan es deficiente y el auto-dopado comienza a perderse. De ahí que entre 7 y 9 el descenso en la conductividad sea más abrupto que entre 5 y 7. El mejor valor de conductividad lo marca el copolímero SPAN<sub>1.5</sub> con  $10^{-4}$  S/cm. Hay que hacer constar que los valores de conductividad estimados para la PANI y los copolímeros menos sulfonados no son confiables, ya que en las condiciones de medida la resistencia interna de la fuente de potencial empleada en este estudio es del mismo orden o incluso inferior a la de la muestra, conduciendo a valores anormalmente altos. A partir de pH 10 las medidas ya no son representativas debido a las limitaciones en el instrumental empleado y por ello no figuran en el gráfico.

Estos resultados son una medida del grado de efectividad del auto-dopado que como se observa dista bastante de ser perfecto, en consonancia con el descenso en la electroactividad de las películas observado previamente en el estudio voltamétrico (Figura 1.55). En la literatura el comportamiento diverge del encontrado en el presente estudio. Así pues, la conductividad de un copolímero sulfonado por tratamiento post-sintético con un grado de sulfonación estimado de 50 % conserva un valor constante de conductividad próximo a 0.02 S/cm hasta pH 7.5<sup>80</sup>. Las discrepancias entre los resultados publicados y los del presente estudio son grandes. La heterogeneidad en la distribución de los anillos sulfonados y el menor grado de sulfonación global de los copolímeros pueden ser algunas de las causas para justificar el deficiente auto-dopado alcanzado para los copolímeros químicos. No obstante, el artículo no especifica que la SPAN fuera equilibrada con electrolitos tamponados, lo que también podría influir en el resultado.



## 5. CONCLUSIONES

1) Los resultados del presente capítulo demuestran que la relación de monómeros ANI/ABSA en la mezcla de síntesis permite ejercer un buen control sobre el grado de sulfonación del copolímero obtenido, independientemente de si la oxidación es electroasistida o si se realiza mediante el uso de un agente químico. La incorporación del grupo sulfónico influye en las propiedades micro y macroscópicas del material.

2) A nivel microscópico la presencia del anión sulfonato facilita la reducción de la pernigranilina base para dar emeraldina sal (mecanismo) y aumenta el pKa de todas las estructuras de la polianilina en varias unidades (efecto Donnan).

3) Las técnicas espectroscópicas *in situ* (UV-Vis-NIR, FTIR y EPR) revelan la formación de polarones libres durante la oxidación inicial de la leucoemeraldina que en concentraciones elevadas dan lugar a otro tipo de estructuras portadoras de carga. La estructura polarónica es la formación más característica en el caso de la PANI, mientras que para grados de sulfonación elevados los bipolarones pasan a ser las estructuras más favorecidas. Estas técnicas muestran la estabilización de una cierta población de portadores de carga en el extremo anódico del barrido en presencia del anión sulfonato, así como una tendencia a la mayor localización de los portadores a pH poco ácidos y neutros (6-7).

4) La presencia de unos pocos dominios auto-dopados tiene una notable influencia sobre el mecanismo global de oxidación/reducción del polímero. Esto es especialmente relevante en el caso del copolímero PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> que posee un nivel de auto-dopado comparable al PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> en electrolitos con fuerza iónica baja. Las imágenes de SEM muestran una estructura fibrilar en el PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub>, lo que unido al similar comportamiento voltamétrico observado para el PANI-co-4ABSA<sub>0.1</sub>, permite sugerir la formación de una estructura polimérica en que el ABSA se acumula en forma de ramificación monomérica superficial en las fibras. Esta configuración generaría un efecto de membrana aniónica que permitiría explicar el grado anormalmente elevado de auto-dopado.

5) En los copolímeros de síntesis química, serie SPAN, el Análisis Elemental y la espectroscopía FTIR de transmisión permiten obtener con razonable fiabilidad el grado de sulfonación global del material. Las síntesis realizadas con relaciones ABSA/ANI entre 0.25 y 4 permite la obtención de copolímeros con grados de sulfonación comprendidos entre el 10 y el 40 % -porcentaje de anillos sulfonados incluidos en el copolímero-. El análisis XPS muestra una tendencia al enriquecimiento superficial en ABSA de las estructuras poliméricas, que podría venir dado por el gradual empobrecimiento del medio de reacción en anilina -monómero más reactivo- a medida que procede la polimerización.

6) El estudio voltamétrico con el pH muestra un autodopado significativo a partir del 15 % de sulfonación y óptimo a partir del 27 %. Esto no impide la gradual pérdida en la cantidad de polímero electroactivo, lo que es debido en parte a la solubilización de una fracción de las cadenas.

7) El estudio mediante FTIR *in situ* de la PANI sintetizada químicamente, junto con la serie SPAN, revela que los portadores son esencialmente idénticos a los obtenidos para los copolímeros electroquímicos de la serie PANI-co-2ABSA. La principal diferencia reside en que en la PANI química la estructura polarónica no alcanza la misma extensión de deslocalización resonante, lo que sugiere que la linealidad del polímero químico es menor. Podemos concluir que el copolímero preparado químicamente presenta una mayor cantidad de defectos en comparación con el preparado electroquímicamente.

8) Las propiedades macroscópicas analizadas (solubilidad acuosa y conductividad eléctrica) presentan una marcada dependencia con el grado de sulfonación. Al 20 % de sulfonación la SPAN es totalmente insoluble, mientras que por encima del 30 % el copolímero se solubiliza por completo a pH 12. Para grados de sulfonación intermedios, la solubilización es parcial, indicando la heterogeneidad del material. El rápido ascenso de la solubilidad observado en la región de pH 9-10 sugiere que en esa región se encuentra el pKa de la emeraldina sal. Tras la desprotonación de los aminos secundarios la estructura queda con carga neta negativa, lo que le confiere la buena solubilidad observada.

9) Para un 15 % de sulfonación, la conductividad eléctrica a pH neutro mejora en un orden de magnitud a la medida para la PANI ( $10^{-4}$  S/cm), mientras que el valor a pH ácido es comparable en ambos casos (0.6 - 0.7 S/cm). Por encima de un 25 % de sulfonación se obtienen las máximas conductividades a pH 7, con valores que ascienden hasta  $1.7 \cdot 10^{-3}$  S/cm. No obstante, alcanzar este límite implica asimismo un descenso de un orden de magnitud en la conductividad a pH ácido, debido a las restricciones en la deslocalización y transferencia electrónica entre cadenas introducidas por el grupo sulfónico. Conductividades del orden de  $10^{-4}$  S/cm ya suponen la práctica desaparición de la electroactividad del polímero.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- 
- <sup>1</sup> C.K. Chiang, C.R. Fischer, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 39 (1977) 1098.
- <sup>2</sup> J.L. Brédas, J.C. Scott, K. Yakushi, G.B. Street, *Phys. Rev.*, 30 (1984) 1023.
- <sup>3</sup> R.P. McCall, J.M. Ginder, J.M. Leng, H.J. Ye, S.K. Manohar, J.G. Masters, G.E. Asturias, and A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Phys. Rev. B*, 41 (1990) 5202
- <sup>4</sup> L.F. Warren, D.P. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 101.
- <sup>5</sup> M. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 713.
- <sup>6</sup> K. Yoshikawa, K. Yoshioka, A. Kitani, K. Sasaki, *J. Electroanal. Chem.*, 270 (1989) 421.
- <sup>7</sup> J.L. Brédas, G.B. Street, *Acc. Chem. Res.*, 18 (1985) 309.
- <sup>8</sup> J.C. Scott, P. Pfluger, M.T. Krounbi, G.B. Street, *Phys. Rev. B*, 28 (1983) 2140.
- <sup>9</sup> P. Chandrasekhar, "Conducting Polymers, Fundamentals and Applications. A Practical Approach". *Kluwer Academic Publishers* (2002). 2<sup>nd</sup> Ed.
- <sup>10</sup> J. Fritzsche, *J. Prakt. Chem.*, 20 (1840) 454.
- <sup>11</sup> H. Letheby, *J. Chem. Soc.*, 15 (1862) 161.
- <sup>12</sup> A.G. Green, A.E. Woodhead, *J. Chem. Soc.*, 97 (1910) 2388.
- <sup>13</sup> N.E. Khomutov, S.V. Gorbachev, *Zhur. Fiz. Khim.*, 24 (1950) 1101.
- <sup>14</sup> D.M. Mohilner, R.N. Adams, W.J. Argersinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3618.
- <sup>15</sup> a) P. Constantini, G. Belorgey, M. Josefowicz, R. Buvet, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 258 (1964) 6421; b) L.T. Yu, J. Petit, M. Josefowicz, G. Belorgey, R. Buvet, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 260 (1965) 5026; c) M.F. Combarel, G. Belorgey, M. Josefowicz, L.T. Yu, R. Buvet, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, 262 (1966) 459; d) M. Josefowicz, L.T. Yu, J.

Perichon, R. Buvet, *J. Polym. Sci.*, 22 (1969) 1187; e) M. Doriomedoff, F.H. Cristofini, R. de Surville, M. Josefowicz, L.T. Yu, R. Buvet, *J. Chim. Phys.*, 68 (1971) 1055.

<sup>16</sup> J-C. Chiang, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 13 (1986) 193.

<sup>17</sup> W-S. Huang, B.D. Humphrey, A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 82 (1986) 2385.

<sup>18</sup> A. Volkov, G. Tourillon, P.C. Lacaze, J.E. Dubois, *J. Electroanal. Chem.*, 115 (1980) 279.

<sup>19</sup> A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, M. Halpern, W.S. Huang, S.L. Mu, N.L.D. Somasiri, W. Wu, S.I. Yaniger, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, 121 (1985) 173.

<sup>20</sup> K. Nishio, M. Fujimoto, N. Yoyoshinaga, O. Ando, H. Ono, T. Miyayama, *J. Power Sources*, 56 (1995) 189.

<sup>21</sup> E.M. Geniès, C. Tsintavis, A.A. Syed, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, 121 (1985) 181.

<sup>22</sup> a) P.N. Adams, P.J. Laughlin, A.P. Monkman, *Synth. Met.*, 76 (1996) 157; b) P.N. Adams, P.J. Laughlin, A.P. Monkman, A.M. Kenwright, *Polymer*, 37 (1996) 3411.

<sup>23</sup> A. Watanabe, K. Mori, Y. Iwasaki, Y. Nakamura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 3.

<sup>24</sup> E.M. Geniès, C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*, 195 (1985) 109.

<sup>25</sup> A. Thyssen, A. Hochfeld, R. Kessel, A. Meyer, J.W. Schultze, *Synth. Met.*, 29 (1989) E357.

<sup>26</sup> a) E.M. Geniès, M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 220 (1987) 67; b) M. Lapkowski, E.M. Geniès, *J. Electroanal. Chem.* 284 (1990) 127.

<sup>27</sup> a) H. Neugebauer, A. Neckel, N.S. Sariciftci, H. Kuzmany. *Synth. Met.*, 29 (1989) E185. b) N.S. Sariciftci, M. Bartonek, H. Kuzmany, H. Neugebauer, A. Neckel. *Synth. Met.*, 29 (1989) E193. c) N.S. Sariciftci, H. Kuzmany, H. Neugebauer, A. Neckel. *J. Chem. Phys.*, 92, 7 (1990) 4530. d) H. Kuzmany, N. S. Sariciftci, H. Neugebauer, A. Neckel. *Phys. Rev. Letters*, 60 (1988) 212.

- 
- <sup>28</sup> a) V.T. Bich, M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff. *Synth. Met.*, 101 (1999) 811; b) M.C. Bernard, V.T. Bich, S. Cordoba de Torresi, A. Hugot-Le Goff. *Synth. Met.*, 84 (1997) 785; c) M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff. *Synth. Met.*, 85 (1997) 1145.
- <sup>29</sup> R. H. Muller. *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.*, 9 (1973) 167.
- <sup>30</sup> C. Barbero. M. C. Miras, O. Haas, R. Kötz, *J. Electroanal. Chem.* 310 (1991) 437.
- <sup>31</sup> D. Orata, D. A. Buttry, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3574.
- <sup>32</sup> R. Holze, L. Lippe, *Synth. Met.*, 38 (1990) 99.
- <sup>33</sup> E.M. Geniès, M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 236 (1987) 199.
- <sup>34</sup> G. Zotti, S. Cattarin, N. Comisso, *J. Electroanal. Chem.*, 239 (1988) 387.
- <sup>35</sup> M. Angelopoulos, A. Ray, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth. Met.*, 21 (1987) 21.
- <sup>36</sup> a) A. Kitani, J. Yano, A. Kunai, K. Sasaki, *J. Electroanal. Chem.* 221 (1987) 69; b) M.A. Cotarelo, F. Huerta, C. Quijada, R. Mallavia, J.L. Vázquez, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) D114.
- <sup>37</sup> F. Wudl, R.O. Angus, F. L. Lu, P. M. Allemand, D.J. Vachon, M. Novak, Z.X. Liu, A.J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3677.
- <sup>38</sup> E.M. Geniès, J.F. Penneau, M. Lapkowski, A. Boyle, *J. Electroanal. Chem.* 269 (1989) 63.
- <sup>39</sup> E.M. Geniès, M. Lapkowski, J.F. Penneau, *J. Electroanal. Chem.* 249 (1988) 97.
- <sup>40</sup> a) S.H. Glarum, J.H. Marshall, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 6076; b) E.M. Genies, M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem.* 236 (1987) 199.
- <sup>41</sup> L Zhuang, Q. Zhou, J. Lu, *J. Electroanal. Chem.* 493 (2000) 135.
- <sup>42</sup> a) M.C. Bernard, A. Hugott-Le Goff, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 595; b) M.C. Bernard, A. Hugott-Le Goff, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 595; c) M.C. Bernard, A. Hugott-Le Goff, H. Arkoub, B. Saidani *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5030.

- 
- <sup>43</sup> M.S. Freund, B. Deore, "Self-Doped Conducting Polymers", *John Wiley & Sons* - Chichester, UK (2007).
- <sup>44</sup> G.E. Asturias, G-W. Jang, A.G. MacDiarmid, K. Doblhofer, C. Zhong, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 95 (1991) 1381.
- <sup>45</sup> J. Yue, A.J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2800.
- <sup>46</sup> X-L. Wei, Y.Z. Wang, S.M. Long, C. Bobeczko, A.J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 2545.
- <sup>47</sup> H. Salavagione, G.M. Morales, M.C. Miras, C. Barbero, *Acta Polym.* 50 (1999) 40.
- <sup>48</sup> J.Y. Lee, C.Q. Cui, X.H. Su and M.S. Zhou, *J. Electroanal. Chem.* 360 (1993) 177.
- <sup>49</sup> J.Y. Lee, C.Q. Cui, *J. Electroanal. Chem.* 403 (1996) 109.
- <sup>50</sup> a) J. Fan, M. Wan, D. Zhu, *J. Polym. Sci. A* 36 (1998) 3013; b) I. Mav, M. Zigon, A. Sebenik, J. Vohlidal, *J. Polym. Sci. A* 38 (2000) 3390.
- <sup>51</sup> G. Odian, "Principles of Polymerization", *John Wiley & Sons* - New York, USA (1991). 5<sup>th</sup> Ed.
- <sup>52</sup> A.A. Karyakin, I.A. Maltsev, L.V. Lukachova, *J. Electroanal. Chem.* 402 (1996) 217.
- <sup>53</sup> C. Zhong, K. Doblhofer, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1971.
- <sup>54</sup> T. Xu, W. Yang, B. He, *Chinese J. Chem. Eng.* 9 (2001) 326.
- <sup>55</sup> P. Snauwaer, R. Lazzaroni, J. Riga, J.J. Verbiert, D. Gonbeau, *J. Chem. Phys.* 95 (1990) 2187.
- <sup>56</sup> G.A. Planes, J.L. Rodríguez, M.C. Miras, G. García, E. Pastor, C.A. Barbero, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 10584.
- <sup>57</sup> M. Trchova, I. Sedenkova, E.N. Nonyushenko, J. Stejskal, P. Holler, G. Ciric-Marjanovic, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 9461.

- <sup>58</sup> S. Stafström, J.L. Bredas, A.J. Epstein, H.S. Woo, D.B. Tanner, W.S. Huang, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) 1464.
- <sup>59</sup> W.S. Huang, A.G. MacDiarmid, *Polymer* 34 (1993) 1833.
- <sup>60</sup> M.C. Bernard, A. Hugott-Le Goff, V.T. Bich, W. Zeng, *Synth. Met.* 81 (1996) 215
- <sup>61</sup> A.J. Epstein, J.M. Ginder, F. Zuo, R.W. Bigelow, H.S. Woo, B.D. Tanner, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 18 (1987) 303.
- <sup>62</sup> G. Socrates, "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts" - *John Wiley & Sons* (2004).
- <sup>63</sup> A. Abd-Elwahed, R. Holze, *Russ. J. Electrochem.* 39 (2003) 391.
- <sup>64</sup> Y. Furukawa, F. Ueda, Y. Hyodo, I. Harada, T. Nakajima, T. Kawagoe, *Macromolecules* 21 (1988) 1297.
- <sup>65</sup> A. Benyoucef, F. Huerta, J.L. Vázquez, E. Morallón, *Eur. Polym. J.* 41 (2005) 843.
- <sup>66</sup> L. Brožová, P. Holler, J. Kovářová, J. Stejskal, M. Trchová, *Polym. Deg. Stab.* 93 (2008) 592.
- <sup>67</sup> I. Harada, Y. Furukawa, F. Ueda, *Synth. Met.* 29 (1989) E303.
- <sup>68</sup> Z. Ping, G.E. Nauer, H. Neugebauer, J. Theiner, A. Neckel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 121.
- <sup>69</sup> S. Quillard, G. Louarn, J.P. Buisson, S. Lefrant, J. Masters, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 49-50 (1992) 525.
- <sup>70</sup> J.E. Pereira da Silva, D.L.A. de Faria, S.I. Cordoba de Torresi, M.L.A. Temperini, *Macromolecules* 33 (2000) 3077.
- <sup>71</sup> a) A. Kellenberger, E. Dimitrieva, L. Dunsch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 3411; b) E. Dimitrieva, L. Dunsch, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 6401.
- <sup>72</sup> V.I. Krinichnyi, H.K. Roth, G. Hinrichsen, F. Lux, K. Lüders, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 155205.



<sup>73</sup> M.C. Bernard, S. Joiret, A. Hugott-Le Goff, *Russ. J. Electrochem.* 40 (2004) 235.

<sup>74</sup> David R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics"- 76<sup>th</sup> Edition - *CRC Press* (1995-1996).

<sup>75</sup> P.N. Adams, P.J. Laughlin, A.P. Monkman, A.M. Kenwright, *Polymer* 37 (1996) 3411.

<sup>76</sup> H. Tang, A. Kitani, M. Shiotani, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 1561.


<sup>77</sup> J. Yue, A.J. Epstein, *Macromolecules* 24 (1991) 4441.

<sup>78</sup> S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, A.G. Macdiarmid, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 12496

<sup>79</sup> J.Y. Lee, C.Q. Cui, *J. Electroanal. Chem.* 403 (1996) 109.

<sup>80</sup> J. Yue, Z.H. Wang, K.R. Cromack, A.J. Epstein, A.G. MacDiarmid, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2665.

## ***Chapter II:***



# ***Application of self-doped PANI in bioelectrochemistry***



## CHAPTER II: Application of self-doped PANI in bioelectrochemistry

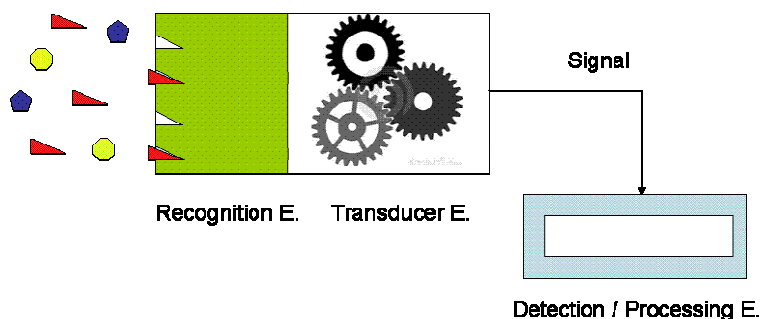
### 1. INTRODUCTION

There have been several quite different applications suggested for PANI in the literature so far: corrosion inhibition for metal protection<sup>1</sup>, electrochromic devices<sup>2</sup>, rechargeable batteries<sup>3</sup>, anodic electrode coatings for light emitting semiconductors<sup>4</sup> and antistatic coatings<sup>5</sup>. Regarding the whole family of conducting polymers, one of the most important applications early since their discovery has been its implementation in sensors of electrochemical nature<sup>6</sup>.

#### 1.1. Sensing devices and conducting polymers

In a general sense, any sensing device usually comprehends 3 basic components (Scheme 2.1):

- A recognition element which experiences physical-chemical changes which is linked to the concentration change of a particular species in the environment.
- A transducer which transforms a chemical signal into a physical (measurable) signal.
- A detection and processing element.



**Scheme 2.1.** Illustration of the components in a sensing device.

In the following, discussion will be focused on electrochemical sensors and more specifically on the ones usually referred in the literature as "amperometric", which

alludes to the detection method. In this kind of device, the recognising step is a redox reaction, which spontaneously takes place between the target molecule or analyte and the recognition element in its active form (active layer). After the reaction the last one remains in a non-active form and must be regenerated. The transducing step comprehends the arising of an electric current as a result of the regeneration of the active layer back to its initial oxidation state. This current is proportional to the number of catalytic cycles completed per time unit, thus, depending on several factors: (i) the amount of active units for the recognising reaction, (ii) analyte concentration and its diffusion, (iii) kinetics of the redox reaction and (iv) electron transfer rate through the transducer.

The detection element in amperometric sensors is an indicator electrode, which forms an electrochemical circuit together with an auxiliary electrode and the solution in which both must be immersed. Eventually, a third electrode (reference) is also used, if it is the case that an accurate control on the applied potential for the indicator must be achieved. A potentiostat is used to set the right potential difference, assuring fast regeneration with minimal degradation of the active layer, or interference of other potentially active species in the media.

The role of conducting polymers is usually the one of transducer element due to their good electron conductivity. However, its open structure and high permeability -in most of the cases- makes them an ideal 3D matrix to achieve the heterogeneization of homogeneous catalysts -such as enzymes- and maximize previously described *i* and *ii* factors.

### 1.2. Biosensors

One of the widest and more active research fields nowadays is the design of new sensors for biomedical applications. The main point is the achievement of a reliable and straightforward method to measure the levels of target substances that can be used as an indicator to the physiological state of an organism, getting rid of time consuming laboratory analysis, which usually include expensive logistics of physiological samples.

To achieve this, the recognising unit is usually an enzyme or an organometallic complex mimicking the active centre of enzymes, which assure high specificity in the detection. One of the keys for success lays on how the macromolecule or biomimetic group is attached to the electrode surface, in order to avoid lose of active elements which would result in an uncontrolled variation of factor *i*. A biosensor can be designed with an amperometric configuration if the recognition reaction between the enzyme and the substrate is of redox nature. However, in the particular case of electrochemical biosensors, the stiffness of the binding is not the only concern, since a good electric contact must also be guaranteed in relation with factor *iv*. Despite this additional problem, the electrochemical detection strategy is highly advantageous because of low detection limits and easier minimization, which are very relevant to clinical analysis.

Conducting polymers form porous matrixes that suit particularly well for the immobilization and preservation of biological macromolecules. Furthermore, conducting polymers have potentially reactive positions on their backbone that can be used for covalent binding without substantially affecting the conducting abilities. Polypyrrole (PPy) has been shown to be one of the most versatile polymers due to the ease of preparation of N-functionalised monomers, which are later used as building blocks in the generation of the active layer<sup>7</sup>.

In spite of its excellent environmental stability, PANI has been obscured in the field of electrochemical biosensors due to its insulating character in the physiological range of pH. The purpose of the present Chapter is to explore some of the potential applications of self-doped PANI derivatives, with the goal of its future implementation in the design of new biosensors and in all kind of bioelectrochemical studies, in a wider sense.

### 1.3. Redox mediators

As already stated, a critical parameter when it comes to the bioelectrochemical sensor design is the optimal electric contact between the enzyme active centre and the electrode. When the active centre is in the outer shell of the protein structure direct electron transfer to the polymer can be achieved, unfortunately, this is often not the case. When the active centre lays in the core of a large enzyme an additional component must be used, usually known as redox mediator. A redox mediator is a light and mobile

molecule, with the ability to approach the active centre -the recognition element- and react with it in order to produce its regeneration, acting just as an enzymatic cofactor would. In a second step, the inactive mediator will reach back the polymeric chains -the transducer- reacting to recover its original redox state. The mediator can be, thus, regarded as an electronic shuttle that links the recognition and the transducing element.

## 2. FERROCENE VOLTAMMETRY IN ELECTRODES MODIFIED WITH SPAN LAYERS AND ITS USE AS A REDOX MEDIATOR IN THE OXIDATION OF CYTOCHROME C

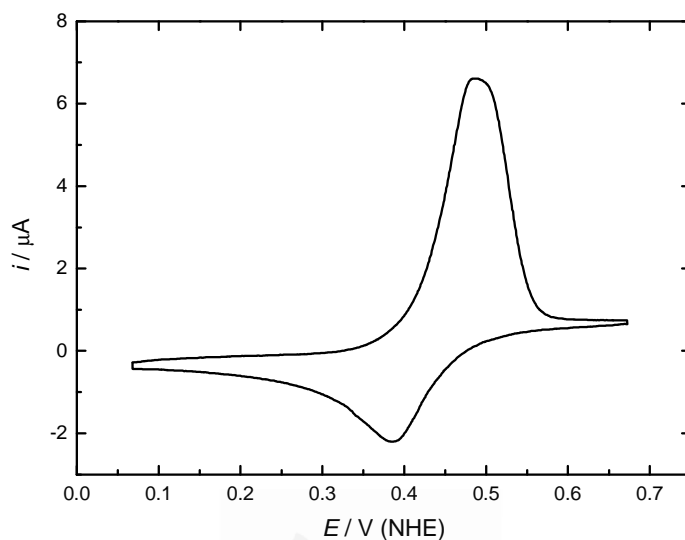
A step prior to the implementation of a conducting polymer in a sensor is to assess the optimal communication between the transducer and the electron shuttle, or the ability of the conducting polymer for the regeneration of the redox mediator. Ferrocene (Fc) is one of the best mediators for mono-electronic transfer, acting as an efficient cofactor for a series of enzymes, particularly "oxidise" enzymes with an heme group<sup>8,9</sup>. This is in part due to its optimal reduction potential ( $E^0 = 0.400 \text{ V NHE}$ )<sup>10</sup>, high enough for the regeneration of enzymatic Fe (II) back to its active +3 state. In addition, it possesses good stability against hydrolysis in neutral and acidic media, as well as an outer sphere electron transfer mechanism which makes it suitable for scarcely accessible active centres.

Fc suffers of low aqueous solubility ( $\sim 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) but in its oxidized cationic form, ferrocenium ( $\text{Fc}^+$ ) it forms rather soluble salts, such as  $\text{FcPF}_6$ , which easily reach concentrations in the order of  $10^{-3} \text{ mol/L}$ .  $\text{Fc}^+$  is equally stable against the substitution of one or both of the cyclopentadienes by hydroxide anions, while in acidic or neutral solutions. Nevertheless, after few hours it is common to observe the formation of a brown precipitate in  $\text{FcPF}_6$  diluted solutions, a product of the spontaneous polymerization of this complex<sup>11</sup>. For this reason, freshly prepared solutions are preferably used.

### 2.1. Voltammetric study of the oxidation of Fc on SPAN coated electrodes

As a first step, the voltammetric characterization of a glassy carbon (GC) electrode in a solution 0.5 mM  $\text{FcPF}_6$  in 0.025 M phosphate buffer, with pH set at 7.3 is presented

(Figure 2.1). The resulting voltammogram has a single redox couple as predicted. However, the peak current ratio and the position of each peak is not the one characteristic of a monoelectronic reversible-diffusion controlled process.



**Figure 2.1.** Cyclic voltammogram stabilized for a GC electrode recorded at 10 mV/s in a 0.5 mM FcPF<sub>6</sub>, 0.025 M phosphate buffer at pH 7.3.

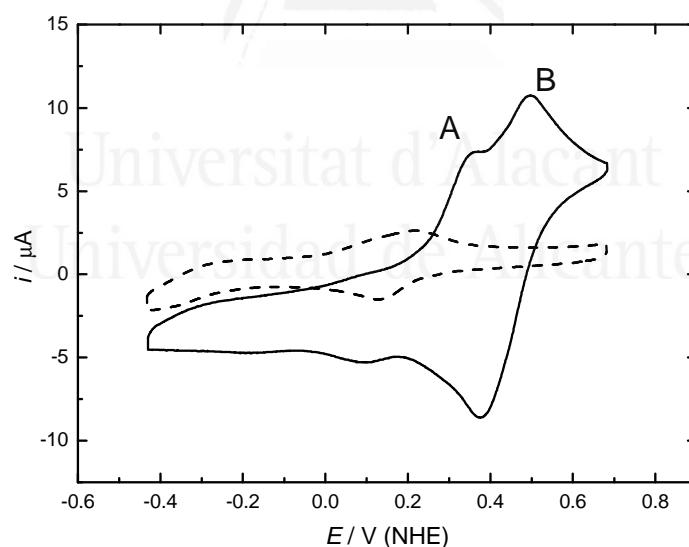
The cause for the distortion of the voltammogram is Fc weak adsorption on the electrode surface, as already pointed out by Bond et al.<sup>12</sup>. This phenomenon was predicted in the work by Wopshall and Shain about the form of cyclic voltammograms when weak and strong adsorbed species are involved in redox reactions<sup>13</sup>. In the case of the Fc/Fc<sup>+</sup> couple, this behaviour is particular to aqueous media and depends to some extent on the electrode nature and electrolyte type and concentration<sup>12</sup>. The result of weak adsorption of Fc is an extra contribution to the anodic peak due to overlapping oxidation of adsorbed and solvated molecules reaching the surface. At reduction the same behaviour is not observed due to the non-adsorbing nature of Fc<sup>+</sup>. Separation between redox peaks increases for the same reason, since the contribution of adsorbed Fc oxidation takes place at a higher potential and distorts the anodic peak. The peak separation, ΔE<sub>p</sub>, reaches 100 mV (E<sub>ox</sub> = 0.48 V; E<sub>red</sub> = 0.38 V), fairly larger than the 59 mV theoretical value of a purely diffusion controlled process.

Next, GC electrodes modified with SPAN<sub>0.43</sub> films are used. To cast the polymer film a solution of SPAN<sub>0.43</sub> in 1 M NH<sub>4</sub>OH is used. A drop of this polymer stock solution is left to evaporate on a 3 mm diameter GC disc surface. This kind of coatings show good



adherence and reasonable coherence, although a previous washing by immersion of the already dry modified electrode in a small volume of the electrolyte is necessary prior to voltammetric characterization, in order to wash out impurities as well as soluble oligomers. The polymeric layer thickness can be roughly controlled by adding different number of drops of the polymer stock solution to the electrode.

It is remarkable that the solubility of this copolymer in the ammonia solution (pH ~12) is clearly higher than the one obtained for a buffered phosphate solution in Chapter I (Section 4.5.1). As previously stated the soluble fraction is mostly composed of highly sulfonated (roughly 30 ABSA per 100 rings) chains, although short chains may be solubilised too in spite of a lower ABSA content. Therefore, this must be more or less the composition of the polymer in the stock solution. The washing step prior to the characterization allows the extraction of oligomers which are already soluble at neutral pH, providing a reduction of the polydispersity in the polymer coating. In the following discussion, SPAN<sub>0.43</sub> will be simplified to SPAN, since no other copolymer of the series is used in this Section.



**Figure 2.2.** Cyclic voltammograms stabilized of SPAN coated GC recorded at 50 mV/s in 0.025 M phosphate buffer pH 7.3, with 0.5 mM FcPF<sub>6</sub> ( — ) and free from the mediator ( — — ).

Voltammetry in 0.5 mM FcPF<sub>6</sub> neutral solution corresponding to the SPAN coated GC electrode is notably different from the one obtained for bare GC (Figure 2.2). Now two oxidation peaks for Fc appear (Figure 2.2, A-peak and B-peak) while just one for the reduction of Fc<sup>+</sup> is observed. The first peak (A) is located at quite a low potential (0.36-

0.37 V) which suggests a different underlying reaction mechanism. The potential of the peak for this anodic process is even lower than the theoretical value for the oxidation of species in solution that comes through Equation 2.1<sup>14</sup>:

$$E_p = E_{1/2} + 1.109 \frac{RT}{nF} = E_{1/2} + \frac{0.0285}{n} \quad (\text{a } 298 \text{ K}) \quad (\text{Eq. 2.1}),$$

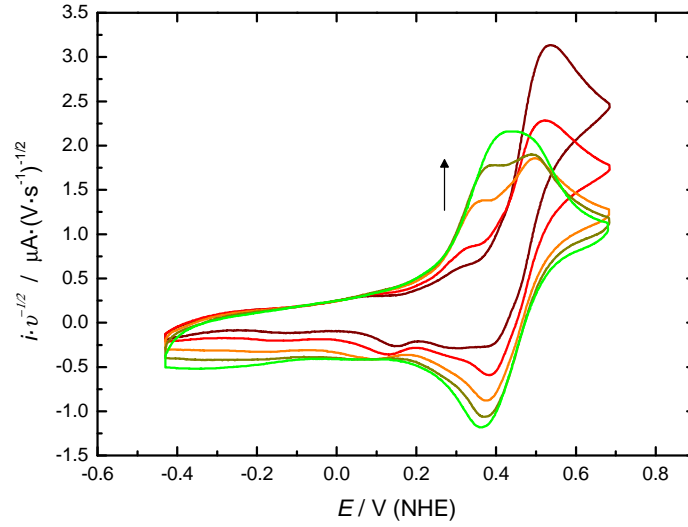
the calculation of  $E_p$  can be done assuming that  $n=1$  and  $E_{1/2} = E^{0'}$ , the last equality being valid whenever diffusion coefficients for the oxidized and reduced species in the couple is similar. The obtained value is:  $E^{0'} + 0.0285 \cdot n_{e^-} = 0.400 \text{ V} + 0.0285 \text{ V} = \underline{0.4285 \text{ V}}$ . The lower A-peak potential suggests some thermodynamic implications to explain the more favoured oxidation. The most probable explanation is the existence of an adsorption free energy ( $\Delta G_{\text{ads}}^0$ ) for  $\text{Fc}^+$  cation on the SPAN layer.

In order to proof the involvement of an adsorbed species in this reaction, a voltammetric study with scanning rate is undertaken. As stated in Randles-Sevcik equation<sup>14</sup> (Equation 2.2), the peak current of the voltammetric peak ( $i_p$ ) for a species in solution grows with the square root of the scanning rate ( $v^{1/2}$ ):

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C^* v^{1/2} \quad \text{Eq. 2.2},$$

where  $n$  is the number of exchanged electrons,  $A$  is the active surface area of the electrode,  $D$  is the diffusion coefficient for the species and  $C^*$  is its concentration in the bulk solution. For adsorbed species, diffusion is not limiting anymore and the peak current ( $i_p$ ) grows directly with the scanning rate ( $v$ ).

A useful plot can be made by dividing the voltammogram current by the square root of the scan rate used in each case ( $v^{1/2}$ ), and is presented in Figure 2.3. In this kind of plot the diffusion controlled peak should remain constant, while the adsorbed controlled one grows with increasing scan rate. Figure 2.3 shows that the A-peak is indeed growing for increasing scan rates, while the B-peak decreases. It is rather clear that the first peak is due to the strong adsorption of the oxidation product ( $\text{Fc}^+$ ). This is not necessarily stating that  $\text{Fc}$  is not adsorbed anymore, but it is a proof that, in any case, the adsorption of  $\text{Fc}^+$  is much stronger.



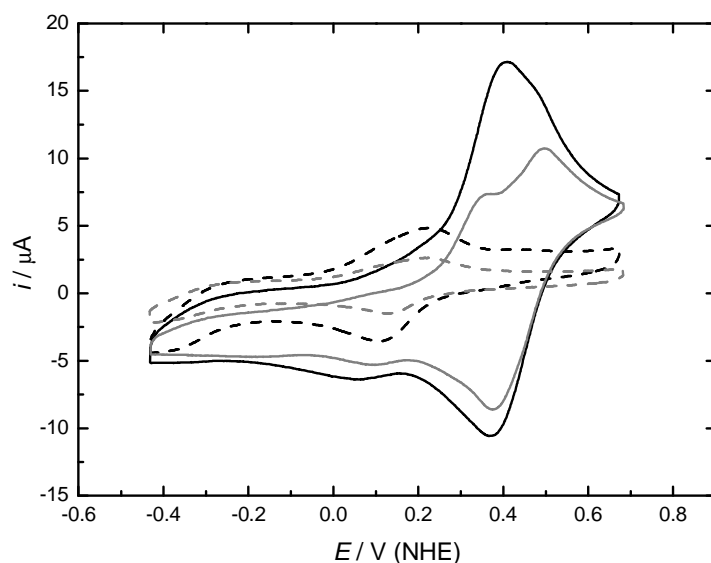
**Figure 2.3.** Cyclic voltammograms stabilized at scanning rates: 10 ( — ), 20 ( — ), 50 ( — ), 100 ( — ) y 200 mV/s ( — ) for SPAN coated GC electrode in 0.5 mM FcPF<sub>6</sub>, 0.025 M phosphate buffer pH 7.3. Current at y-axis is divided by the square root of the scan rate ( $v^{1/2}$ ). The arrow shows the evolution of the 0.36 V peak with increasing scan rates.

Equations built from combination of Nernst equation with a Langmuir type adsorption isotherm<sup>14</sup> (Equations 2.3 y 2.4, where  $b_i$  is the adsorption constant of each species) allow an estimation of the adsorption free energy ratio. To a 40 mV cathodic shift as the one observed in our results, corresponds to a ratio of  $\Delta G_{\text{ads,Fc}^+}^0 / \Delta G_{\text{ads,Fc}}^0 = 1.96$ . To reach this value some assumptions were made: (i) the saturation surface concentration of both species is equal ( $\Gamma_{\text{Fc,sat}} = \Gamma_{\text{Fc}^+, \text{sat}}$ ), which is reasonable as for their similar dimensions, and (ii) adsorption free energy dependence with potential can be disregarded.

$$b_i = \Gamma_{i,\text{sat}} \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{ads},i}^0}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 2.3})$$

$$E_p = E^{0'} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left(\frac{b_{\text{Fc}^+}}{b_{\text{Fc}}}\right) \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Due to the similar chemical nature of Fc and Fc<sup>+</sup>, the remarkable high value of Fc<sup>+</sup> must be related to favourable electrostatic interactions. This is possible thanks to the sulfonate anions at the polymer backbone. The formation of a ionic pair between the sulfonate group and the Fc<sup>+</sup> cation could be at the origin of this adsorption phenomenon. Furthermore, peak current for the A-peak increases as thicker coatings are used, as shown in Figure 2.4. This implies that Fc is able to diffuse inside the polymer layer and that adsorption is not limited to the outer polymer-electrolyte interface.



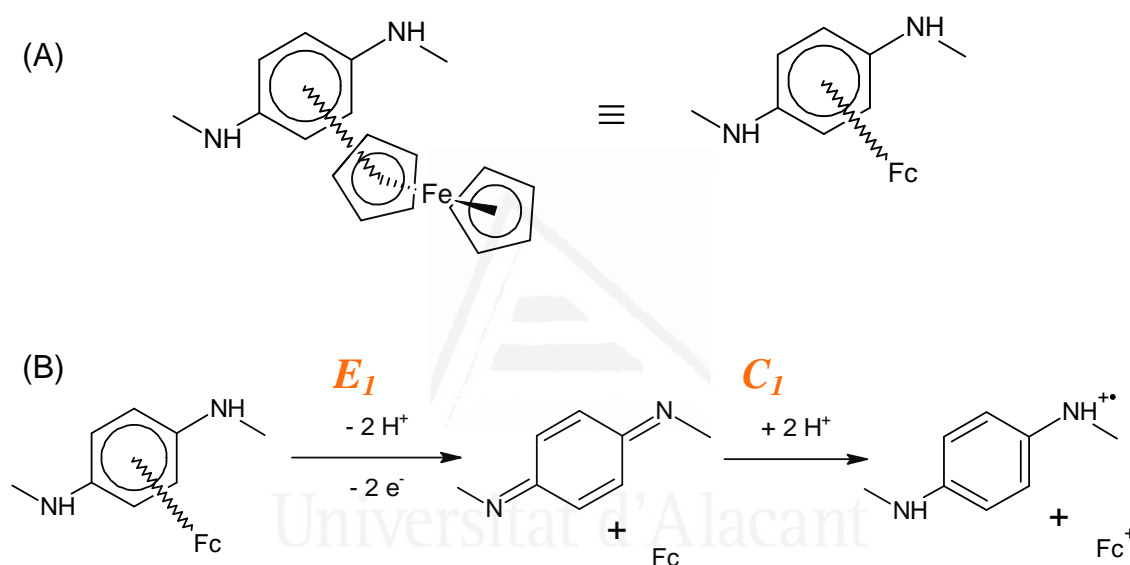
**Figure 2.4.** Cyclic voltammograms stabilized recorded at 50 mV/s for SPAN coated GC, formed by casting double amount of the polymer stock solution in comparison with Figure 2.2, in phosphate buffer pH 7.3 with 0.5 mM  $\text{FcPF}_6$  ( — ) and in the mediator free electrolyte ( — — ). Voltammograms from Figure 2.2 are included for comparison ( — ), ( — — ).

The B-peak appears at 0.5 V, near the peak potential observed for Fc on GC (Figure 2.1), so it probably arises from Fc oxidation to non-adsorbed  $\text{Fc}^+$ . The logical question to be answer is whether the Fc reaction on GC surface under the coating or at poorly coated regions can happen. However the sigmoid-like shape of the oxidation wave at 10 and 20 mV/s (Figure 2.3), suggests that the explanation is not such and catalytic oxidation of Fc on the polymer must be invoked.

Electrocatalysis is essentially a rapid sequence of Electrochemical ( $E_1$ ) - Chemical ( $C_1$ ) reactions in which an active layer on the surface of an electrode is involved, with the second reaction ( $C_1$ ) leaving the electrode "active" site back to its original (inactive) form. Due to the cyclic nature of this process, once the  $C_1$  step is finished the potential is sufficiently high to regenerate the site in a new electrochemical reaction ( $E_2$ ) which is equal to the initial one ( $E_2 = E_1$ ). It is possible to summarize the electrocatalytic reaction as a  $E_1 C_1 E_2$  sequence where  $E_2 = E_1$ .

Starting from the basis that the initial electrochemical step corresponds to the oxidation of the polymer benzenoid (arylamine) moieties to the quinoid (quinoneimine) form where Fc was already weakly adsorbed (Scheme 2.2), we assume that the chemical

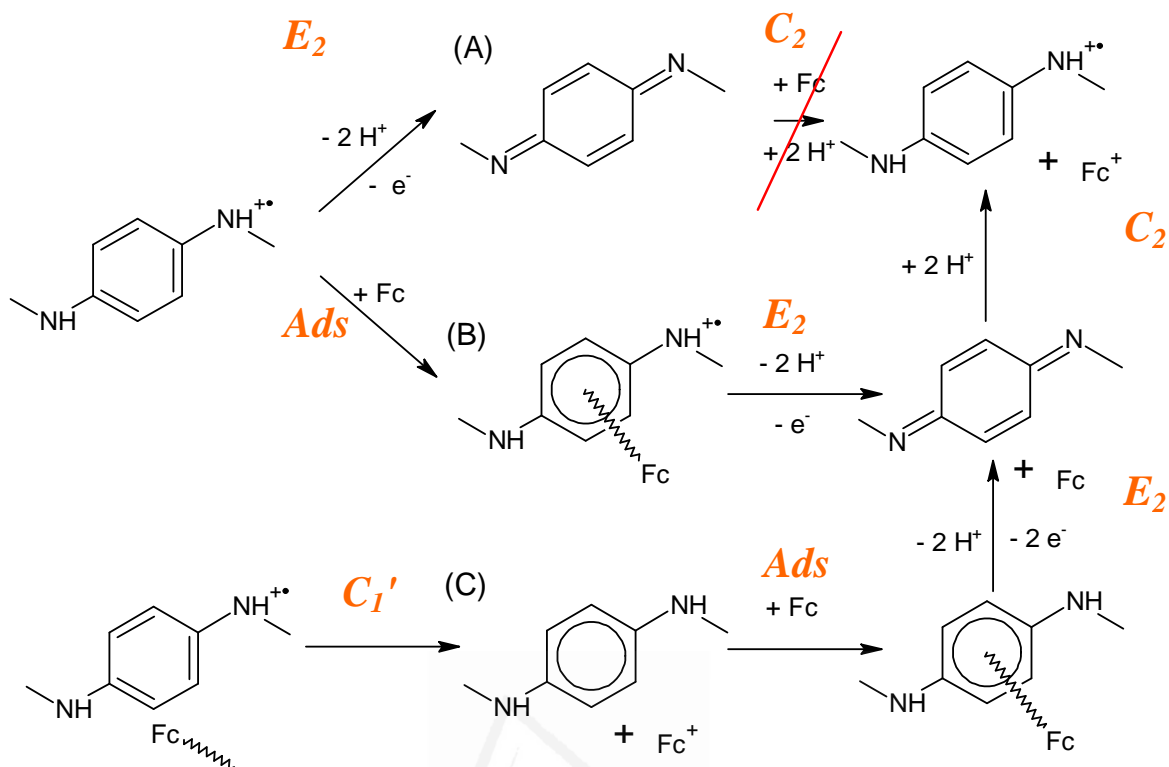
reaction between the quinoid ring and Fc is the fast  $C_1$  step previously mentioned (Scheme 2.2), yielding a semiquinoid ring and a free  $\text{Fc}^+$  that will diffuse away. However, since the oxidation of Fc to  $\text{Fc}^+$  transfers only one electron we are just half-way through the cyclic regeneration of the benzenoid ring. A set of 3 different reaction paths can be proposed for the evolution of the semiquinoid ring (Scheme 2.3): (A) electrochemical reoxidation to the quinoid state before a new chemical reaction happens, (B) adsorption of a new Fc molecule before being oxidized back by the electrode and (C) chemical reaction with a second Fc molecule completing the chemical reduction to the benzenoid form prior to electrochemical reoxidation.



**Scheme 2.2.** (A) Shows the adsorption of the Fc molecule on the arylamine/benzenoid moiety of SPAN (reduced form); (B) Presents the suggested mechanism for the initial *Electrochemical-Chemical* sequence of the electrocatalytic oxidation of Fc on SPAN.

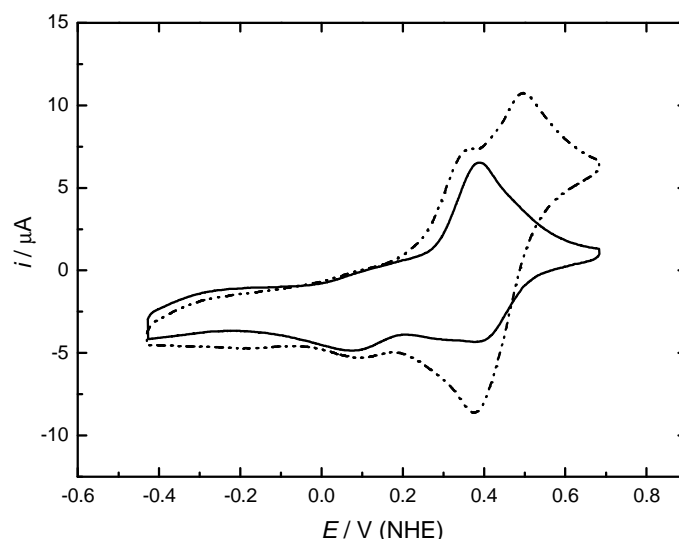
Our hypothesis is that mechanisms which allow interaction with a second Fc molecule before electrochemical reoxidation occurs (B and C), are successful for electrocatalysis. On the other hand, if the electrochemical reoxidation happens first (A), the configuration for a new reaction is lost, since the quinoid ring lacks a delocalized  $\pi$ -cloud to attract Fc and give the right configuration for the reaction.

We can assume that mechanism A will dominate at sufficiently high scan rates, since reaching high anodic potentials in short time will favour a fast oxidation of the ring. This can explain that the electrocatalytic behaviour is constraint to low scan rates, below 50 mV/s (Figure 2.3).



**Scheme 2.3.** Possible reaction paths after the initial  $E_1$   $C_1$  steps: (A) Electrochemical oxidation; (B) Fc Adsorption on semiquinoid ring; (C) complete Chemical reduction.

The proximity of the B-peak hinders the direct estimation of the amount of Fc oxidized to adsorbed  $\text{Fc}^+$ . However, a quite accurate measure of this value can be achieved following the a sequence of steps: i) after a 10 cycle row in the  $\text{FcPF}_6$  0.5 mM buffered solution, the SPAN coated electrode is carefully quitted while in the cathodic region of the scan and immersed in water with a gentle stirring; ii) after the washing step, the coated electrode is immersed in an electrochemical cell with a mediator free phosphate buffer solution setting the same cathodic potential as in *i*; iii) a gentle  $\text{N}_2$  bubbling is applied during few seconds in order to bring electrolyte homogeneity to the surroundings of the SPAN coated electrode and, finally, iv) the SPAN coated electrode is characterized by cyclic voltammetry in the new solution. Voltammetry performed following this treatment reveals that only the A-peak located at 0.39 V persists in the anodic scan (Figure 2.5). Integration of the area under this peak, using the voltammogram of the SPAN coated electrode as prepared -without Fc- for an accurate background correction, allows a fine estimation of the oxidation electric charge due to the oxidation of Fc to adsorbed  $\text{Fc}^+$ .



**Figure 2.5.** Cyclic voltammograms recorded at 50 mV/s for SPAN coated GC stabilized in 0.5 mM  $\text{FcPF}_6$ , pH 7.3 phosphate buffer (— — —) and its 1<sup>st</sup> cycle in the mediator free buffer after removing non-adsorbed Fc (———).

Charge density thus obtained is  $333 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , which can be translated into Fc surface concentration ( $\Gamma_{\text{Fc}}$ ) using the following relation (Equation 2.5)

$$\Gamma_{\text{Fc}} = \frac{Q_{\text{ox}}}{nFA} \quad (\text{Eq. 2.5}),$$

where  $n = 1$ ,  $F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C/mol}_e$ , and  $Q_{\text{ox}}/A = 333 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . The value obtained is  $\Gamma_{\text{Fc}} = 3.45 \text{ nmol}/\text{cm}^2$ . A GC electrode coated with a SPAN layer twice as thick, by using double amount of the stock polymer solution, yields a  $Q_{\text{ox}}/A = 677 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  correspondent to a Fc surface concentration of  $7.01 \text{ nmol}/\text{cm}^2$ . These values are in the range of those found in the literature ( $1 - 20 \text{ nmol}/\text{cm}^2$ ) for electrode coatings prepared with covalent immobilized Fc on the conducting polymer<sup>15,16</sup>.

## 2.2. A study of the potentiostatic adsorption of $\text{Fc-Fc}^+$ on SPAN coated electrodes

The ability of SPAN copolymers to adsorb Fc in its structure allows proposing this immobilization strategy as a way to effective electron transfer towards enzyme active centres, using the SPAN-Fc system as a signal transducer. Therefore, a preliminary study of stability of the adsorption of the mediator is undertaken. As a first step the stability in a long term voltammetric cycling, using -0.43 and 0.67 V as potential limits, in a mediator free buffer solution is checked. The study reveals that the A-peak starts to

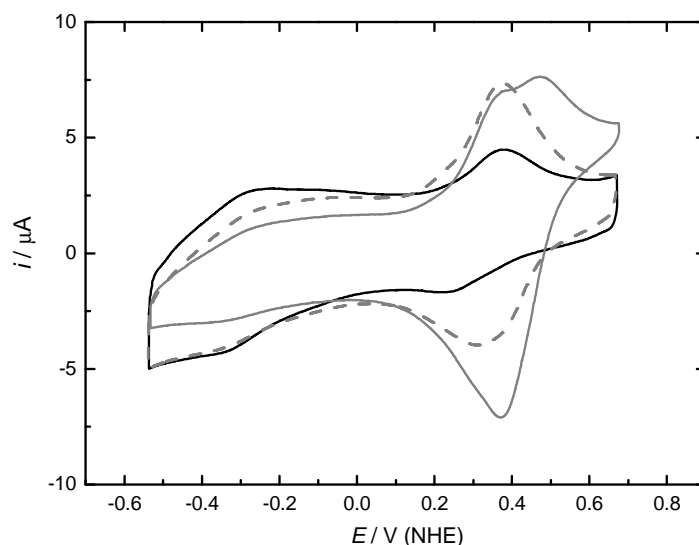
decrease after only 3-5 cycles, and that it takes about 30 full cycles to totally decay, before achieving the complete removal of the adsorbed mediator.

Once lability of the electrostatic union is observed, a systematic study is required in order to establish which is the influence of the electrode polarization at different potentials. Here the complete experimental protocol is described:

1. Adsorption: SPAN coated GC is immersed in the 0.5 mM FcPF<sub>6</sub> buffered solution, and polarized at the selected potential during 10 min.
2. Electrolyte transfer: SPAN coated GC with adsorbed Fc (SPAN-Fc) is extracted from the mediator solution, the drop is carefully removed prior to immersion in the mediator free phosphate buffer solution with controlled potential, which is selected to be equal to the one used during the adsorption.
3. Removal of non-specific bound Fc: electrode polarization is maintained for 1 min while gently bubbling the solution with N<sub>2</sub>.
4. Estimation of adsorbed Fc: the SPAN-Fc coated electrode is characterized by cyclic voltammetry within the usual potential limits, starting with a cathodic scan from the previous potential.
5. Anodic treatment (optional): the SPAN-Fc coated electrode is polarized at 0.57 V for 1 min while gently bubbling N<sub>2</sub>, before collecting a new voltammogram.

Adsorption step (1) is performed at three different potentials: -0.43, 0.07 y 0.57 V, using a new freshly cast SPAN film in each case. The first two choices give a very similar behaviour, and for this reason the results for 0.07 V polarization will be used in the discussion representing the behaviour of the SPAN-Fc system in the region of potentials cathodic to the oxidation of Fc. First voltammetric cycle for each sample in step (4) are shown in Figure 2.6, together with the one obtained at step (5) for the SPAN-Fc prepared at 0.07 V. When the initial polarization (1) is performed in the potential region of stability of the reduced form, Fc (0.07 V), the adsorption of the mediator is more efficient, to such an extent that after 10 min there is Fc enough to saturate the adsorption sites for Fc<sup>+</sup> and then continue to form free Fc<sup>+</sup>, as it can be deduced from the appearance of the B-peak. This peak is not observed for the adsorption performed at 0.57 V.





**Figure 2.6.** 1<sup>st</sup> voltammetric cycle recorded at 50 mV/s for the adsorption of Fc on SPAN coated GC at 0.07 V in steps 4 ( — ) and 5 ( — — ), compared with the one obtained after adsorption at 0.57 V in step 4 ( — ).

Step 5 is only applied to the SPAN-Fc prepared at 0.07 V. This last stage of the treatment provides rapid elimination of  $\text{Fc}^+$  which is not strongly adsorbed. The integration of the oxidation peak in the resulting voltammogram reveals a Fc surface concentration of  $2.64 \text{ nmol/cm}^2$ . On the other hand, adsorption of the mediator in its oxidized form,  $\text{Fc}^+$  (0.57 V), only provides an estimated surface concentration of  $0.77 \text{ nmol/cm}^2$  which, assuming both films are identical, indicates that only 1/3 of the available sites are covered.

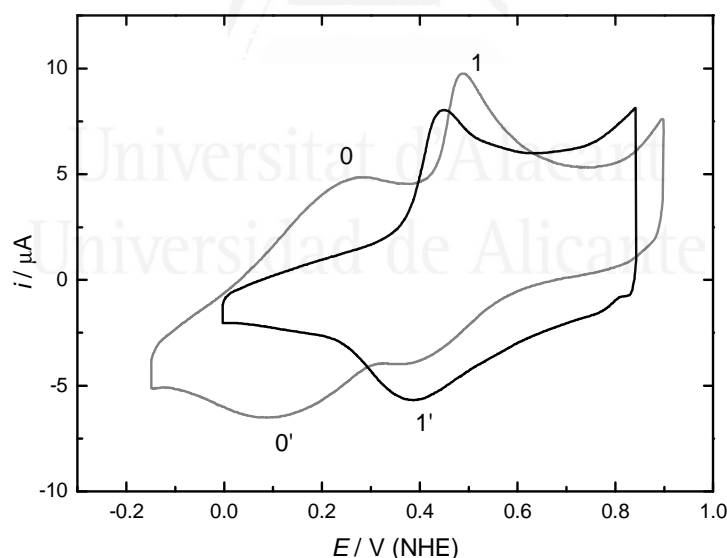
These results support the idea that both Fc and  $\text{Fc}^+$  can be adsorbed on the polymeric layer. Nevertheless, it is a little bit puzzling the fact that Fc with a lower adsorption free energy, were the most extensively immobilized in the polymer, to the point that at step 4 there are even more Fc molecules than the strictly necessary to saturate the  $\text{Fc}^+$  adsorption. This can be probably related to a multi-layer adsorption ability of the neutral complex, which is not likely to happen for  $\text{Fc}^+$  due to electrostatic repulsion. On the other hand, the reason for  $\text{Fc}^+$  not to reach saturation of the adsorption sites is also a little obscure. This is probably due to the fact that the potential stability range for  $\text{Fc}^+$  occurs in a potential region (0.57 V) where the polymer already has a significant density of positive charges in its backbone that either repulse the cationic mediator or simply

neutralize part of the sulfonate anions by formation of internal salts with protonated imines.

This hypothesis is not fully coherent with previous results for the voltammetric study at as a function of the pH shown in Chapter I (Section 4.3), where it was concluded that the pernigraniline was already in its base (neutral) form at pH 7. The lower concentration of the buffer used in the present study (0.025 M vs. 0.1 M) may be on the origin of such deviation, allowing a more extended Donnan effect and stabilization of partially protonated pernigraniline. On the other hand, it is very likely that a pure pernigraniline salt structure would totally prevent  $\text{Fc}^+$  adsorption.

### 2.3. Aging effect of SPAN stock solution

It is convenient as we reach this point to open a short discussion on the effect of aging of the polymer stock solution in 1 M  $\text{NH}_4\text{OH}$ , at usual working periods that comprehend weeks to several months, since it has strong implications in the results presented so far.

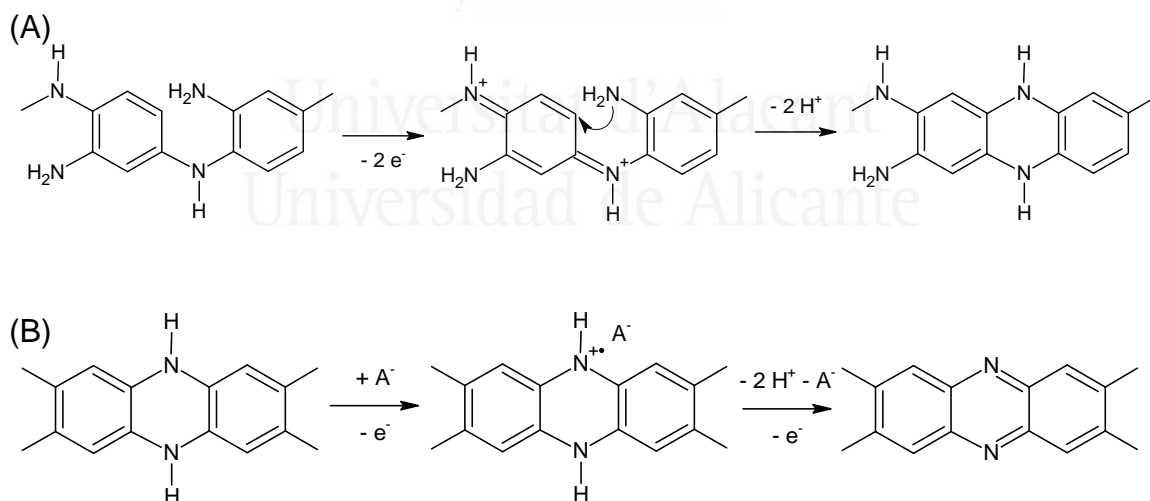


**Figure 2.7.** Cyclic voltammograms stabilized, recorded at 50 mV/s for SPAN coated GC made of a freshly prepared SPAN solution ( — ) and a 7 month-stored solution ( — ).

Figure 2.7 shows the voltammetric characterization in 1 M HCl of freshly cast polymer films made of a 7 month-stored SPAN solution and a freshly prepared one. This characterization is centred on the potential region previous to the 2/2' redox process ( $\text{ES} \leftrightarrow \text{P}$ ) in order to avoid degradation of the polymer. The main feature associated with

aging is a new redox couple at less positive potentials than the 1/1', which is labelled 0/0'. Initially the 0/0' couple dominates the voltammogram, but upon extensive cycling (10 to 20 cycles) it decreases while the 1/1' grows from an initial faint response evolving to a well defined and stable shape as the one shown in Figure 2.7.

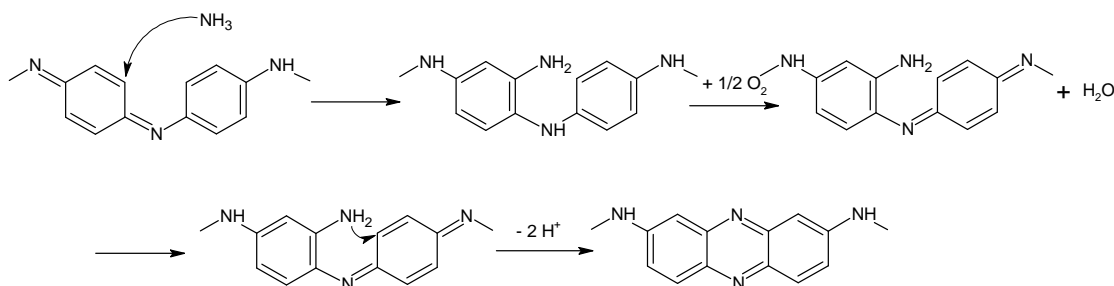
The position of the 0/0' couple is coincident with the main redox process of the polymer of *o*-phenylenediamine (poly(*o*-phenylenediamine), POPD)<sup>17</sup> while the global shape of the "aged" voltammogram highly resembles that of a copolymer made of toluidine and *o*-phenylenediamine<sup>18</sup>. This process has been attributed to the oxidation of phenazine-like rings<sup>17</sup>. Phenazinic structures are spontaneously formed during the synthesis of POPD through the nucleophilic substitution carried by the free amine group on the adjacent ring and are in fact the repetition unit of the POPD (Scheme 2.4). It is worth mentioning that the potential for this redox couple is quite different (less positive) than the one usually ascribed to phenazinic defects (cross-linking) in PANI: 0.2 vs. 0.7 V NHE, respectively. This apparent contradiction is frequent in the literature and solid evidences for each assignment exist. Difference must be related mainly to the effect of the different chemical environment.



**Scheme 2.4.** (A) Cyclization of POPD to form phenazine-like rings; (B) proposed mechanism for oxidation of phenazine-like rings in acid media.

The 0/0' couple in aged SPAN must be, thus, ascribed to the appearance of segments with the poly-phenazinic structure typical of POPD. An explanation to this structural change must be related to the presence of  $NH_3$  in the storage medium. Ammonia is a good nucleophile that can attack the quinoid rings by nucleophilic substitution, leading

to the global reduction of the quinoneimine moiety to form arylamines (Scheme 2.5). It is, nevertheless, quite unlikely that this structure can undergo spontaneous cyclization, in the absence of an oxidizing agent.



**Scheme 2.5.** Suggested mechanism for the phenazine-like structure formation at solubilized SPAN in 1 M  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

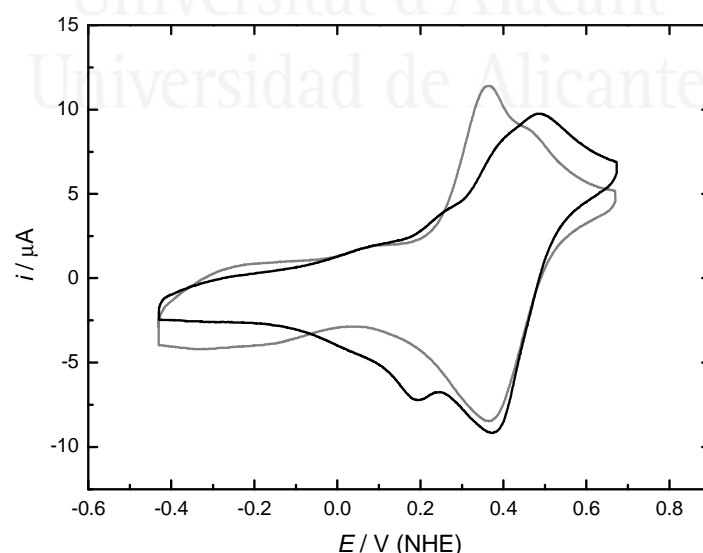
A voltammetric study of increasingly aged SPAN reveals that the new redox couple only becomes relevant after 2 month-storage, which suggests that formation of phenazinic structures is extraordinary slow. It is likely that  $\text{NH}_3$  substitution occurs at a much shorter time scale and cyclization itself being the rate limiting step. The reason suggested here is that for the cyclization to occur a reoxidation of the structure must happen, and this can only be produced by dissolved molecular oxygen,  $\text{O}_2$ , (Scheme 2.5). The low amount and slow renovation of the oxidizing agent must be the main cause for such a sluggish kinetics.

It is remarkable that a similar study performed with SPAN stock solutions prepared in  $\text{NaOH}$  with identical pH ( $\sim 12$ ), does not reveal the development of the 0/0' redox couple after long term storage. This observation allows us to disregard the nucleophilic addition of the hydroxide anion,  $\text{OH}^-$ , as the main cause of polymer aging and its new voltammetric features.

As already stated, the converse evolution of the 0/0' (decreasing) and 1/1' (increasing) redox couples occurs as the voltammetric cycling proceeds, persisting during more than 10 cycles before stabilization. In addition, the coexistence of poly-phenazine segments together with common linear poly-aniline has been accepted without further justification. A tentative explanation for both phenomenon will be addressed at this point.

To explain these situations we first have to assume that polymer chains in solution are not ideally dispersed, but forming microscopic aggregates or bundles, either dissolved or suspended as colloids. A difference in reactivity can be, thus, established in favour of external chains as they are more exposed to  $\text{NH}_3$  addition and  $\text{O}_2$  oxidation. Therefore it is possible that a core-shell pattern is formed upon aging, where poly-phenazine structures constitute the shell while poly-aniline remains in the core of these aggregates. Having this model in mind a suitable explanation for the change in respective intensities upon cycling must be attempted. The main hypothesis is that poly-phenazine can act as an low permeable layer, retarding the wetting of the poly-aniline core as an explanation for the slow development of the  $1/1'$  redox couple. The reason why the response of the  $0/0'$  couple decreases simultaneously is more obscure, but can be tentatively related either to partial solubilisation of the phenazinic segments or to conformational changes in the initially well defined core-shell structure.

The influence of SPAN aging on the response of Fc is quite remarkable as shown in Figure 2.8. The incorporation of the phenazine structures to the SPAN film has a double effect on this system: (i) shifting of the A-peak to less positive potentials and (ii) decreasing of Fc losses during long term cycling in mediator free phosphate buffer. That is the reason why the aged polymer was selected for the studies in Section 2.2.



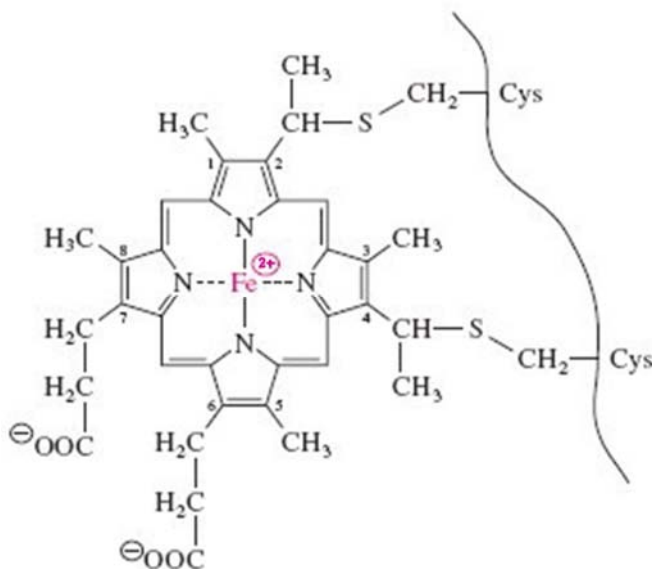
**Figure 2.8.** Cyclic voltammograms stabilized, recorded at 50 mV/s in 0.5 mM  $\text{FcPF}_6$ , 0.025 M phosphate buffer pH 7.3, for SPAN coated GC made of a freshly prepared SPAN solution ( — ) and a 7 month-stored solution ( - - ).

For SPAN films made of freshly prepared solutions, the A-peak appears at 0.415 V, which is already more anodic than the tabulated standard value for the  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  couple ( $E^0 = 0.400 \text{ V}$ ). According to Equation 2.4, in this situation Fc is slightly more strongly adsorbed than  $\text{Fc}^+$ . This observation suggests that the poly-phenazine structures have a crucial effect, probably related to the stabilization of the adsorbed  $\text{Fc}^+$ .

#### 2.4. A study of the electron transfer to a redox protein mediated by Fc

Once the characteristics of the SPAN-Fc have been adequately described its use for the electron transfer to a model protein such as Cytochrome C will be checked.

Cytochrome C is not a proper enzyme but a soluble redox protein that acts as an electron shuttle between Complex III and IV of the inner mitochondrial membrane, taking part in the transport chain involved in cellular respiration<sup>19</sup>. It is usually located in the inter-membrane space of mitochondria, but eventually can be released to the cytosol where it triggers the activation of cellular apoptosis, or premature death of the cell, as a response to determinate stimuli or physiological states<sup>19</sup>. Cytochrome C is composed of about 100 aminoacids and its proteic structure hosts an heme group. This group is the active centre of the protein, also known as prosthetic group, in it is mainly consistent of a Fe atom coordinated to a porphyrin backbone (Scheme 2.6). Commonly used varieties of Cytochrome C in electrochemical research come from equine or bovine heart, with an estimated molecular weight of ca.  $1.24 \cdot 10^4 \text{ g/mol}$ .

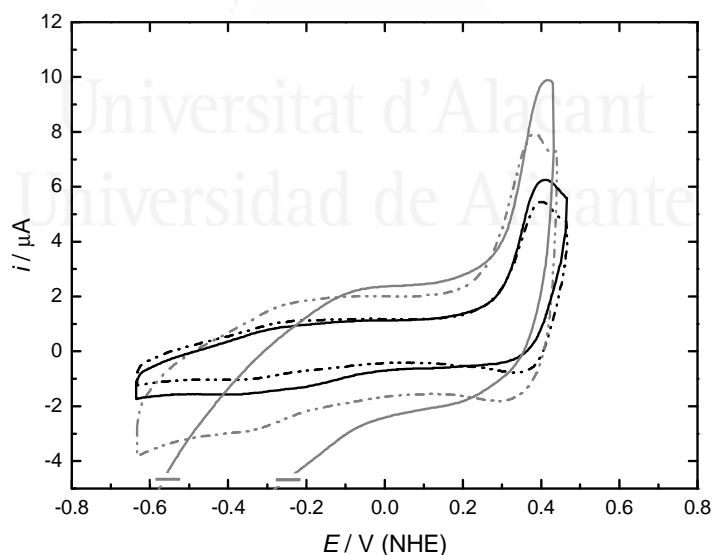


**Scheme 2.6.** Heme group as it is found in Cytochrome C.

Cytochrome C is smaller than common enzymes and its interest in electrochemistry is mainly related to its heme type prosthetic group, which is similar to the one in many enzymes of potential biomedical interest. Altogether makes Cytochrome C one of the widest used macromolecules in bioelectrochemistry<sup>20</sup> and a well established model in order to evaluate the protein electron transfer ability of an electrochemical system.

SPAN coated GC electrodes prepared with 7 month-stored solutions are used in the present study due to their improved ability for Fc immobilization. In a first step - adsorption- the coated electrode is scanned at 50 mV/s in a 0.5 mM FcPF<sub>6</sub>, 0.025 M phosphate buffer (pH 7.3) during 10 min, using in this case a reduced anodic potential limit (0.47 V). After this process, as well as in all subsequent electrolyte transfers, the electrode would be quitted from and immersed back to the solution at -0.43 V.

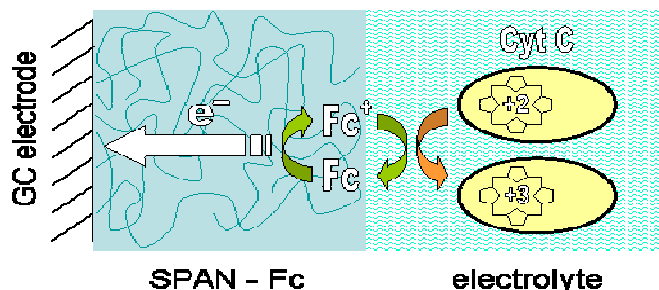
After the adsorption step, the SPAN-Fc coated electrode is characterized by cyclic voltammetry in the mediator free phosphate buffer solution (pH 7.3). By limiting the upper potential to 0.47 V an optimal reproducibility of the voltammogram shape is obtained, without a hint of mediator loss through a 5 min long test (Figure 2.9).



**Figure 2.9.** Cyclic voltammograms stabilized, recorded at 50 mV/s in 1 mM Cytochrome C buffered solution ( — ) and protein free phosphate buffer ( - - - ) for two electrodes coated with different thickness of the SPAN-Fc layer.

Finally, the electrode is transferred to the test solution containing 1 mM Cytochrome C in a 0.025 M phosphate buffer solution (pH 7.3). The cyclic voltammetry is performed

using the same limits and scan rate as in the previous steps. Now the voltammogram shows a similar shape but with a significant increase in the oxidation peak current, together with a slight decrease of the current of its reduction counterpart (Figure 2.9).



**Scheme 2.7.** Illustration of the mechanism proposed for mediated electron transfer between the conducting polymer and Cytochrome C, with the aid of the Fc mediator.

This increase of the voltammetric Fc peak in the presence of Cytochrome C is a clear evidence of successful mediated electron transfer to the heme-protein. Scheme 2.7 illustrates the mediation process. The initial electrochemical step leads to the formation of Fc<sup>+</sup> on the SPAN layer. This cationic species although formally adsorbed to the sulfonate anion of the polymer backbone, may have enough mobility (sulfonate to sulfonate hopping) to encounter Cytochrome C in the solution in its reduced -Fe (II)-form and oxidize it to the +3 oxidation state. Then the polymer regenerates the resulting Fc back to the active Fc<sup>+</sup> form and transfers electrons to the GC electrode, thus closing the electrocatalytic cycle.

The enhancement in the peak current -baseline corrected- due to Cytochrome C electrocatalytic oxidation goes from 4.1  $\mu\text{A}$  up to 5.0  $\mu\text{A}$  for the thinner SPAN-Fc film used in this study, with the maximum located at 0.41 V (Figure 2.9). For the thicker film figures are higher: 6.3 and 7.7  $\mu\text{A}$  (Figure 2.9), in the absence and in the presence of 1 mM Cytochrome C, respectively. In both cases this enhancement represents a 22 % increase in the peak current. This can be interpreted as roughly 1 in each 5 adsorbed Fc<sup>+</sup> molecules completing one catalytic cycle for Cytochrome C, in a differential time interval by the potential of maximum conversion (0.41 V). In both cases, the electrocatalytic response proved stable for at least 10 min, showing a praiseworthy performance.



One comment must be dedicated to the negative wave observed in the Cytochrome C test solution below -0.1 V -only for the thicker film-, which was cut out in Figure 2.9. This wave is probably related to the reduction of dissolved molecular oxygen, O<sub>2</sub>. The cause for this unsuccessful deoxygenation has to do with the quick formation of a froth in the electrochemical cell even at slow bubbling through the Cytochrome C solution, which prevents the use of high enough N<sub>2</sub> purging fluxes.

When repeating the voltammetric test for Cytochrome C with a SPAN coated GC free from Fc, no significant Cytochrome C redox currents were observed.

### 3. A COVALENT MEDIATOR IMMOBILIZATION STRATEGY FOR PANI

As already seen in Section 2, the adsorption of redox mediators on polymeric films is a suitable path to achieve the electron transfer to enzymes. Nevertheless, this electrostatic based interaction has shown to be labile at certain polarization conditions which, transferred to the biosensor design means a source of irreproducibility that has to be minimized. An alternative consists on the covalent binding of the mediator to the polymer. As already stated this strategy has been widely used in the design of PPy based biosensors<sup>7</sup>. In that case, the possibility to attach groups to the heteroatom (N-substituted pyrrole) does not prevent the delocalization of charge through the polymer backbone and substantial effects on polymer doping are not expected.

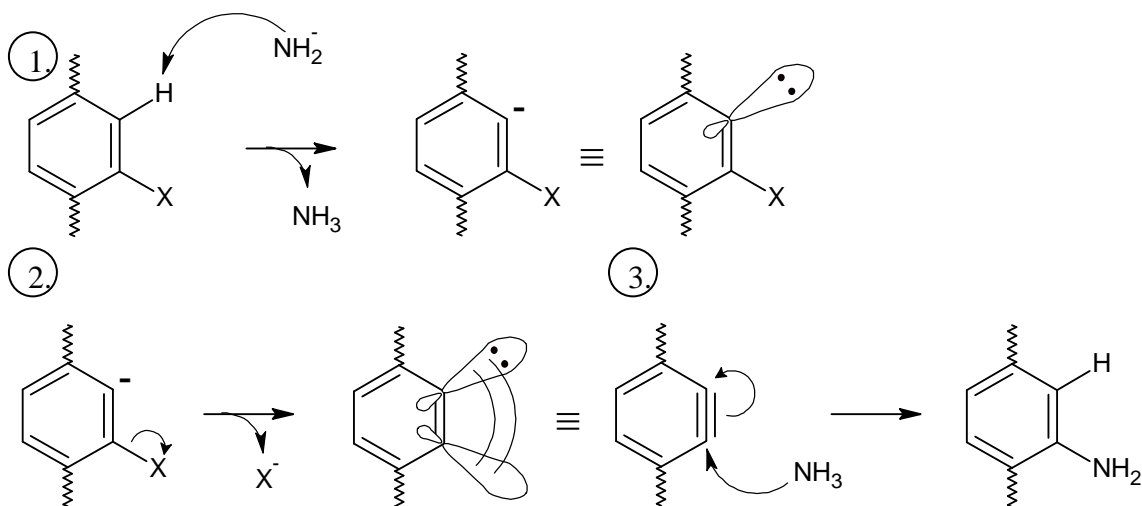
In the case of PANI's backbone, no reactive functionalities are available besides the secondary amino group, which is in fact a part of the delocalization line and is better preserved from modifications. In the present study the introduction of primary amino groups in the polymer backbone is proposed. These additional amino groups will not play a significant role in conduction or doping and will remain ready to be used as attachment points to the covalent link of redox mediators. While with PPy the tailoring of the monomer with additional functionalities to be used as building blocks is a fruitful strategy, this approach would not work properly in this particular case for the preparation of PANI with available primary amino groups. The reason is the tendency of *o*-/*m*-phenylenediamine monomer to give highly cross-linked insulating films, when homopolymerization is used<sup>17</sup>. Copolymerization with aniline at optimum monomer ratio can improve the conductivity of the material but does not prevent cyclization and

cross-linking<sup>21</sup>. Therefore, the polymer structure would be dominated by non-reactive phenazine-like rings instead of primary amino groups, as incidentally discussed in Section 2.3 of the present Chapter.

An alternative to the building block approach is the post-synthetic modification of PANI, which usually comprehend basic reactions from organic chemistry<sup>22</sup> to be performed over the already formed polymer, preferably the bulk material as obtained from chemical polymerization. This strategy is versatile and provides good control over some of the polymer properties such as chain length and morphology of the polymeric structures which can be tailored by carefully choosing polymerization conditions. Post-synthetic reaction conditions must, however, be mild in order to preserve the conducting properties of the material. For the particular case of PANI reaction temperature should not exceed 60-70 °C, since some authors have reported irreversible degradation of electrochemical properties already at 80 °C<sup>23</sup>.

### 3.1. Binding of amino groups to the backbone of PANI through a post-synthetic approach

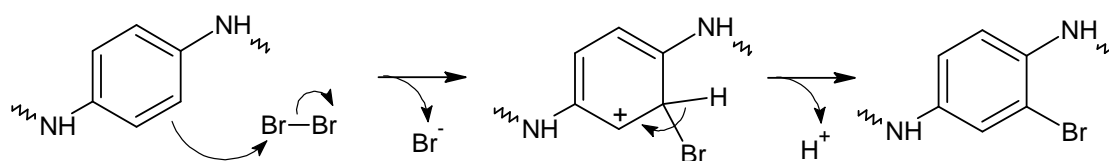
A suitable reaction for the insertion of amino groups in the PANI chains is the aromatic nucleophilic substitution in liquid ammonia at -35 °C. For this reaction to take place, one should first activate the rings to yield a triple order bond configuration between two adjacent carbon atoms ( $C\equiv C$ ). This metastable intermediate is known as benzine and that is the reason why the aromatic nucleophilic substitution with ammonia is also called the benzine reaction<sup>24</sup>. Obtaining the benzine intermediate requires basically two conditions: a very strong base and a suitable leaving group -such as an halogen-. The base commonly used is sodium amide,  $NaNH_2$ , which is able to withdraw a proton from a  $C\ sp^2$  atom in the ring (Scheme 2.8). The negative charge that it leaves behind spontaneously forces the leaving group out to the formation of the benzine intermediate. In the final step ammonia reacts with the intermediate yielding the aminated product. Therefore, introduction of amino groups in PANI backbone by this method should be feasible as long as a fraction of the arylamine moieties are provided with one halogen substituent.



**Scheme 2.8.** Illustration of the general mechanism for the amination of a haloarene through the formation of the benzene intermediate.

### 3.1.1. Bromination of PANI

Bromine could be an ideal leaving group for the activation of PANI rings. Bromination of aniline in brominated water is an spontaneous reaction at room temperature that, using the proper excess, could lead to per-brominated aniline. Stejskal et al. proved that the same electrophilic aromatic substitution (Scheme 2.9) occurs on PANI<sup>25</sup>. In their study they show that bromination can equally proceed in acidic and neutral aqueous media as a heterogeneous reaction which means that the polymer is dispersed rather than dissolved in the reaction media, which outlines the high efficiency of this reaction.



**Scheme 2.9.** Illustration of the electrophilic aromatic substitution for the bromination of PANI.

Control over the extension of the bromination reaction can be achieved basically in two ways: (i) by changing the  $\text{Br}_2$  to PANI rings ( $\text{ANI}_{\text{ring}}$ ) mol ratio and (ii) by changing the reaction time. Reaction control is a paramount factor for success, since the final degree of amination will be determined by the amount of brominated rings. In addition, the tendency to per-bromination advises against using excess  $\text{Br}_2$  in the synthetic conditions, since disubstitution in the 2,3- ring positions would block the possibility of

benzine formation. In the work by Stejskal et al.<sup>25</sup>, the experimental variable is the  $\text{Br}_2/\text{ANI}_{\text{ring}}$  mol ratio, while reaction time is set to 14 days, assuming that after that period the reaction has proceeded quantitatively. In the present study the inverse criteria is chosen: the molar ratio is set to a 1:1 stoichiometric ratio in acidic media (1 M HBr), while the reaction time is varied to achieve different degrees of bromination.

The amount of  $\text{Br}_2$  for 1.0 g of the polymer is calculated by assuming that the mean weight of the  $\text{ANI}_{\text{ring}}$  -in the emeraldine salt form- is 117 g/mol, which gives a total 8.55 mmol of  $\text{ANI}_{\text{ring}}$  available for the reaction. Reaction time is set to 1, 3 and 6 days for different samples. After each time interval, the brominated PANI ( $\text{BPAN}_x$ ,  $x$  = reaction time in days) is recovered by filtration and thoroughly washed with 1 M HBr, and then with  $10^{-3}$  M HBr. Next, the polymer is dried under dynamic vacuum for 12 h at 40 °C. The brominated polymer is finally obtained as granular powder that can be easily grinded to a fine dark-greenish powder, which is stored in sealed glass vials.

In all cases the mass of the final product exceeds the initial one as expected for Br incorporation to the polymer structure. This incorporation can proceed in two ways: (i) through the effective ring bromination and/or (ii) through a change in the doping anion exchanging of chloride,  $\text{Cl}^-$ , by bromide,  $\text{Br}^-$ , present in the solution. Determine the extent of each of the processes is crucial to obtain the real degree of ring "activation" with bromine. Since none of the available experimental techniques sensitive to the Br nature (*i.e.* XPS) can provide a holistic analysis of the samples, a gravimetric analysis is proposed as a first estimation. Two different hypothesis are put to the test with a common starting point: the original PANI is in its emeraldine salt state, containing one  $\text{Cl}^-$  and one hydroxonium,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , per each two  $\text{ANI}_{\text{ring}}$ . Hypotheses are defined as follows:

(a) It is assumed that all  $\text{Cl}^-$  doping anions in PANI are substituted by  $\text{Br}^-$ . According to the emeraldine salt proposed model, this will result in a weight gain of 18.9 %. For 1.000 g of the initial polymer, a 1.189 g of the final product would be the basic increase, while a larger one would indicate bromination of the ring has occurred to some extent.

(b) The opposite premise is considered here, that means no tendency to  $\text{Cl}^-$  substitution by  $\text{Br}^-$ , as a result of the larger size and lower mobility of the second. It is, however,

accepted in this hypothesis that after  $\text{Br}_2$  reaction with the ring, each  $\text{Br}^-$  released (Scheme 2.9) has indeed the ability of displacing one  $\text{Cl}^-$ .

**Table 2.1.** Initial PANI weight ( $m_{\text{ini}}$ ) and weight of the brominated polymer ( $m_{\text{fin}}$ ) for different reaction times.

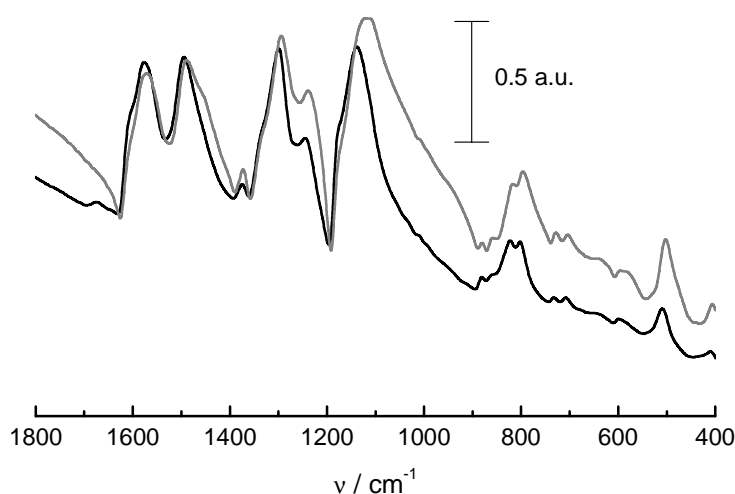
|                                   | $m_{\text{ini}}$ (g) | $m_{\text{fin}}$ (g) | % $\Phi\text{-Br}^{\text{a}}$ | % $\Phi\text{-Br}^{\text{b}}$ |
|-----------------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| <b>BPAN<sub>1</sub></b>           | 1.000                | 1.226                | 5.6                           | 21.5                          |
| <b>BPAN<sub>3</sub></b>           | 1.000                | 1.260                | 10.8                          | 24.8                          |
| <b>BPAN<sub>6</sub></b>           | 1.000                | 1.286                | 14.7                          | 27.3                          |
| <b>PANI (Br<sub>2</sub> free)</b> | 0.450                | 0.463                | 7.7 <sup>*</sup>              |                               |

(<sup>a</sup>) Brominated ring ( $\Phi\text{-Br}$ ) percentage using the a-hypothesis.

(<sup>b</sup>) Brominated ring ( $\Phi\text{-Br}$ ) percentage using the b-hypothesis.

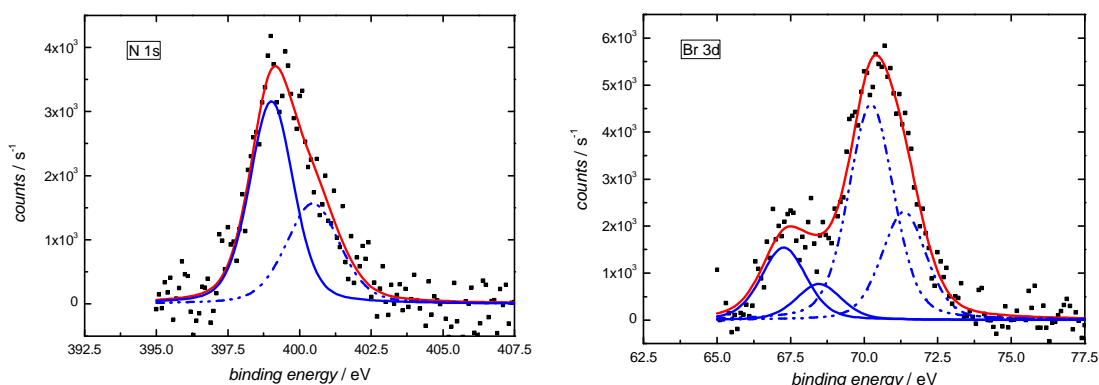
(<sup>\*</sup>)  $\text{Br}^-$  doped ring percentage using a  $\text{Br}_2$  free 1 M HBr solution during 6 days as a control experiment.

Values estimated from the gravimetric measurements using each of the hypothesis are shown in Table 2.1. Bromination ranges of 5-15 % and 20-30 % are obtained when applying the *a* and *b* hypothesis, respectively. A control experiment performed during 6 days in a  $\text{Br}_2$  free 1 M HBr solution with PANI only registers a 2.9 % weight increase, which corresponds to only a 15 % substitution of the total doping  $\text{Cl}^-$  present in the original sample. Therefore, results from hypothesis *b* are probably more accurate for the estimation of the real ring bromination. In order to extend the characterization of the modified polymers, spectroscopic techniques such as FTIR and XPS are used.



**Figure 2.10.** FTIR transmission spectra plotted in the absorbance scale for BPAN<sub>3</sub> ( — ) and PANI (control) equilibrated 6 days in  $\text{Br}_2$  free 1 M HBr ( - - ).

FTIR transmission spectroscopy does not reveal significant structural changes, as just a slight band narrowing occurs for some of them (Figure 2.10). No bands related to C-Br are observed, whose characteristic stretching mode would be expected below  $750\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 2.11.** XPS spectra of BPAN<sub>3</sub>. Blue lines represent the deconvoluted contributions to the XPS signal. Solid and dashed lines refer to contributions related with different elemental states.

**Table 2.2.** Summary of the main relations obtained from XPS signals for the BPAN series, including estimated percentage of ring bromination (%  $\Phi$ -Br) for the outermost polymer chains.

|                   | $\Phi$ -Br / N | Br <sup>-</sup> / N | N <sup>+</sup> / N <sub>tot</sub> | N / C | % $\Phi$ -Br |
|-------------------|----------------|---------------------|-----------------------------------|-------|--------------|
| BPAN <sub>1</sub> | 0.584          | 0.209               | 0.381                             | 0.098 | 58.4         |
| BPAN <sub>3</sub> | 0.695          | 0.228               | 0.377                             | 0.085 | 69.5         |
| BPAN <sub>6</sub> | 0.516          | 0.175               | 0.219                             | 0.098 | 51.6         |
| blanco PANI       | -              | 0.090               | 0.425                             | 0.138 | -            |

The XPS gives information related to the grain/crystallite surface as already discussed, but it is relevant to some extent. The Br 3d signal is resolved in two doublets for all BPAN samples, with the Br 3d<sub>5/2</sub> located at 67.3 and 70.5 eV (Figure 2.11). According to this values, the contribution at lower binding energy can be attributed to Br<sup>-</sup> incorporated as a dopant, while the one exceeding 70 eV is unequivocally due to the covalently bound Br (C<sub>Ar</sub>-Br, also  $\Phi$ -Br)<sup>26</sup>. The relation of the C-Br to N 1s signal can be used for a new -surface focused- estimation of the percentage of brominated rings. According to this relation, surface bromination extends from 50 up to 70 % (Table 2.2), while the relation of Br<sup>-</sup>/N remains close to 20 % in all cases and the N<sup>+</sup>/N<sub>tot</sub> stays in the range of 35 to 40 % except for the BPAN<sub>6</sub> where this indicator suddenly falls to the half. The last two relations (Br<sup>-</sup>/N and N<sup>+</sup>/N<sub>tot</sub>) are less solid since both Br<sup>-</sup> and H<sup>+</sup> (from charged amines/imines) can be extracted from the sample surface during thoroughly drying.

The surface bromination value is almost three times larger than the values estimated through the gravimetric analysis -hypothesis *b*-, except for BPAN<sub>6</sub> where XPS results just double the gravimetric ones. This difference necessarily involves heterogeneous reaction through the polymer. Outermost polymer chains in each grain or crystallite are more accessible to Br<sub>2</sub>, being modified to a higher extent than core polymer chains. The large difference between both estimations suggests that the highly brominated shell in each polymer crystallite must be really thin. In the following discussion, gravimetric results obtained using hypothesis *b* will be used as the best estimation of real bromination in the samples.

### *3.1.2. Amination reaction of BPAN in liquid ammonia*

Once the bromination of the polymer is ascertained and put down in figures, the amination reaction is undertaken. BPAN<sub>6</sub> is disregarded for the following experiments as it is suspected that the surface drop of the bromination level suggested by XPS results, is in fact an evidence that C<sub>Ar</sub>-Br hydrolysis is becoming a significant phenomenon after such a long reaction time in acidic media. After thoroughly drying BPAN samples under dynamic vacuum, 300 mg of each polymer (BPAN<sub>1</sub> and BPAN<sub>3</sub>) are dispersed under stirring on 10 mL NH<sub>3</sub> (l), refrigerated slightly below -35 °C. Mixture rapidly becomes purple due to the ability of ammonia to dissolve/disperse and deprotonate the polymer. Then, the strong base sodium amide, NaNH<sub>2</sub> (s); is added to the reaction medium, in an excess 10:1 referred to the estimated ANI<sub>ring</sub>. This is about 30-40 times the estimated amount of brominated units present in the sample.

The reaction proceeds under stirring and cooling at -35 °C in order to control the reaction rate and minimize ammonia evaporation. Amination is performed for two different reaction times: 1 and 5 hours for each of the brominated polymers. A set of four different aminated polymers will be available after this protocol. The reaction is stopped by allowing ammonia to evaporate at room temperature. The critical step is the neutralization of the unreacted sodium amide, which reacts violently with water in an extremely exothermic process. Precautions have to be taken in order to avoid the carbonization of the polymer due to a sudden rise of the local temperature. To achieve a milder neutralization, refrigerated methanol is first added drop-wise to the sample.

Then, a certain volume of refrigerated water is added and finally the sample is allowed to reach room temperature.

After the amination process a polymeric suspension in a strongly alkaline media is obtained. Polymer is recovered by filtration and then thoroughly washed with water. Finally it is dried under dynamic vacuum for 12 h at 40 °C. The resulting polymer is dark coloured, almost black. The aminated series of polymers are labelled APAN<sub>x-y</sub>, where sub-indexes denote the duration of the bromination (*x* in days) and the amination steps (*y* in hours).

Gravimetric analysis of aminated polymers does not lead to solid conclusions. Considering the total dedoping of the polymer and substitution of each covalent Br (assuming 25 % of  $\Phi$ -Br) by amino groups, -NH<sub>2</sub>, an approximate 30 % weight loss should happen. However, typical weight losses are in the order of 60 %, dramatically higher than expected. When a control amination with non-brominated PANI is performed, the weight drops in a 38 %, almost double of that expected for a mere dedoping of the polymer. Therefore, it is assumed that at some point of the process there are systematic material losses which are currently out of control.

APAN samples are characterized by using the same spectroscopic techniques, FTIR and XPS, as previously done for BPAN. To provide direct correlation of APAN results with BPAN ones, aminated polymers have to be doped again. This is done by dispersing the samples in 1 M HCl using an ultrasonic bath and letting the polymer to equilibrate by magnetic stirring during 24 h at room temperature. Doped APAN is recovered by filtration, then washed with a 10<sup>-3</sup> M HCl electrolyte and finally dried under dynamic vacuum.

XPS analysis reveals the persistence of small amounts of covalent Br in APAN polymers (Table 2.3). This values is not significantly reduced even after 5 h in the reaction conditions which suggests the existence of di-brominated rings with a 2,3-substitution pattern, where amination is blocked. On the one hand it is possible to state that amination reaction is essentially completed after just 1 h. On the other hand we can quantify 2,3 di-bromination to affect about a 10 % of the originally brominated rings and a 6-8 % of all the ANI<sub>rings</sub>.



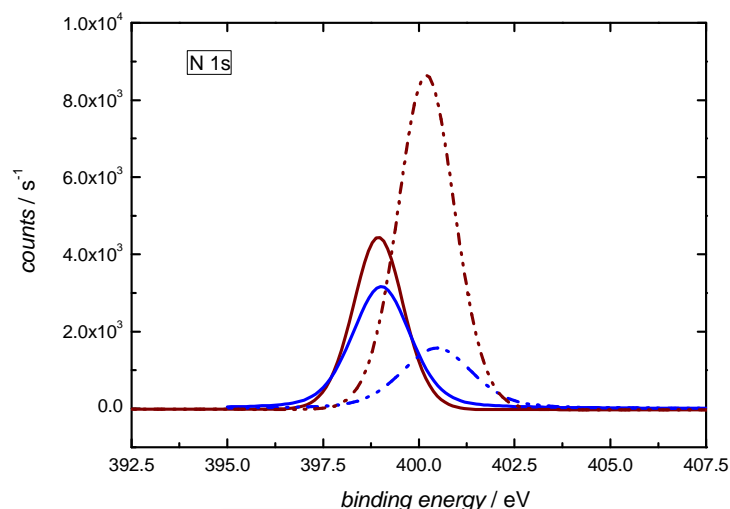
**Table 2.3.** Summary of the main relations obtained from XPS for the BPAN and APAN series, including estimated percentage of ring bromination (%  $\Phi$ -Br) and amination (%  $\Phi$ -NH<sub>2</sub>) in the outermost polymer chains.

|                           | $\Phi$ -Br / N | Br <sup>-</sup> / N | N <sup>+</sup> / N <sub>tot</sub> | N / C | % $\Phi$ -Br | % $\Phi$ -NH <sub>2</sub> |
|---------------------------|----------------|---------------------|-----------------------------------|-------|--------------|---------------------------|
| <b>BPAN<sub>1</sub></b>   | 0.584          | 0.209               | 0.381                             | 0.098 | 58.4         | -                         |
| <b>APAN<sub>1-1</sub></b> | 0.058          | -                   | 0.472                             | 0.134 | 11.5         | 49.7                      |
| <b>APAN<sub>1-5</sub></b> | 0.059          | -                   | 0.621                             | 0.146 | 11.7         | 49.6                      |
| <b>BPAN<sub>3</sub></b>   | 0.695          | 0.228               | 0.377                             | 0.085 | 69.5         | -                         |
| <b>APAN<sub>3-1</sub></b> | 0.079          | -                   | 0.609                             | 0.129 | 18.4         | 57.1                      |
| <b>APAN<sub>3-5</sub></b> | 0.063          | -                   | 0.686                             | 0.123 | 14.6         | 59.5                      |

The N/C signal ratio would be the best indicator to evaluate amination, unless for the ubiquitous nature of C which prevents obtaining reliable XPS data, therefore, some assumptions are necessary. The main assumption is that each covalent Br extracted from the sample is substituted by a covalent amino group, percentages of aminated rings estimated for the outermost polymer chains are close to 50 and 60 % for APAN<sub>1-5</sub> and APAN<sub>3-5</sub>, respectively. Assuming that bromine to amine conversion is quantitative after just 1h, except for the 10 % of 2,3-di-brominated, and considering that the fraction of this blocked rings is valid throughout the polymer, it is possible to apply the 10 % blocking factor to the results from the gravimetric estimation and give a global amination estimation of the samples. In this way, values of 17 % and 20 % of amine substituted rings can be given for APAN<sub>1</sub> and APAN<sub>3</sub>, independently of the duration of the amination reaction. According to this values, very little difference in amination degree has been achieved with the assayed conditions. One day bromination plus one hour amination seem to be optimal derivatization conditions for PANI. Amine group is bared by 1 in each 2 rings in the surface, while just 1 in each 5/6 rings in the bulk polymer.

The N<sup>+</sup>/N<sub>tot</sub> signal ratio displays an interesting trend since it rises to values in the order of 60-70 % (Table 2.3), notably exceeding values obtained for BPAN (Figure 2.12). A N<sup>+</sup>/N<sub>tot</sub> exceeding 50 % is unexpected for common PANI as already discussed in Chapter I (Section 4.2.2), in fact experimental analysis of emeraldine salt structures very rarely reaches the theoretical 50 % value due to vacuum induced dedoping of the outermost chains. Therefore, this must be taken as a proof that extra amino groups in a protonated form are present, which is probably due to protonation of the additional primary amines introduced with amination after their treatment in 1 M HCl.

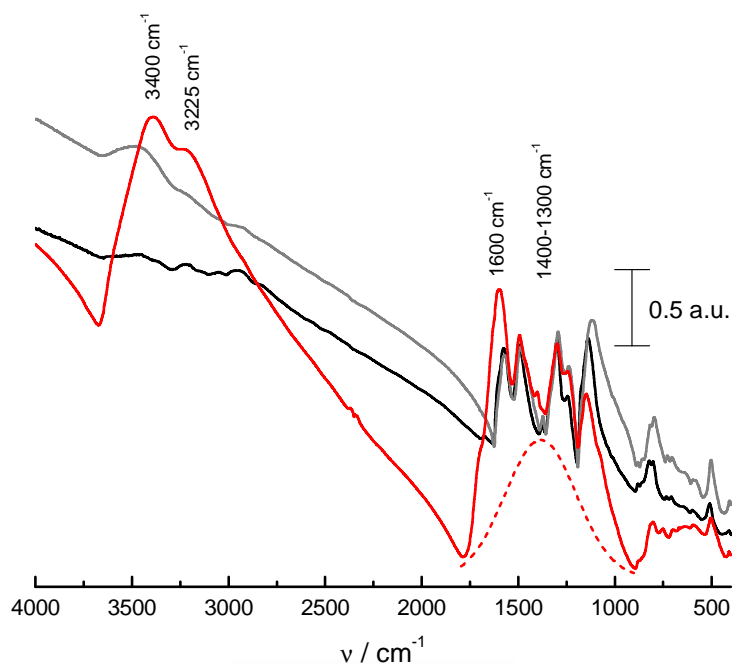
Nevertheless, no estimation of the ring amination percentage can be afforded since the contribution of the backbone protonation in this conditions remains uncertain.



**Figure 2.12.** Deconvoluted contributions to the N 1s XPS signal for: BPAN<sub>3</sub> ( — ) y APAN<sub>3.5</sub> ( — ).

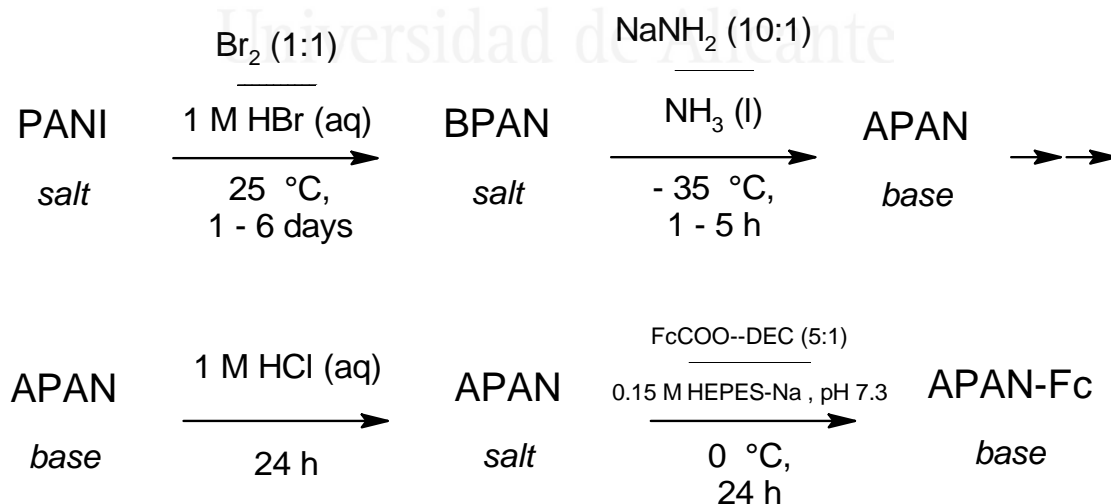
An FTIR analysis reveals new spectral features for the APAN series, some of them with dominating intensities (Figure 2.13). The main bands are those located at 3400, 3225 and the region 1700-1600 cm<sup>-1</sup>. It is possible to add to this list a broad underlying band covering the region between 1700 and 1000 cm<sup>-1</sup> which is tentatively sketched in Figure 2.13. The first two bands beyond 3000 cm<sup>-1</sup> are assigned to the asymmetric and symmetric stretch of the -NH<sub>2</sub> group<sup>27</sup>, while bands in the region 1700-1600 cm<sup>-1</sup> are probably due to the -NH<sub>2</sub> bending<sup>27</sup>. The broad underlying band is rather more difficult to locate and properly assign, nevertheless, for internal coherence it can be tentatively assigned to the C<sub>Ar</sub>-N of amino groups coupled to different ring stretching/deformation modes in a variety of chemical environments.

The IR spectra of some of the APAN studied display a faint band at 1400 cm<sup>-1</sup> with doubtful origin. A highly characteristic vibrational mode of phenazine rings appears at 1414 cm<sup>-1</sup> due to its symmetric stretching<sup>28</sup>, which invites to consider the possibility of some residual cyclization in the polymer. However, this band can also be due to residual ammonium salts, so it can not be unequivocally assigned.

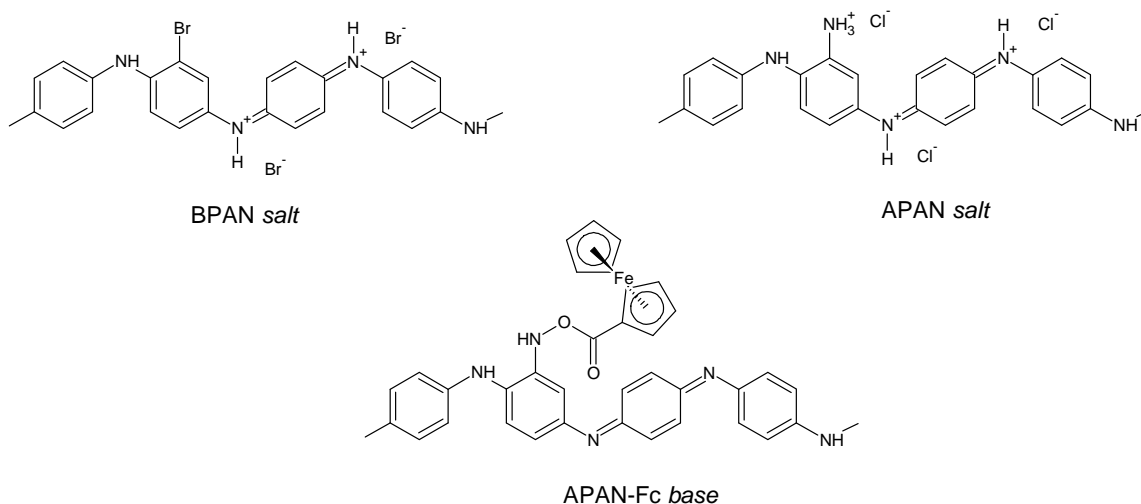


**Figure 2.13.** FTIR transmission spectra plotted in the absorbance scale of samples: APAN<sub>3.5</sub> ( — ), BPAN<sub>3</sub> ( — ) y PANI (control) equilibrated 6 days in Br<sub>2</sub> free 1 M HBr solution ( — ). The dashed line suggests a broad underlying contribution to the APAN spectrum.

A general scheme of the global synthetic route proposed for the derivatization of PANI with covalently attached Fc is shown here (Scheme 2.10), and complemented with illustrations of the more relevant polymeric structures (Scheme 2.11):



**Scheme 2.10.** Reaction sequence for the covalent immobilization of a redox mediator on PANI, including the main steps described in Sections 3.1 and 3.2. In parenthesis the molar ratio of each reactive species relative to ANI<sub>ring</sub> is shown.



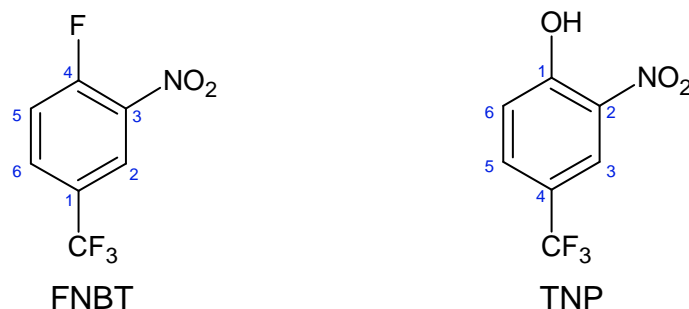
**Scheme 2.11.** Proposed structures for the main intermediates of the synthetic route described in Scheme 2.10, as well as the final product with the covalent bound redox mediator. The degree of ring modification is based on the gravimetric estimation of bromination and the assumption of its quantitative conversion.

### 3.2. Amino group derivatization for the covalent binding of molecules on PANI

In this section the possibilities of primary amino groups introduced in PANI as covalent attachment points are explored. As a first step, the nucleophilic substitution to a specially activated aromatic ring for the formation of N-modified PANI will be undertaken. In this way, new pendent groups are introduced in the polymer that allow for FTIR or UV-Vis monitorization thanks to well defined spectral features. Then the covalent immobilization of a carboxylic acid functionalized ferrocene will be attempted and its electrochemical behaviour will be studied in a second and third subsections.

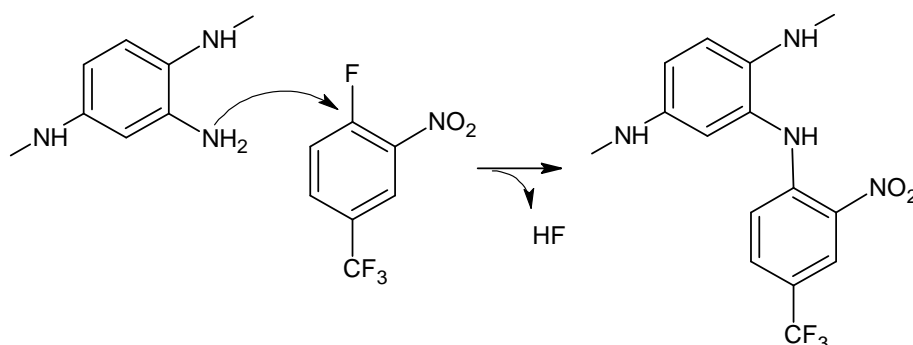
#### *3.2.1. Derivatization of APAN with 4-fluoro-3-nitrobenzotrifluoride (FNBT)*

The chosen derivatization agent 4-fluoro-3-nitrobenzotrifluoride (FNBT, Scheme 2.12) consists of an aromatic ring activated to perform nucleophilic substitution on it. For this reason it has two electron density withdrawing groups ( $-\text{CF}_3$  and  $-\text{NO}_2$ ) located in the 1 and 3 ring positions which activate the 2, 4 and 6 positions, for the nucleophilic attack. The presence of a good leaving group in position 4 ( $-\text{F}$ ) is the factor that directs the substitution.



**Scheme 2.12.** Representation of the 4-fluoro-3-nitrobenzotrifluoride (FNBT) molecule and its product of hydrolysis, 4-trifluoromethyl-2-nitrophenol (TNP).

Reaction must proceed in pH conditions for which primary amines are in its base (nucleophilic) form, for this reason pH 12 is used. Mechanism is shown in Scheme 2.13. However, in the conditions used hydrolysis to give 4-trifluoro-2-nitrophenol is a competing reaction, due to the high concentration of another nucleophile, the hydroxide anion,  $\text{OH}^-$ . In order to reduce FNBT consumption due to hydrolysis, a non-aqueous aprotic co-solvent has to be used. Optimal conditions are achieved using dimethylsulfoxide, DMSO, in a 3:1 ratio with water. In addition, a molar excess of FNBT with respect to  $\text{ANI}_{\text{ring}}$  of 10:1 is used to prevent a rapid running out of the derivatization agent due to residual hydrolysis. The pH is set by using phosphate as a buffering anion. Di-potassium acid phosphate,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , is dissolved in water to a 0.4 M concentration of the phosphate anion and a certain amount of 5 M NaOH in order to reach pH 12. One volume of the pH 12 aqueous solution 0.4 M phosphate buffer is then mixed with 3 volumes of DMSO, to reach a final 0.1 M buffer concentration.

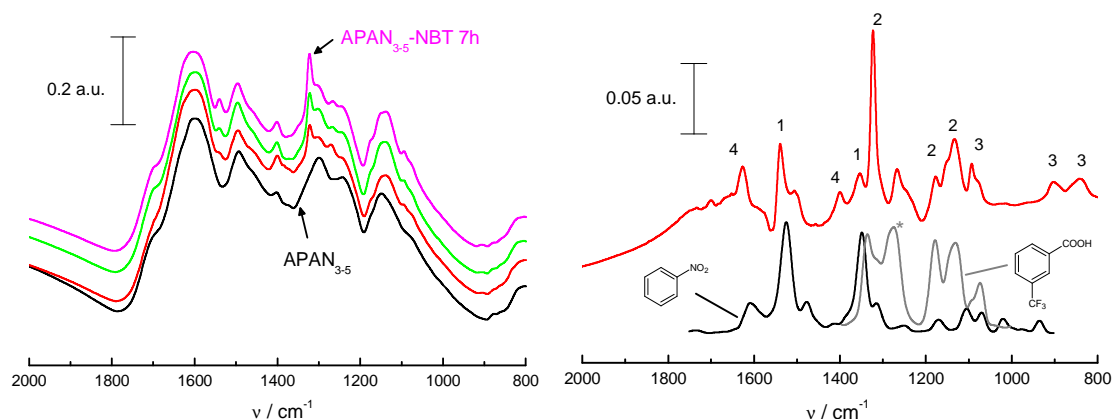


**Scheme 2.13.** Illustration of the nucleophilic substitution reaction for the derivatization of an aminated  $\text{ANI}_{\text{ring}}$  with FNBT, that yields APAN-NBT derivatives.

In the present study each reactant comes in a different solvent, since FNBT is dissolved in DMSO while APAN<sub>3-5</sub> is dispersed in the aqueous buffered fraction. For APAN<sub>3-5</sub> to equilibrate, and being exhaustively deprotonated, it is stirred for at least 1 h in the alkaline buffered solution before mixing with the FNBT/DMSO fraction. Some authors having employed this reaction in analytic studies for quantification of organic amines recommend a gentle heating of the sample in order to accelerate the reaction and optimize its yield<sup>29</sup>. The chemical reaction is, thus, carried under magnetic stirring while heating at  $60 \pm 2$  °C in a glycerine bath.

As already stated, hydrolysis accompanying the reaction of derivatization is the main problem. The TNP by-product has been in fact detected through UV-Vis spectroscopy in preliminary assays. Fortunately this molecule shows good aqueous solubility, a fact that encourages the possibility of purification of the modified polymeric product by means of a suitable washing procedure. In the present study the washing procedure consists of 2 steps: i) in the first one, the modified polymer is recovered by filtration and thoroughly washed with water; ii) then, the polymer is dispersed in 1 M HCl for at least 24 h. The second step has a double function, *i.e.* achieve the polymer doping to the emeraldine salt form and remove the hydrolysis by-product persistent to the initial water washing. The purified APAN-NBT product is finally recovered by filtration and washed with  $10^{-3}$  M HCl before drying it under vacuum.

As already mentioned, the nitrobenzotrifluoride moiety (-NBT) covalently bound to the polymer can play the role of an spectroscopic indicator of the presence of reactive primary amino groups in the polymer structure. Two possible spectroscopic techniques, UV-Vis and FTIR can be used in the monitorization of FNBT derivatization. The first one is not suitable for APAN-NBT, due to restricted solubility of PANI-like polymers. FTIR is the one to be used in this study, due to its versatility for the analysis of solid products. The evolution of the derivatization of APAN<sub>3-5</sub> is followed by transmission FTIR spectra for samples prepared at increasing reaction times: 1, 3 and 7 h (Figure 2.14.A). Derivatization results in new bands, added to the original APAN spectrum, which grow as the reaction time is increased. The intensity of the new bands steadily increase with reaction time without reaching a stable intensity, not even after 7, which suggests that kinetics for the nucleophilic substitution are sluggish- This is not surprising for an heterogeneous reaction.



**Figure 2.14.** (A) Sequence of FTIR transmission spectra plotted on the absorbance scale for samples of APAN<sub>3.5</sub> after derivatization times 1 ( — ), 3 ( — ) y 7h ( — ) and compared with the original APAN<sub>3.5</sub> ( — ). (B) FTIR difference spectrum plotted in the absorbance mode for the subtraction of the spectrum of APAN<sub>3.5</sub> to the one of APAN<sub>3.5</sub>-NBT 7 h ( — ). Spectra of nitrobenzene ( — ) and *m*-trifluoromethylbenzoic acid ( — ) are used for comparison of specific bands. Key to symbols: (1) -NO<sub>2</sub> group bands, (2) -CF<sub>3</sub> group bands, (3) NBT trisubstituted ring bands, (4) phenazinic ring bands; (\*) C-O stretching band for the -COOH group in *m*-trifluoromethylbenzoic acid.

Subtraction of APAN characteristic bands, using as a baseline the spectrum of APAN<sub>3.5</sub>, allows an easier identification of the new vibrational modes (Figure 2.14.B). The bands are labelled as a function of the group that originates them. The key for the interpretation is given in the caption of the figure. From the new bands, 5 correspond to the groups in the NBT ring, this is the case for the 1539 and 1355 cm<sup>-1</sup> which are due to the asymmetric and symmetric stretching of the nitro group<sup>27</sup>, -NO<sub>2</sub>, while three additional bands located at 1323, 1178 and 1134 cm<sup>-1</sup> are assigned to the trifluoromethyl group<sup>27</sup>, -CF<sub>3</sub>, the first being the C-F stretching, and the two other symmetric stretching of the group. The bands at a lower frequency 1093, 902 and 841 cm<sup>-1</sup> can be ascribed to the NBT tri-substituted ring<sup>27</sup>, the first being the C-H in plane bending and the following arising from ring deformation modes. Finally, bands at 1623 and 1400 cm<sup>-1</sup> are not related to derivatization, but suggests instead the cyclization of a fraction of the ANI<sub>ring</sub> with adjacent primary amino groups in order to give phenazinic structures<sup>28</sup>, probably promoted by the heating of the samples during reaction.

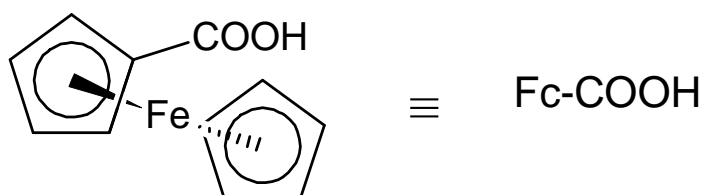
The assignment of a secondary band appeared at 1268 cm<sup>-1</sup> is of particular relevance and requires a detailed analysis, since this region can host C-N as well as C-O stretchings<sup>27</sup>. If the second assignation happens to be confirmed, presence of the

hydrolysis by-product in the sample would be suggested and the efficiency of the derivatization reaction would be called into question. To perform the assignment, a revision of the spectra of phenol derivatives in FTIR libraries is performed<sup>30</sup>. The C-O stretching in phenol appears at  $1224\text{ cm}^{-1}$  and it only shifts beyond  $1250\text{ cm}^{-1}$  when the ring bears alkyl substituents and, in a wider sense, electron donors. In the present case, NBT represents just the opposite case, since all substituents are electron withdrawing groups. Following with this reasoning, C-N stretching is a more suited assignment for the  $1268\text{ cm}^{-1}$  which confirms that derivatization has been successful.

The ability of secondary amino groups in the polymer backbone to perform the nucleophilic attack is doubtful. In fact a control FNBT derivatization reaction using original PANI does not show the NBT characteristic IR bands, supporting the specificity of this reaction for primary amino groups.

### 3.2.2. Covalent immobilization of a functionalized ferrocene derivative on APAN

In this section the final target of the covalent binding of a redox mediator to the conducting polymer is attempted. Ferrocene is the redox mediator chosen for its having a well defined electrochemical response, as well as excellent electron transfer abilities. It is necessary to use Fc derivative with an anchoring group suitable to react with the primary amino groups in APAN. Therefore, ferrocenecarboxylic acid (FcCOOH, Scheme 2.14) is chosen in order to bind it through the formation of a peptide bond.

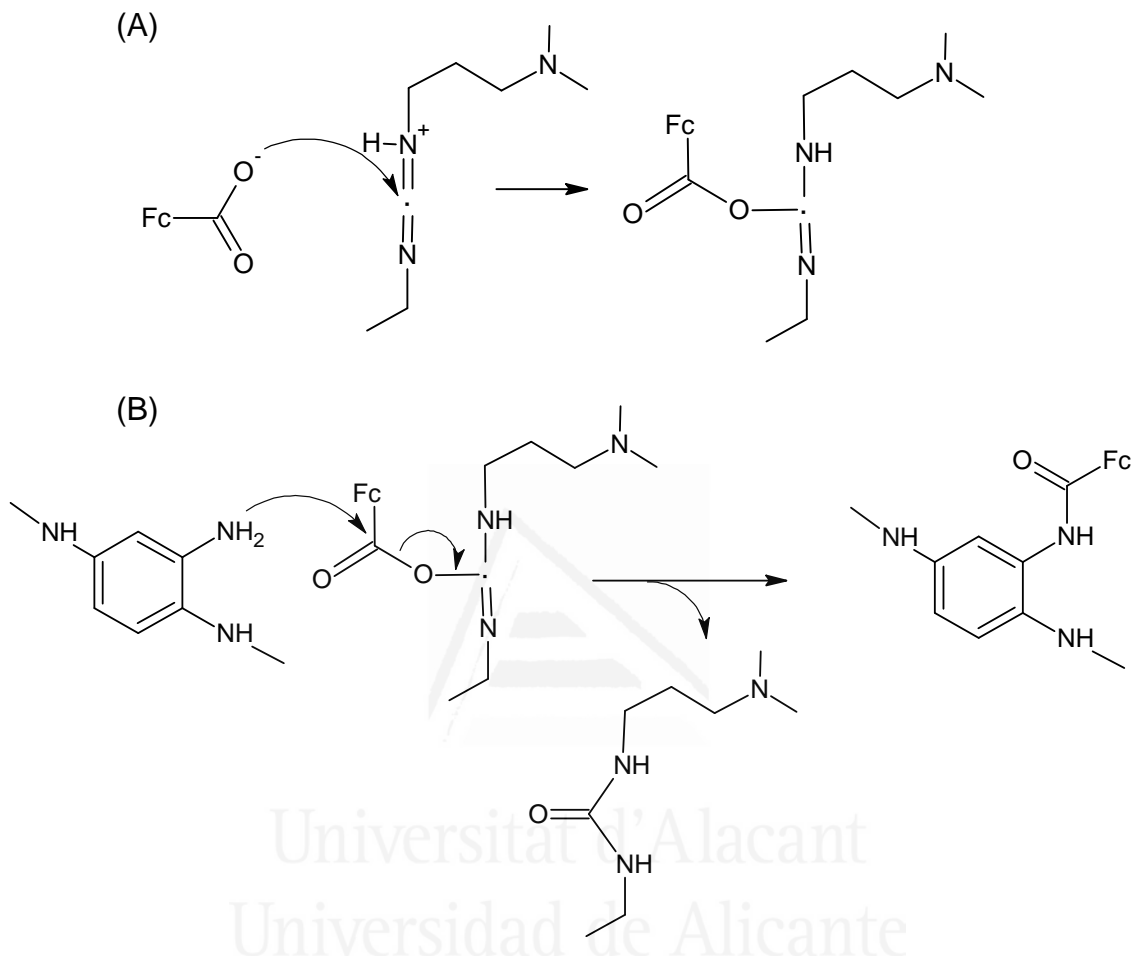


**Scheme 2.14.** Ferrocenecarboxylic acid molecule and its abbreviation.

Formation of peptide bonds, also called amidation reactions, require prior activation of the carboxylic acid to promote the nucleophilic attack by the amino group. One of the most widely employed strategies is the use of a molecule of the carbodiimide family<sup>24</sup>. Carbodiimides behave as a base strong enough to deprotonate the carboxylic acid, enhancing its nucleophilic character which is the driving force for a rapid attack to the



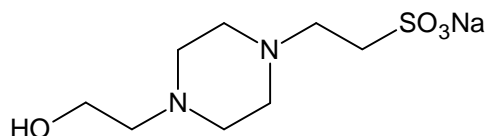
carbodiimide and the subsequent formation of a new molecule with an O-acylisourea configuration (Scheme 2.15.A). This molecule behaves as a reaction intermediate, already activated for the nucleophilic attack of the amino group with the cleavage of the previously activated C-O bond of the carboxylic acid (Scheme 2.15.B).



**Scheme 2.15.** (A) FcCOOH activation by reacting with 1-[3-(dimethylamino)propyl]-3-ethylcarbodiimide (DEC) to give the correspondent O-acylisourea intermediate (FcCOO-DEC); (B) Formation of the peptide bond by the nucleophilic substitution with an aminated moiety of APAN.

The use of carbodiimides in aqueous medium requires carefully chosen conditions. First of all, carbodiimide must be water soluble, being 1-[3-(dimethylamino)propyl]-3-ethylcarbodiimide (DEC) in its protonated (hydrochloride) form one of the widest used. Maximize its mean life in aqueous solution is also a first order matter. Buffering at slightly acidic pH (4.0 to 6.0), avoiding phosphate anions (due to formation of undesired by-products) and refrigerating the solution are milestones when using DEC. In the present work, an organic buffer such as the sodium salt of the 4-(2-hydroxyethyl)-

1-piperazineethanesulfonic acid, HEPES-Na (Scheme 2.16), is used as an alternative to phosphate following a recipe by other authors<sup>31</sup>.

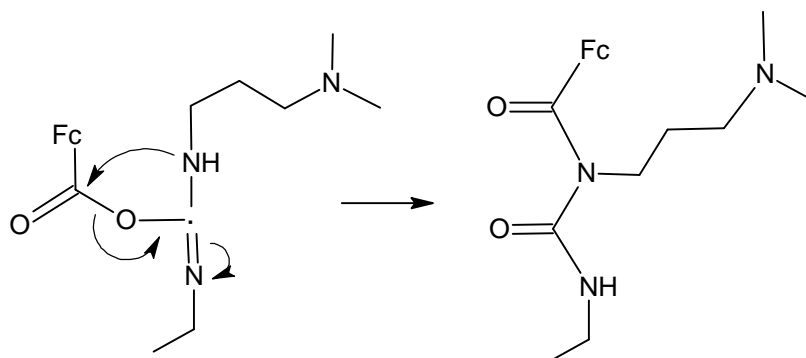


**Scheme 2.16.** Esquema de la molécula HEPES en su forma de sal sódica.

In the present Section, APAN<sub>1-1</sub> is used as the nucleophilic agent. Reaction proceeds at 0 °C under stirring in a thermostatic bath, using a dispersion of the polymer in 0.15 M HEPES with pH adjusted to 7.4. This pH value slightly departs from the optimal conditions for DEC stability, but it seeks to stay in the region where the base form of primary amines is dominant, at the expense of some carbodiimide hydrolysis. That is why some DEC excess in relation to FcCOOH is provided. Molar ratios used in the reaction are as follows:

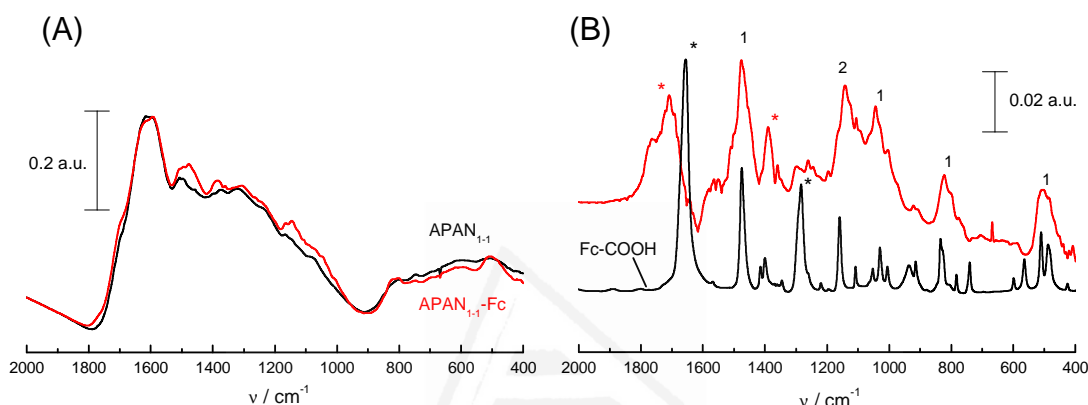


Reaction begins in the moment that solid carbodiimide (powder) is added over the refrigerated APAN<sub>1-1</sub> / FcCOOH mixture in the buffer solution. Reaction proceeds during 24 h under stirring, then the polymer is recovered by filtration. Thoroughly washing with water and acetone are necessary to purify the polymeric modified product. Acetone washing is fundamental since it allows the washing out of by-products coming from the reorganization of the O-acylisourea active intermediate that result in an inactive N-acylurea type derivative, which is water insoluble (Scheme 2.17).



**Scheme 2.17.** Reorganization mechanism for the transformation of the O-acylisourea to give the N-acylurea by-product.

The APAN-Fc polymer is finally dried under dynamic vacuum for 12 h at 40 °C and obtained in the base form, due to the long term equilibration with the pH 7.4 buffer. In this case the polymer is not protonated again, since peptide bond is labile to some extent under strong acidic and alkaline conditions. As synthesized (deprotonated) APAN-Fc is characterized by transmission FTIR spectroscopy. Its spectrum is in general terms the expected one for an APAN base polymer (Figure 2.15.A). The subtracted spectrum using the one for deprotonated APAN<sub>1-1</sub> as a baseline reveals several new bands (Figure 2.15.B).



**Figure 2.15.** (A) FTIR transmission spectra plotted in the absorbance scale for APAN<sub>1-1</sub>-Fc ( — ) and APAN<sub>1-1</sub> ( — ); (B) Spectrum resulting of the subtraction of the previous ones ( — ) compared with the transmission spectrum of FcCOOH ( — ). Key to symbols: (\*) -COOH group bands, (•) -CO-NH- peptide bond bands, (¹) cyclopentadiene bands, (²) C-H i.p. bending, related to the polymer doping state.

Among the new bands it is easy to recognize the C-C stretching from the cyclopentadiene ring of Fc, which is exactly coincident in position with the one of the free FcCOOH complex (1478 cm<sup>-1</sup>). However, bands coming from the carboxylic acid group, -COOH, such as 1658 (C=O) and 1285 cm<sup>-1</sup> (C-O) are no longer observed. Instead two new bands at 1711 and 1391 cm<sup>-1</sup> which can be assigned to typical stretching amide modes I (C=O) and III (C-N)<sup>27</sup>. The bending mode II (-NH-) may be obscured by the loss of some primary amino groups, -NH<sub>2</sub> bending modes, in the same spectroscopic region, as a result of APAN derivatization. The given assignments confirm the success in the immobilization of Fc to the polymer through the formation of a peptide bond.

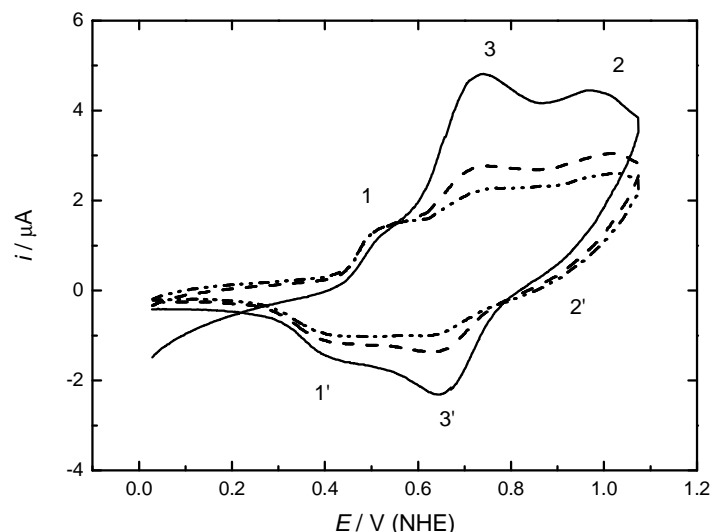
Bands at lower frequencies such as 1045, 824 and 507 cm<sup>-1</sup> can also be assigned to the cyclopentadiene rings<sup>27</sup>: the first two being ascribed to C-H bending in and out of the plane, respectively, and the last one to the ring deformation. Band at 1144 cm<sup>-1</sup> has a

rather troublesome assignment. It is tentatively assigned here to the C-H bending mode that appears in PANI doped structures, the reason for this slight rise in the doping level of APAN-Fc remains unclear.

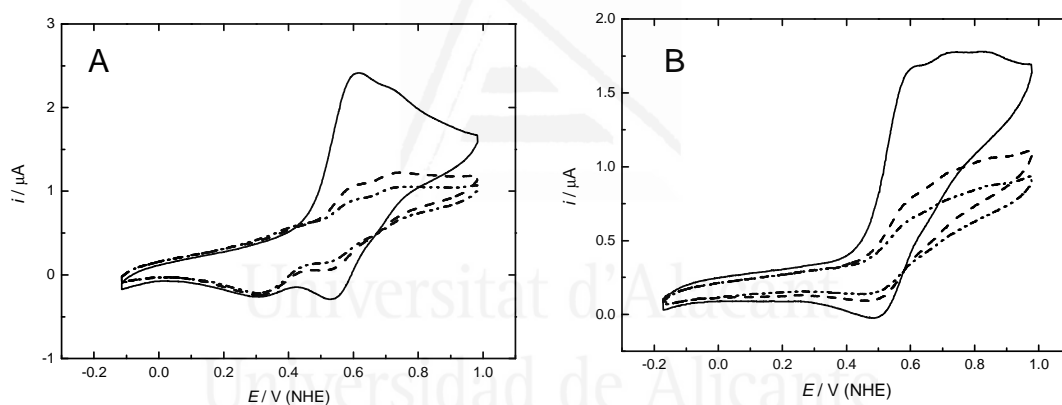
### *3.2.3. Voltammetric characterization of the APAN-Fc polymer*

An electrochemical study of the covalently Fc modified polymer, APAN-Fc, is finally undertaken. For this purpose the drop casting method to prepare GC coated electrodes is used again, with a APAN-Fc dispersed in water. Cyclic voltammetry in 1 M HCl, already reveals a new redox couple labelled as 3/3', which could be ascribed to the oxidation of Fc and its reduction counterpart (Figure 2.16). The oxidation peak comes at 0.73 V, while the reduction one is located at 0.65 V. Both peaks are dominant in the first scan but afterwards they decrease in a very drastic way, as can be seen for the 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> cycles (Figure 2.16). The 1/1' and 2/2' redox process typical of PANI-like polymers are also observed. The position of the Fc redox couple is much higher than the one observed for parent Fc at neutral pH on a SPAN coated electrode (Figure 2.2), 0.38 V A-peak/0.50 V B-peak. The higher positive potential for oxidation must be partly due to the electron withdrawing effect of the carboxamide moiety that links it to the polymer. The presence of the 3/3' redox couple is also observed for freshly prepared APAN-Fc coated electrodes characterized at higher pH values, such as 5 and 7 (Figure 2.17). The same instability of the Fc assigned redox process is observed in each case, with the only difference of a shift in the peak position to less positive potentials (0.61/0.53 V), the reason of which remains unclear.

It is already clear that for all the experimental conditions assayed the attached mediator suffers of a rapid electrochemical "fading", which may be related either to peptide bond lability or to electrical insulation. The first explanation could suit to the observed behaviour at acidic pH (1 M HCl) where hydrolysis of the peptide bond is likely, however, it fails to explain the behaviour at higher pH values where peptide bond is assumed to be stable. On the other hand, the electrical insulation is an expected phenomenon associated to the dedoping of PANI-like polymers, which occurs beyond pH 4. Therefore, this could be the explanation for the electrochemical fading observed at pH 5 and 7.



**Figure 2.16.** Cyclic voltammograms recorded at 10 mV/s in 1 M HCl solution for APAN-Fc coated GC: 1<sup>st</sup> (——), 2<sup>nd</sup> (---) and 3<sup>rd</sup> cycles (----).



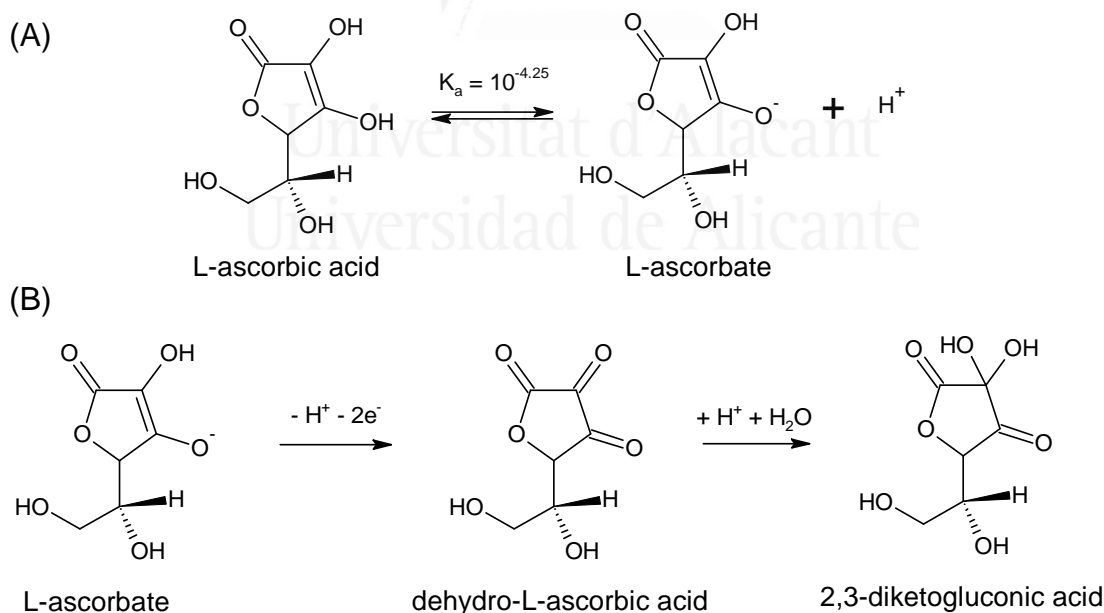
**Figure 2.17.** Cyclic voltammograms recorded at 10 mV/s in (A) pH 5 y (B) pH 7 buffered solutions for APAN-Fc coated GC: 1<sup>st</sup> (——), 2<sup>nd</sup> (---) and 3<sup>rd</sup> cycles (----).

We can conclude that for a successful transfer of the covalent PANI-Fc derivative to electrochemical sensors, both polymer conductivity and bond stability must be guaranteed in the working conditions. As for the particular case of biosensing, peptide bond seems a reliable binding strategy, however, PANI is not useful due to dedoping beyond pH 4. Once the success of the post-modification protocol as presented in Scheme 2.10 has been ascertained, the next challenge consists in either repeating it for an SPAN precursor or developing a method to provide self-doping (e.g. covalent sulfonate anions) to APAN-Fc without damaging the peptide bond.

#### 4. CATALYTIC OXIDATION OF ASCORBATE ANION ON ELECTRODES COVERED WITH ELECTROCHEMICALLY GENERATED SPAN (PANI-co-ABSA<sub>1</sub>): A KINETIC STUDY.

##### 4.1. Introduction to previous literature

There is a bunch of electrochemical reactions that can be catalyzed by conducting polymers themselves. Translated to sensor language this means that the polymer matrix can act both as the recognition element and transducer. In the case of PANI one of the most relevant reactions that have been reported to be mediated by the polymer is the electro-oxidation of ascorbic acid -vitamin C- (Scheme 2.18)<sup>32</sup>. This substance is a common antioxidant to most organisms and its level in physiological fluids can be an indicator of several diseases. It is known that high levels in plant tissues denotes oxidative stress<sup>33</sup>, while in the case of humans low levels of ascorbate anion (Scheme 2.18) has been reported in patients with stroke<sup>34</sup>. Potential biomedical applications encourage the development of sensing devices based on ascorbic acid recognition.



**Scheme 2.18.** (A) Acid dissociation equilibrium of naturally occurring L-ascorbic acid; (B) Proposed redox reaction for the L-ascorbate oxidation at low acidic to neutral pH, followed by rapid hydrolysis.

The study of the reaction kinetics is always an interesting approach to improve the understanding of the system and find out the key parameters to the design of a sensing

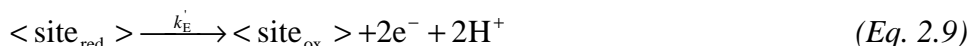
device. The electrocatalytic oxidation of ascorbate on polyaniline at neutral pH was thoroughly analyzed from a kinetic point of view using a rotating disc electrode (RDE) by Bartlett et al.<sup>35</sup>. In their work these authors observed that the reaction only takes place at the outer interface of the polymer layer with the electrolyte. With few assumptions, the main one being that the reaction is Michaelis-Menten in type, a solid reaction model was developed yielding a rigorous equation for the current of the amperometric sensor as a function of the analyte concentration, given accurate predictions of calibration curves with just two adjustable parameters. These parameters, termed effective reaction constants, basically depend on the nature of the system - surface concentration of active sites, extent of formation of the adsorbed intermediate, polymer electron transfer ability, among others-, the diffusion conditions set with RDE (rotating speed) and the applied potential.

Bartlett et al. used a poly-anion as the dopant for PANI, such as poly-vinylsulfonate (PVS). The entrapment of this polymer within a PANI layer efficiently provides self-doping -conductivity at neutral pH- through the formation of a Gibbs-Donnan potential between the polymer layer and the electrolyte as described in Chapter I (Section 1.3.2.) Despite the success of their approach, this kind of hybrid polymeric matrixes suffers of poly-anion bleaching during long term use, as well as when sufficiently high or low potentials are chosen. The purpose of the work presented here is to perform the kinetic study on electrochemically synthesized films of PANI-co-2ABSA<sub>1</sub>, where the Donnan effect is more durable due to the covalent binding of the self-dopant.

#### 4.2. Michaelis-Menten based kinetic model

The kinetic model was originally described in detail by Lyons et al.<sup>36</sup>, and adapted to the case of ascorbic acid oxidation on PANI modified electrodes by Bartlett and Wallace in their above mentioned work<sup>35</sup>. This model basically describes the chemical reaction as Michaelis-Menten in type, which means that the reaction evolves through the formation of a reaction complex/adduct between the analyte and the reaction site, specifying that it just takes place at the surface of the polymer layer. It also considers the regeneration of the active site as a possible rate limiting step and includes concentration polarization -diffusion of the analyte through the Nernst layer- to complete a rigorous analysis. The last relevant assumption is that the product of the

reaction desorbs rapidly and does not block the reaction sites. According to this model, a set of four consecutive steps (Equations 2.6 to 2.9) describes the complete reaction:



here  $AH^-$  stands for the ascorbate monoanion, which is the actual form of ascorbic acid at pH 7 ( $pK_a = 4.25$ ), while  $<AH^->$  stands for the ascorbate molecule adsorbed at a reaction site on the polymer and P for the oxidation product,  $<\text{site}_{\text{ox}}>$  and  $<\text{site}_{\text{red}}>$  denote oxidised (active) and reduced (inactive) reaction sites on the polymer and the subscripts *bulk* and *0* describe the molecule location and refer to the bulk and polymer surface respectively;  $k'_D$  is the mass transfer rate constant (cm/s),  $K_M$  is the Michaelis constant for the dissociation of the reaction complex (mol/cm<sup>3</sup>),  $k_{\text{cat}}$  is the catalytic rate constant for the electron transfer after the adduct formation (s<sup>-1</sup>) and  $k'_E$  is the rate constant of the electrochemical regeneration of the reaction sites (s<sup>-1</sup>).

The mathematical development of the model as presented in Bartlett's work leads to a general equation (Equation 2.10) that displays the dependence of the experimental variables, the current,  $i$  (A), and the concentration of the ascorbate monoanion,  $[AH^-]_{\text{bulk}}$  (mol/cm<sup>3</sup>), as a function of the experimental parameters and the kinetic constants:

$$i = nFA \left[ \frac{k'_D}{2} \left\{ (K_{ME} + [AH^-]_{\text{bulk}}) - \sqrt{(K_{ME} + [AH^-]_{\text{bulk}})^2 - \left( \frac{4K_{ME}k'_{ME}[AH^-]_{\text{bulk}}}{k'_D} \right)} \right\} \right] \quad (\text{Eq. 2.10})$$

where  $n$  is the number of electrons involved in the catalysed reaction,  $F$  is the Faraday constant and  $A$  is the geometric area of the electrode (cm<sup>2</sup>), and the kinetic constants,  $K_{ME}$  (mol/cm<sup>3</sup>) and  $k'_{ME}$  (cm/s<sup>1</sup>), are in fact efficient constants obtained from a suitable combination of those previously introduced in Equations 2.6 to 2.9. Further details about the deduction of this equation can be found in the Appendix.



For an easier comprehension, this equation can be rationalised into four limiting cases; in the following  $\Gamma_{\text{site}}$  (mol/cm<sup>2</sup>) will be used to express the surface concentration of active sites. For low analyte concentrations ( $[\text{AH}^-]_{\text{bulk}} \ll K_{\text{ME}}$ ), either the rate of mass transport to the electrode or the kinetics of the chemical reaction can be rate limiting. Therefore, the reaction in both cases is first order for the analyte concentration, while in the second case it also displays a first order dependence for the concentration of reaction sites:

$$\text{Case I: } k'_{\text{D}} \ll k_{\text{cat}} \Gamma_{\text{site}} / K_{\text{M}} \quad i_{\text{I}} = nFAk'_{\text{D}}[\text{AH}^-]_{\text{bulk}} \quad (\text{Eq. 2.11})$$

$$\text{Case II: } k'_{\text{D}} \gg k_{\text{cat}} \Gamma_{\text{site}} / K_{\text{M}} \quad i_{\text{II}} = \frac{nFAk_{\text{cat}} \Gamma_{\text{site}}}{K_{\text{M}}}[\text{AH}^-]_{\text{bulk}} \quad (\text{Eq. 2.12})$$

The current becomes independent of the analyte concentration when this is larger than  $K_{\text{ME}}$  ( $[\text{AH}^-]_{\text{bulk}} \gg K_{\text{ME}}$ ). Then two new cases arise, depending on whether the regeneration of the active sites or the reaction itself (regarded as the oxidation of ascorbate after the binding step) is the rate limiting step:

$$\text{Case III: } k'_{\text{E}} \ll k_{\text{cat}} \quad i_{\text{III}} = nFAk'_{\text{E}} \Gamma_{\text{site}} \quad (\text{Eq. 2.13})$$

$$\text{Case IV: } k'_{\text{E}} \gg k_{\text{cat}} \quad i_{\text{IV}} = nFAk_{\text{cat}} \Gamma_{\text{site}} \quad (\text{Eq. 2.14})$$

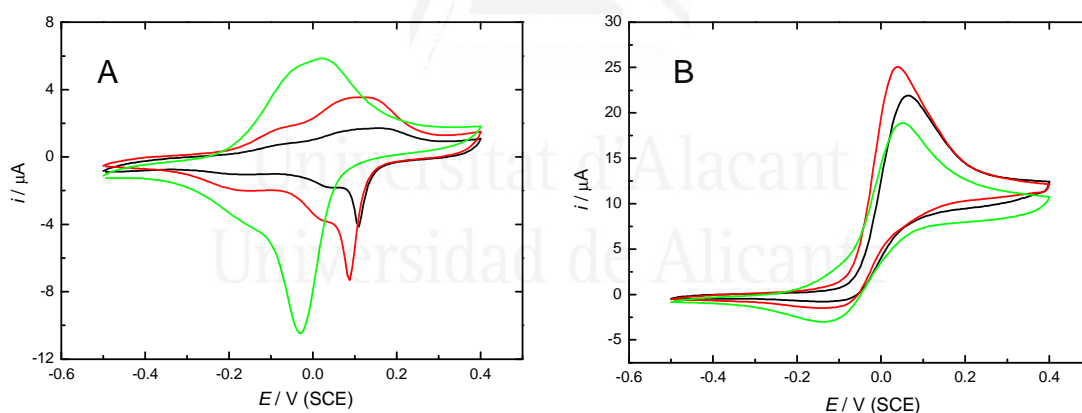
In their approach, Bartlett et al. suggest that the fitting of the experimental data using a commercial non-linear least mean squares adjusting program can be performed with only two adjustable parameters  $-k'_{\text{ME}}$  and  $K_{\text{ME}}$ . This is feasible thanks to the use of RDE which fixes the value of the third kinetic constant,  $k'_{\text{D}}$  that can be estimated through the use of the Equation 2.15:

$$k'_{\text{D}} = 1.56D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (\text{Eq. 2.15})$$

here  $\nu$  is the kinematic viscosity ( $1.1 \times 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/s) and  $\omega$  the rotation speed (9 Hz) and the diffusion coefficient for ascorbate,  $D$ , can be taken from the literature or estimated in the working conditions through a Levich analysis with the RDE<sup>14</sup> using the limiting current at a set of rotating speeds.

#### 4.3. Validation of the model for PANI-co-ABSA<sub>1</sub>

The first goal of the present study is to assess the applicability of the model to our system at neutral pH. In a first experiment the voltammetry in conditions of assisted mass transport (RDE at 9 Hz) is registered at 50 mV/s, in 5 mM ascorbate, for layers of PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> with increasing thickness grown on a glassy carbon RDE. The voltammograms in the buffer solution free from ascorbate are shown in Figure 2.18.A. Potentials in this figure and through all of this Section will be referred to a Saturated Calomel Electrode (SCE), with a potential in the NHE scale of +0.24 V; 0.1 M phosphate buffer solutions (PBS) are used as a neutral pH electrolyte. The study reveals that up to a certain thickness, catalytic oxidation limiting currents are constant with a sudden decrease for layers obtained after 40 cycles (Figure 2.18.B). The hypothesis that ascorbate reaction only takes place in the outer layer of the polymer is basically right, while the final decrease observed in this sequence must be related to electron transfer constraints arising for thicker layers. For the following experiments ca. 27 polymerization cycles will be used for the preparation of the polymer films.



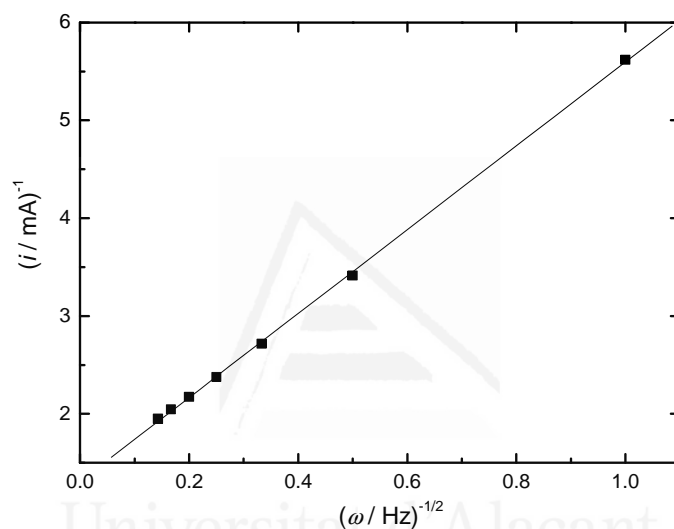
**Figure 2.18.** Cyclic voltammograms stabilized at 5 mV/s in PBS pH 7, using RDE at 9 Hz in (A) analyte free solutions and (B) 5 mM ascorbate, for PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> films obtained after growing the copolymer for 17 ( — ), 27 ( — ) and 40 cycles ( — ).

The Levich plot is useful to obtain the diffusion coefficient for ascorbate in the working conditions<sup>14</sup>. The study is performed at 0.2 V (SCE) for a 5 mM ascorbate solution, which lies in the region of the catalytic current plateau. In our case, the Levich plot does not display a linear dependence indicating that the reaction rate is not purely controlled by diffusion. A Koutecky-Levich plot is thus more appropriate<sup>14</sup> (Figure 2.19). According to the related equation (Equation 2.16),  $D$  can be estimated from the slope

assuming that the number of electrons involved in the one step oxidation of ascorbate is equal to 2:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{1.56nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_{\text{bulk}}} \quad (\text{Eq. 2.16})$$

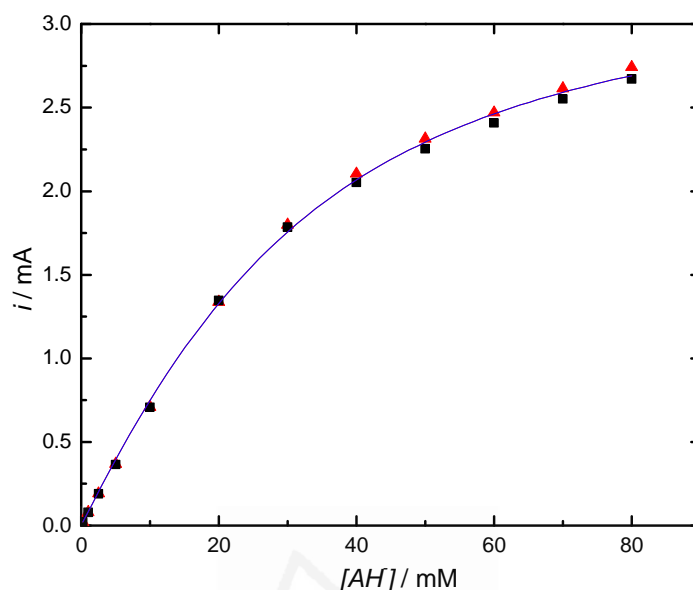
The  $D$  value obtained is  $7.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ , reasonably close to the one given in the literature ( $6.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ )<sup>37</sup>, which at the same time validates the chosen  $n$  value. The  $k'_D$  estimated (Eq. 2.15) using our experimental value is  $3.7 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$ .



**Figure 2.19.** Koutecky-Levich plot built for limiting catalytic currents obtained at 0.2 V polarization using a PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> modified RDE, with rotating speeds 1, 4, 9, 16, 25, 36 and 49 Hz in 5 mM ascorbate, 0.1 M PBS (pH 7).

In order to definitely validate the model, a calibration curve must be built and adjusted to Equation 2.10. This is done for ascorbate concentrations ranging from 0.25 up to 80 mM in phosphate buffer solution (PBS) with pH 7. The RDE potential is again stepped to 0.2 V, the rotating speed is set at 9 Hz while the concentration of the analyte in the solution is adjusted through the step-wise addition of aliquots from a 0.45 M stock solution. The current is measured using a digitally addressed potentiostat and recorder by means of a chronoamperometric program. Two sets of experimental data are obtained for two different freshly prepared PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> films in separated assays, finding close agreement between them (Figure 2.20). Both calibration curves can be smoothly fitted by Equation 2.10 in the whole concentration range with an  $R = 0.9996$ ,

which allows to ascertain that our system is well described by the model. The fitting process is optimized for the following values of the adjustable parameters:  $K_{ME} = (4.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ ;  $k'_{ME} = (2.21 \pm 0.03) \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$ .



**Figure 2.20.** Calibration curves obtained at 0.2 V for two PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> films prepared under identical conditions. Solid blue line represents the best fitting of the Equation 2.10 for the two rows of experimental data after an iterating process of adjustment.

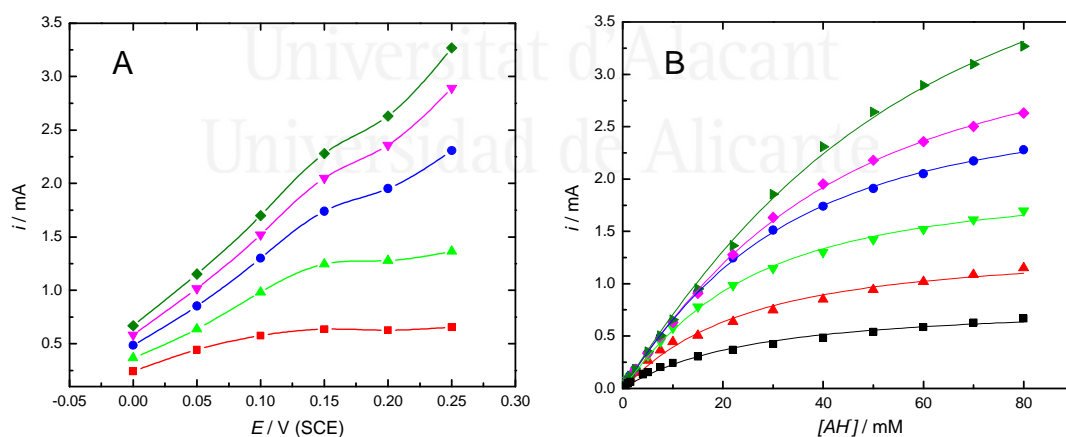
The calibration curves show that a range of linear dependence exists below 10 mM (Figure 2.20). Beyond 22 mM a clear trend to saturation is observed, suggesting that the system is going through the boundary from the case I/II to the case III/IV region as the ascorbate concentration is increased.

#### 4.4. Potential dependence of kinetic parameters

Interest turns now to the influence of the oxidation potential in the kinetic parameters, these include kinetic constants as well as the surface concentration of active sites. As a general rule, it will be assumed that both  $K_M$  and  $k_{cat}$  are essentially potential independent, since they basically depend on the nature of the active site and the analyte, which is reasonably unaffected by the polarization potential applied to the electrode. The chronoamperometric experiment using RDE was thus repeated for the same concentration range using different sampling potentials and freshly prepared PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> film in each case. Figure 2.21.A shows a plot of the limiting current obtained

at 9 Hz for a range of potentials at selected concentrations of ascorbate and already reveals some useful information.

At  $[AH]_{\text{bulk}}$  lower than 22 mM, the limiting current becomes potential independent beyond 0.15 V, suggesting that the number of reaction sites in the polymer, whose identity will be discussed later, reaches a maximum after this potential. This is consistent with a case II situation. However, at higher concentrations the potential dependence expands to the whole range studied, suggesting the influence of a second potential dependent parameter, that can be identified as  $k'_E$ . Therefore, this study reveals that the boundary between case II and case III is achieved as the concentration of ascorbic acid increases. It can be, thus, concluded that the regeneration of active sites occurs at a lower rate than the electron transfer from the ascorbate to the site in the reaction complex ( $k'_E \ll k_{\text{cat}}$ ). This situation is just opposite to the one observed by Bartlett et al. for the PANI-PVS composite<sup>35</sup>, where  $k_{\text{cat}}$  was the rate limiting constant at saturated kinetics, and altogether suggests that the PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> as a catalyst has the drawback of low electron transfer due to poor conductivity. Possible reasons for this behaviour will be addressed later.



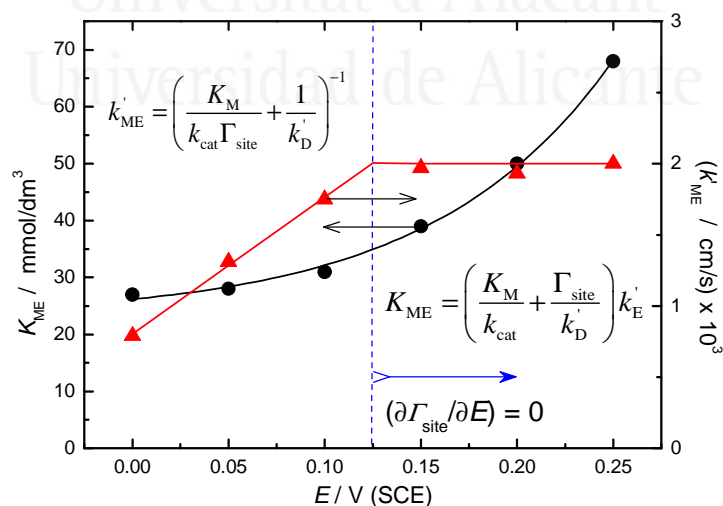
**Figure 2.21.** (A) Plot of the limiting currents obtained with the RDE modified with PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> at 9 Hz at different potentials for selected ascorbate concentrations: 10 (■), 22 (▲), 40 (●), 60 (▼) and 80 mM (◆). (B) Calibration curves obtained for the above conditions and potentials: 0.0 (■), 0.05 (▲), 0.10 (▼), 0.15 (●), 0.20 (◆) and 0.25 V (▶), solid lines in B represent the best fitting using Equation 2.10.

The calibration curves can again be accurately fitted by the model as shown in Figure 2.21.B, yielding a set of  $K_{\text{ME}}$  and  $k'_{\text{ME}}$  values summarized in Table 2.4. Closer

examination of these values as presented in Figure 2.22 reveals a different potential dependence for each one. In the case of  $k'_{ME}$  values clearly become potential independent beyond 0.125 V. This can be interpreted as the exact potential at which the population of reaction sites reaches a maximum. Potential dependence for  $k'_{ME}$  comes directly through the  $\Gamma_{site}$  parameter. In the case of  $K_{ME}$  the potential dependence is more complex since there are two parameters which can vary with the applied potential:  $\Gamma_{site}$  and  $k'_E$ . It is clear that beyond the 0.125 V threshold, the dependence must come through the regeneration constant,  $k'_E$ , which again confirms that case II/case III boundary situation is reached.

**Table 2.4.** Efficient kinetic constants provided by the best non-linear fit of the 16 experimental points obtained for each sampled potential, as displayed in Figure 2.19.B.

| $E / V \text{ (SCE)}$ | $K_{ME} / \text{mol/cm}^3$       | $k'_{ME} / \text{cm/s}$          |
|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 0.00                  | $(2.7 \pm 0.2) \times 10^{-5}$   | $(0.79 \pm 0.04) \times 10^{-3}$ |
| 0.05                  | $(2.8 \pm 0.2) \times 10^{-5}$   | $(1.31 \pm 0.07) \times 10^{-3}$ |
| 0.10                  | $(3.1 \pm 0.1) \times 10^{-5}$   | $(1.75 \pm 0.03) \times 10^{-3}$ |
| 0.15                  | $(3.90 \pm 0.07) \times 10^{-5}$ | $(1.97 \pm 0.02) \times 10^{-3}$ |
| 0.20                  | $(5.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$   | $(1.93 \pm 0.02) \times 10^{-3}$ |
| 0.25                  | $(6.8 \pm 0.3) \times 10^{-5}$   | $(2.00 \pm 0.04) \times 10^{-3}$ |



**Figure 2.22.** Plot of the efficient kinetic constants as a function of applied potential:  $k'_{ME}$  ( $\blacktriangle$ ) and  $K_{ME}$  ( $\bullet$ ). Inset equation for  $K_{ME}$  already has been simplified from its general form (see Appendix)

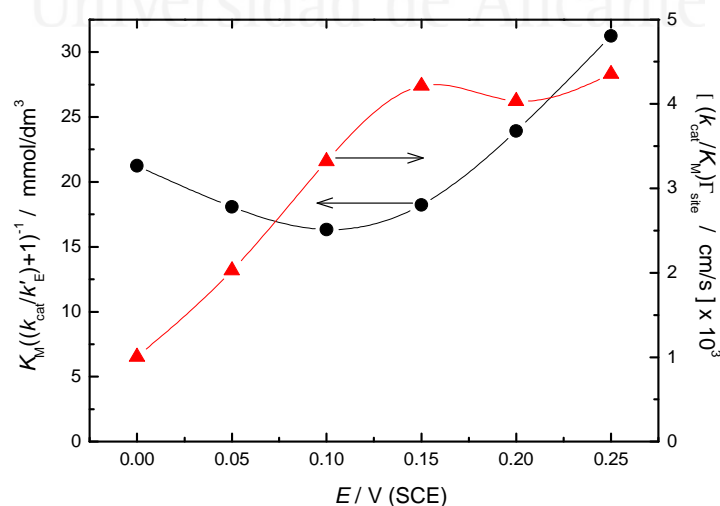
$$K_{ME} = \left( \frac{K_M}{k_{cat}} + \frac{\Gamma_{site}}{k'_D} \right) \left( \frac{1}{k'_E} + \frac{1}{k_{cat}} \right)^{-1} \text{ on the assumption that } k'_E \ll k_{cat}.$$

In order to obtain a fairly clearer view of how each of the potential dependent parameters,  $\Gamma_{\text{site}}$  and  $k'_{\text{E}}$ , evolve within the potential range studied some suitable combinations of the efficient kinetic constants may be explored. The following relations (Equations 2.17, 2.18) are chosen since they give well separated dependence of each of the potential dependent parameters, as can be seen in the right hand terms:

$$\left( \frac{1}{k'_{\text{ME}}} - \frac{1}{k'_{\text{D}}} \right)^{-1} = \frac{k_{\text{cat}}}{K_{\text{M}}} \Gamma_{\text{site}} \quad (\text{Eq. 2.17})$$

$$K_{\text{ME}} k'_{\text{ME}} \left( \frac{1}{k'_{\text{ME}}} - \frac{1}{k'_{\text{D}}} \right) = K_{\text{M}} \left( \frac{k_{\text{cat}}}{k'_{\text{E}}} + 1 \right)^{-1} \quad (\text{Eq. 2.18})$$

Figure 2.23 shows the evolution of both expressions with potential. The trend for the term dependent on  $\Gamma_{\text{site}}$  does not need further comment as it displays the expected increase until saturation. On the contrary, the term dependent on  $k'_{\text{E}}$  shows a less obvious behaviour. In a first region it decreases steadily from 0.0 up to 0.10 V while in a second region it raises suddenly, rapidly surpassing the initial values. The value at 0.25 V, where the polymer must be totally oxidized to the pernigraniline -insulating- form almost doubles the one at 0.10 V. A tentative explanation for this behaviour will be addressed in the final conclusions.

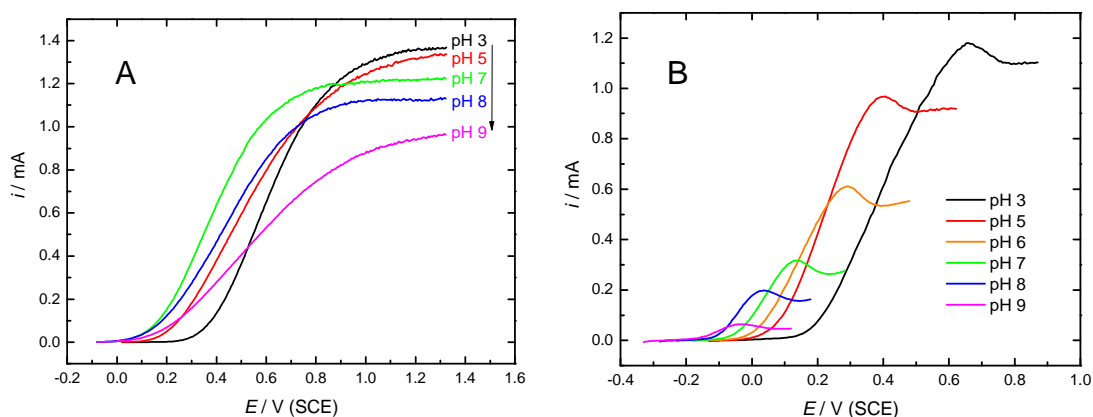


**Figure 2.23.** Kinetic parameters as obtained from the relations  $\left( \frac{1}{k'_{\text{ME}}} - \frac{1}{k'_{\text{D}}} \right)^{-1}$  (▲) and  $K_{\text{ME}} k'_{\text{ME}} \left( \frac{1}{k'_{\text{ME}}} - \frac{1}{k'_{\text{D}}} \right)$  (●) plotted against potential.

#### 4.5. pH dependence of the catalytic oxidation of ascorbic acid/ascorbate monoanion

Finally a study of the catalytic reaction as a function of pH is undertaken. Some previous studies in the literature have already paid attention to the pH dependence of the oxidation of ascorbic acid on PANI as well as on self-doped derivatives<sup>32-41</sup>, however, general conclusions can not be easily drawn from them. The aim of this section is to fill in the gaps between those previous studies, based on a combined analysis of the effect of the pH over the oxidation potential and limiting current, as provided by cyclic voltammetry with the RDE.

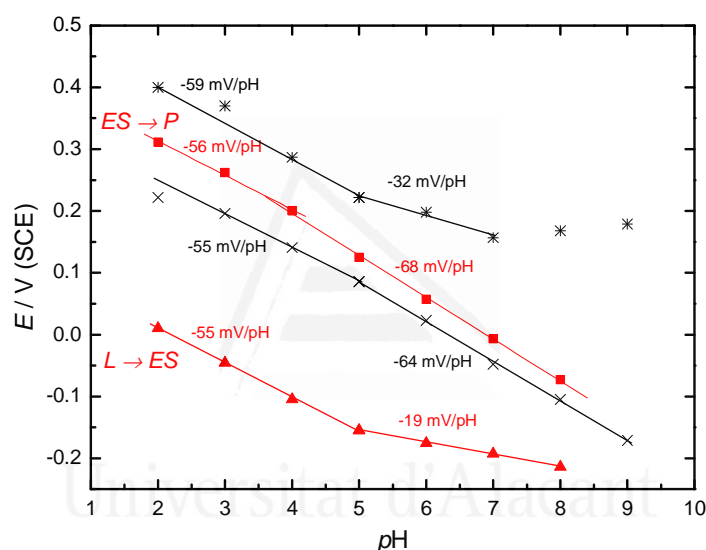
As a first step, the oxidation of ascorbic acid/ascorbate monoanion ( $\text{AH}_2/\text{AH}^-$ ) on bare GC RDE is studied in the same buffer solutions and using identical conditions, Figure 2.24.A. Although some authors have intensely studied the direct electrochemistry of this molecule on carbon electrodes<sup>42,43</sup>, its dependence with pH over a wide range is not available in the literature. As can be seen from Figure 2.24.A on bare GC the  $\text{AH}_2/\text{AH}^-$  oxidation wave shifts towards less positive potentials as the pH is increased, indicating that protons are involved in the reaction. At the same time the plateau currents decrease slightly and the wave becomes less reversible and much more drawn out at pH 8 and 9. In contrast the changes in the  $\text{AH}_2/\text{AH}^-$  oxidation wave on the PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> coated electrode with increasing pH are much more marked, with a larger accumulated shift in the onset potential and a very significant decrease in the plateau currents as the pH is increased beyond a threshold value of 4, as shown in Figure 2.24.B. In the case of PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> these pH effects are larger than those previously reported for common PANI<sup>32,39</sup>.



**Figure 2.24.** Selected oxidation waves for ascorbate obtained at 9 Hz and  $5 \text{ mV s}^{-1}$  in 5 mM analyte solution for (A) bare GC and (B) PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> RDE at different buffer solutions.



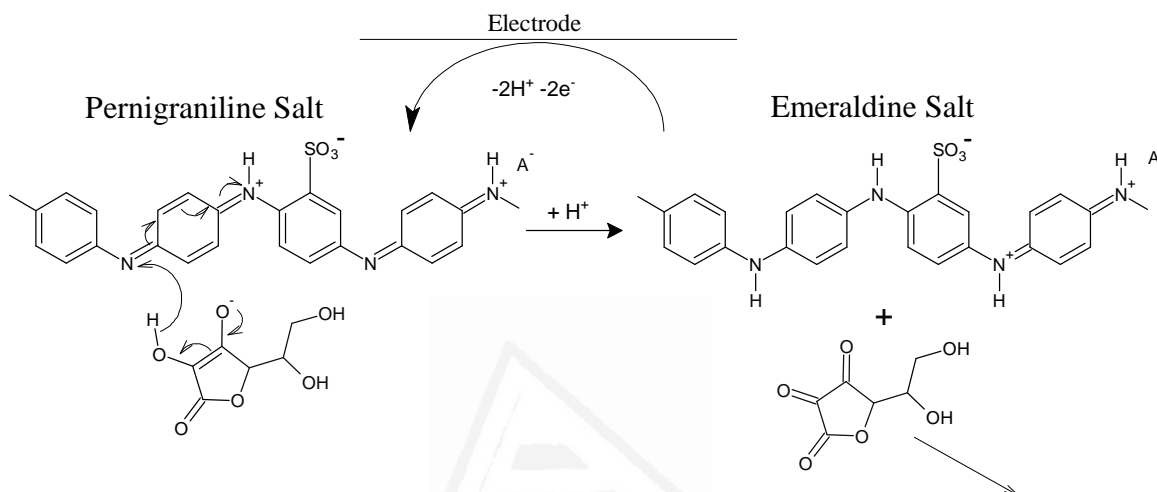
The plot of the onset potential versus pH -we choose the onset potential here to minimise the complication of kinetic effects- for the oxidation of  $\text{AH}_2/\text{AH}^\cdot$  on bare GC RDE shows an inflexion point at pH 5 (Figure 2.25), the region of the first pKa of ascorbic acid. Below pH 5 the slope is 59 mV per pH unit corresponding to a two proton-two electron reaction, above pH 5 it changes to 32 mV per pH unit consistent with a one proton-two electron mechanism. This dependence is almost coincident with the one reported for gold electrodes<sup>44</sup>, up to pH 7. In alkaline solutions ascorbate is unstable and it has been suggested that hydrolysis and cleavage of the ring precedes the electrochemical oxidation<sup>44</sup>; although further evidence for this hypothesis is still lacking, our data beyond pH 7 should be treated with caution.



**Figure 2.25.** Plot of the onset potential against the pH electrolyte for:  $\text{AH}_2/\text{AH}^\cdot$  oxidation wave at bare GC (\*) and PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> (x) using RDE at 9 Hz, and for the 1st (▲) and 2nd (■) oxidation process for PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> on buffered analyte free solutions. Solid lines represent the best fit of pH regions with constant slope.

When dealing with electrocatalyzed reactions, as is the case for the electrodes covered with PANI-co-2ABSA<sub>1</sub>, shifts in the oxidation potential for ascorbic  $\text{AH}_2/\text{AH}^\cdot$  with increasing pH must be related to the numbers of protons per electron involved in the regeneration of the reaction sites in the catalytic layer. As shown in Figure 2.25, the dependence of the onset potential for  $\text{AH}_2/\text{AH}^\cdot$  oxidation on pH at PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> covered electrodes is close to the theoretical value of -59 mV per pH unit, indicating that for each electron that is withdrawn from the film one proton is released ( $2\text{H}^+/2\text{e}^-$  mechanism). When comparing this plot with the ones for the onset potentials of the first

and the second anodic peaks of PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> voltammograms obtained in the corresponding buffer electrolytes without the analyte, a clear correspondence of the onset potentials and trends can be observed between the AH<sub>2</sub>/AH<sup>+</sup> anodic wave and the emeraldine salt oxidation to pernigraniline. According to this behaviour, quinoneimine moieties in pernigraniline segments can be identified as the active sites for the catalytic reaction. The catalytic reaction is illustrated in the Scheme 2.19:

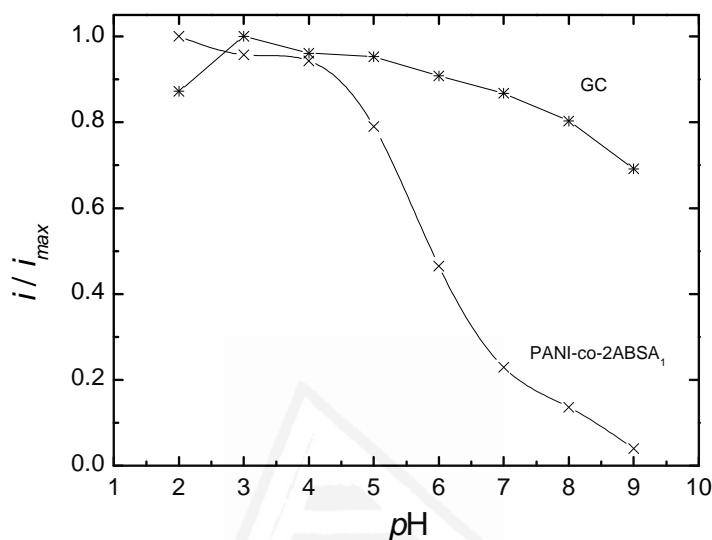


**Scheme 2.19.** Chemical reaction proposed between the ascorbate molecule and the quinoneimine moiety in the polymer backbone, coupled to the electrochemical regeneration of the active site.

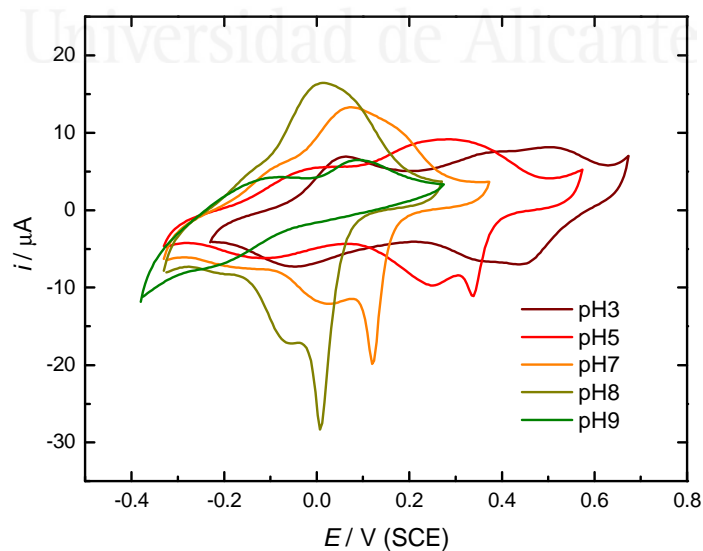
The lack of coherence between the potential dependence of the second peak and the one observed in Chapter I (Figure 1.8) is due to the fact that in the previous one the onset potential for the reduction was chosen. As already discussed in Chapter I, asymmetry between the oxidation and reduction mechanisms often exists. Translated to the present case this means that in the oxidation emeraldine salt is oxidized to pernigraniline salt (2H<sup>+</sup>/4e<sup>-</sup>), while at the point when the reduction starts, pernigraniline has already been partially/totally deprotonated. Therefore, active sites can be regarded as either protonated and deprotonated quinoneimine units in a pernigraniline segment.

A major difference in the reaction at PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> and bare GC is the dramatic decrease in current which occurs for pH values higher than 4 in the first case, Figure 2.26. A change to a mechanism involving a lower number of electrons seems unlikely and, indeed, the number of electrons, as obtained from a Koutecky-Levich analysis at potentials of the plateau region, does not change in the pH range under study, giving

values close to 2 in all cases. A reduction in the number of active sites related to partial or total dedoping of the film because of deprotonation of the emeraldine salt is another possible explanation. However, if this were the case it should be further supported by a drop in the current for the polymer redox processes which is not observed until pH 9 (Figure 2.27).



**Figure 2.26.** Plot of the normalized limiting currents ( $i/i_{max}$ ) for  $AH_2/AH^+$  oxidation as a function of pH on bare GC (\*) and PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> (x) using RDE at 9 Hz and 5 mV/s.



**Figure 2.27.** Selected voltammograms recorded at 5 mV/s for PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> in ascorbate free buffered solutions with increasing pH.

A third explanation could be related to the deprotonation of ascorbic acid in this pH region, since the ascorbate monoanion is likely to experience electrostatic repulsion when approaching the sulfonate groups in the polymer with a consequent loss of affinity for the formation of the adduct. Further support for this hypothesis can be found in the literature: a similar current dependence with pH was observed when carboxylate groups are present in the polymer<sup>38</sup>, however, this is not observed in the case of common PANI<sup>32</sup> up to pH 5.5. From the mechanistic point of view, electrostatic repulsion should result in an increase of the Michaelis constant,  $K_M$ , which in turn would be reflected in the values for the apparent constants,  $K_{ME}$  and  $k'_{ME}$ , and in a specially well defined manner in the slope of the  $(k_{cat}/K_M)\Gamma_{site}$  plot (Figure 2.23). Since these constants are to some extent potential dependent, a combined potential-pH study would be required to test this hypothesis. This experimental work has been developed as part of O. J. Rivero's Ph.D. Thesis in our research group and results have already been published<sup>45</sup>. This additional piece of work quite clearly supports the hypothesis that repulsion is the main factor for the drop in catalytic current.

#### 4.6. Conclusion

The Michaelis-Menten based kinetic model proposed by Bartlett has been satisfactorily validated for the oxidation of ascorbate monoanion on glassy carbon electrodes modified with PANI-co-ABSA<sub>1</sub> films, as the smooth fitting of calibration curves was achieved using Equation 2.10 (Figure 2.20, 2.21.B). The main difference with results obtained using the PANI-PVS composite is the slower regeneration constant,  $k'_E$ , of the active sites in the copolymer. This is evidenced by the potential dependence of the limiting current in the whole range at ascorbate concentrations corresponding to saturated kinetics (Figure 2.21.A). This behaviour must be related with a significant decrease of the conductivity of PANI-co-ABSA<sub>1</sub> in comparison with the composite, the reason probably being a higher induced torsion angle between adjacent rings, as well as a larger mean distance between chains due to the covalent binding of the sulfonate group.

The complex trend observed for the regeneration constant (Figure 2.23),  $k'_E$ , requires a detailed explanation. In the potential region from 0.0 to 0.10 V the regeneration

constant decreases as it would be expected for a conducting polymer experiencing dedoping, which is coherent with the emeraldine salt to pernigraniline oxidation taking place in this region. To explain the later increase of this constant it must be taken into account that apparently the polymer is not reaching a totally insulating state, since the corresponding kinetic parameter does not drop to zero. Assuming that dedoping is not completed and that residual conductivity persists, it is possible to explain the regeneration constant rise as an effect of the increasing overpotential applied for the oxidation reaction, since this constant grows in an exponential fashion as potential departs from the standard potential for the reaction, as indicated by Lyons et al.<sup>46</sup>. This behaviour seems to be linked to the persistence of polarons in highly anodic potentials as already noticed during the UV-Vis-NIR potentiodynamic study in Chapter I (Section 2.3.2).

The similar pH dependence of the onset potential for the catalytic reaction and the second oxidation peak of the PANI-co-ABSA<sub>1</sub> copolymer strongly suggests that quinoneimine moieties in pernigraniline segments are the active sites for the reaction of the ascorbic acid/ascorbate monoanion. The sudden drop in the catalytic current beyond pH 4 is probably caused by the deprotonation of ascorbic acid and the subsequent appearance of electrostatic repulsion between the anionic form of the analyte and the sulfonated polymer structure, thus hindering the adduct formation.

## 5. GENERAL CONCLUSIONS

- 1) Long term storage of SPAN solutions in 1 M NH<sub>4</sub>OH produces polymer aging. This phenomenon consists mainly on the formation of poly-phenazinic segments, and is operated by NH<sub>3</sub> nucleophilic substitution followed by O<sub>2</sub> reoxidation and cyclization.
- 2) GC electrodes coated with aged SPAN are highly efficient for the adsorption of the Fc complex in neutral FcPF<sub>6</sub> solutions. Both Fc and Fc<sup>+</sup> can be adsorbed on the polymer layer. While the Fc<sup>+</sup> is the more strongly adsorbed due probably to electrostatic interactions with the sulfonate anion at the polymer backbone, Fc is adsorbed in a larger extension.

- 3) Adsorbed  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  is preserved from bleaching during large rows of cyclic voltammetry by setting the anodic limit at 0.47 V, however adsorption becomes labilized beyond this threshold.
- 4) GC electrodes coated with SPAN-Fc have been shown to efficiently transfer charge to Cytochrome C in neutral solution thanks to the mediation of adsorbed  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . In the absence of adsorbed Fc, SPAN is unable to yield such a reaction.
- 5) A post-synthetic route for the incorporation of additional amino groups to the backbone of PANI-like polymers using mild conditions has been developed. In a first step the spontaneous room-temperature bromination of PANI through an aromatic electrophilic substitution with  $\text{Br}_2$  is used, in order to provide leaving groups to a fraction of  $\text{ANI}_{\text{ring}}$ , this is followed by the aromatic nucleophilic substitution with ammonia in an extremely strong alkaline media at  $-35\text{ }^\circ\text{C}$ . Single bromination of rings in PANI controls the extension of the final modification of the polymer, since the ammonia reaction proceeds quantitatively in just 1 h. The resulting polymer is named APAN.
- 6) The use of the additional amino groups as anchoring points for polymer modification has been successfully tested for two different reactions: i) aromatic nucleophilic substitution to FNBT and ii) formation of a peptide bond with  $\text{FcCOOH}$  through the carbodiimide reaction. However, quantification of the efficiency of these reactions has not been attempted.
- 7) Electrochemical characterization of APAN-Fc shows disappointing results as the mediator signal fades away rapidly. Lability of the peptide bond is adduced as the main cause in strong acidic medium, while electrical insulation due to the polymer dedoping is meant to explain the behaviour at pH values beyond 4.
- 8) Electrocatalytic oxidation of ascorbate anion on electropolymerized PANI-co-ABSA<sub>1</sub> films has been demonstrated. The kinetics of the process accurately fit the model proposed by Bartlett based on a Michaelis-Menten reaction mechanism.

9) A study of the potential dependence of kinetic parameters reveals that the PANI-co-ABSA<sub>1</sub> has the drawback of a lower regeneration rate,  $k'_E$  of the active site in comparison with PANI-PVS composite layers. This result directly points to the lower conductivity of the copolymer, probably due to the steric effects of the directly bound sulfonic group. A closer analysis at the behaviour of  $k'_E$  with potential suggests that the polymer is not totally dedoped at the higher sample potential (0.25 V SCE  $\equiv$  0.49 V NHE) deep in pernigraniline's predominance region. This observation is coherent with previous *in situ* spectroscopic results that suggests polaron stabilization at highly anodic potentials due to the presence of the sulfonate anion.

10) A study of the shift on the onset potential of the catalytic wave with pH reveals that quinoneimine moieties in pernigraniline segments are the active sites for ascorbic acid/ascorbate oxidation. The dramatic drop in the limiting current beyond pH 4 has been interpreted as a consequence of ascorbic acid deprotonation, related to the arising of electrostatic repulsive interaction between the analyte and the sulfonate anions in the polymer.

## 6. BIBLIOGRAPHY

- 
- <sup>1</sup> P.J. Kinlen, D.C. Silverman, C.R. Jeffreys, *Synth. Met.* 85 (1997) 1327.
- <sup>2</sup> a) D.M. DeLongchamp, P.T. Hammond, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1455; b) D.M. DeLongchamp, P.T. Hammond, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4799.
- <sup>3</sup> a) J. Desilvestro, W. Scheifele, O. Haas, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2727; b) F. Leroux, G. Goward, W.P. Power, L.F. Nazar, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 3886.
- <sup>4</sup> S. Karg, J.C. Scott, J.K. Salem, M. Angelopoulos, *Synth. Met.* 80 (1996) 111.
- <sup>5</sup> C.K. Martins, M.A. De Paoli, *Europ. Polym. J.* 41 (2005) 2867.
- <sup>6</sup> a) P.N. Bartlett, J.M. Cooper, *J. Electroanal. Chem.* 362 (1993) 1; b) S.A. Emr, A.M. Yacynych, *Electroanalysis* 7 (1995) 913; c) W. Schuhmann, *Mikrochim. Acta* 121(1995) 1; d) S. Cosnier, *Biosens. Bioelectron.* 14 (1999) 443; e) M. Gerard, A. Chaubey, B.D. Malhotra, *Biosens. Bioelectron.* 17 (2002) 345.
- <sup>7</sup> a) S.E. Wolowacz, B.F.Y. Yonhin, C.R. Lowe, *Anal. Chem.* 54 (1992) 1541; b) C. Bourdillon, C. Demeille, J. Gueris, J. Moiroux, J.M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 12264; c) S. Cosnier, M. Sotoycheva, A. Senillou, H. Perrot, R.P.M. Furriel, F.A. Leone, *Anal. Chem.* 71 (1999) 3692; d) M. Yasuzawa, T. Nieda, T. Hirano, A. Kunugi, *Sens. Act. B- Chem.* 66 (2000) 77.
- <sup>8</sup> G. Marr, B.W. Rockett, *J. Organomet. Chem.* 227 (1982) 373.
- <sup>9</sup> A.E.G. Cass, G. Davis, G.D. Francis, H.A.O. Hill, W.J. Aston, I.J. Higgins, E.V. Plotkin, L.D.L. Scott, A.P.F. Turner, *Anal. Chem.* 56 (1984) 667.
- <sup>10</sup> David R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics"- 76<sup>th</sup> Edition - CRC Press (1995-1996).
- <sup>11</sup> G.N. Kamau, T.M. Saccucci, G. Gounili, A.F. Nassar, J.F. Rusling, *Anal. Chem.* 66 (1994) 994.
- <sup>12</sup> A.M. Bond, E. A. McLennan, R.S. Stojakovic, F.J. Thomas, *Anal. Chem.* 59 (1987) 2853.



- 
- <sup>13</sup> R.H. Wopschall, I. Shain, *Anal. Chem.* 39 (1967) 1514.
- <sup>14</sup> A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals & Applications" John Wiley & Sons - New York, USA (1999). 2<sup>nd</sup> Ed.
- <sup>15</sup> N.C. Foulds, C.R. Lowe, *Anal. Chem.* 60 (1988) 2473.
- <sup>16</sup> A. Mulchandani, C.L. Wang, H.H. Weetall, *Anal. Chem.* 67 (1995) 94.
- <sup>17</sup> A. Malinauskas, M. Bron, R. Holze, *Synth. Met.* 92 (1998) 127.
- <sup>18</sup> a) S. Bilal, R. Holze, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 1247; b) S. Bilal, R. Holze, *J. Electroanal. Chem.* 592 (2006) 1.
- <sup>19</sup> D.L Nelson, M.M. Cox "Lehninger Principles of Bioelectrochemistry" W.H. Freeman & Co.- New York, USA (2009). 5<sup>th</sup> Ed.
- <sup>20</sup> P. Bianco, J. Haladjian, *Biochimie* 76 (1994) 605.
- <sup>21</sup> J. Prokes, J. Stejskal, I. Krivka, E. Tobolkova, *Synth. Met.* 102 (1999) 1205.
- <sup>22</sup> C. Barbero, H.J. Salavagione, D.F. Acevedo, D.E. Grumelli, F. Garay, G.A. Planes, G.M. Morales, M.C. Miras, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 3671.
- <sup>23</sup> S.K. Mondal, N. Munichandraiah, *J. Electroanal. Chem.* 595 (2006) 78.
- <sup>24</sup> K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore, "Organic Chemistry - Structure & Function" W.H. Freeman & Co.- New York, USA (2007). 5<sup>th</sup> Ed.
- <sup>25</sup> J. Stejskal, M. Trchova, J. Prokes, I. Sapurina, *Chem. Mater.* 13 (2001) 4083.
- <sup>26</sup> A.K. Tsvetnikov, A.M. Ziatdinov, T.Y. Nazarenko, Y.M. Nikolenko, *Russ. J. Inorg. Chem.* 41 (1996) 721.
- <sup>27</sup> G. Socrates, "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts" - John Wiley & Sons (2004).
- <sup>28</sup> M. Trchova, I. Sedenkova, E.N. Nonyushenko, J. Stejskal, P. Holler, G. Ciric-Marjanovic, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 9461.

- 
- <sup>29</sup> B.P. Spragg, A.D. Hutchings, *J. Chromatography* 258 (1983) 298.
- <sup>30</sup> "Aldrich Condensed/Vapor Phase Sample Library" - OMNIC 7.3, *Thermo Electron Corporation*.
- <sup>31</sup> Y. Degani, A. Heller, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2615.
- <sup>32</sup> I.G. Casella, M.R. Guascito, *Electroanalysis* 9 (1997) 1381.
- <sup>33</sup> a) C. Lamb, R.A. Dixon, *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 48 (1997) 251; b) K. Burhenne, P.L. Gregersen, *Mol. Plant Pathol.* 1 (2000) 303; c) R. Mittler, *Trends in Plant Sci.* 7 (2002) 405.
- <sup>34</sup> a) A. Cherubina, C. Ruggiero, M.C. Polidori, P. Mecocci, *Free Radical Bio. Med.* 39 (2005) 841; b) F.E. Harrison, J.M. May, *Free Radical Bio. Med.* 46 (2009) 719.
- <sup>35</sup> P.N. Bartlett, E.N.K. Wallace, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 1491.
- <sup>36</sup> M.E.G. Lyons, C.H. Lyons, A. Michas, P.N. Bartlett, *J. Electroanal. Chem.* 351 (1993) 245.
- <sup>37</sup> P. Karabinas, D. Jannakoudakis, *J. Electroanal. Chem.* 160 (1984) 159.
- <sup>38</sup> J.J. Xu, D.M. Zhou, H.Y. Chen, *Fresenius J. Anal. Chem.* 362 (1998) 234.
- <sup>39</sup> R.P. Kalakodimi, M. Nookala, *Anal. Chem.* 74 (2002) 5531.
- <sup>40</sup> I. Jureviciute, K. Brazdziuvienė, L. Bernotaite, B. Salkus, A. Malinauskas, *Sens. Act. B* 107 (2005) 716.
- <sup>41</sup> A. Ambrosini, A. Morrin, M.R. Smyth, A.J. Killard, *Anal. Chim. Acta* 609 (2008) 37.
- <sup>42</sup> M.R. Deakin, P.M. Kovach, K.J. Stutts, R.M. Wightman, *Anal. Chem.* 58 (1986) 1474.
- <sup>43</sup> I.F. Hu, T. Kuwana, *Anal. Chem.* 58 (1986) 3235.
- <sup>44</sup> M. Rueda, A. Aldaz, F. Sánchez-Burgos, *Electrochim. Acta* 73 (1978) 419.

---

<sup>45</sup> O. Rivero, C. Sanchis, F. Huerta, E. Morallón, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 **(2012)** 10271.

<sup>46</sup> M.E.G. Lyons, D.E. McCormack, P.N. Bartlett, *J. Electroanal. Chem.* 261 **(1989)** 51.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## ***Capítulo III:***



# ***Catalizadores de Pt soportados sobre PANI y SPAN***

Univeritat d'Alicant  
Universidad de Alicante



## CAPÍTULO III: Catalizadores de Pt soportados sobre PANI y SPAN

### 1. INTRODUCCIÓN

#### 1.1. Electrocatalisis con metales nobles

La electrocatalisis es una de las aplicaciones más interesantes de los materiales conductores. Este tipo de catálisis se basa en el uso de una fase activa inmovilizada sobre un electrodo. Tras dar lugar a una reacción química la fase activa es regenerada electroquímicamente mediante la aplicación de un potencial adecuado al electrodo.

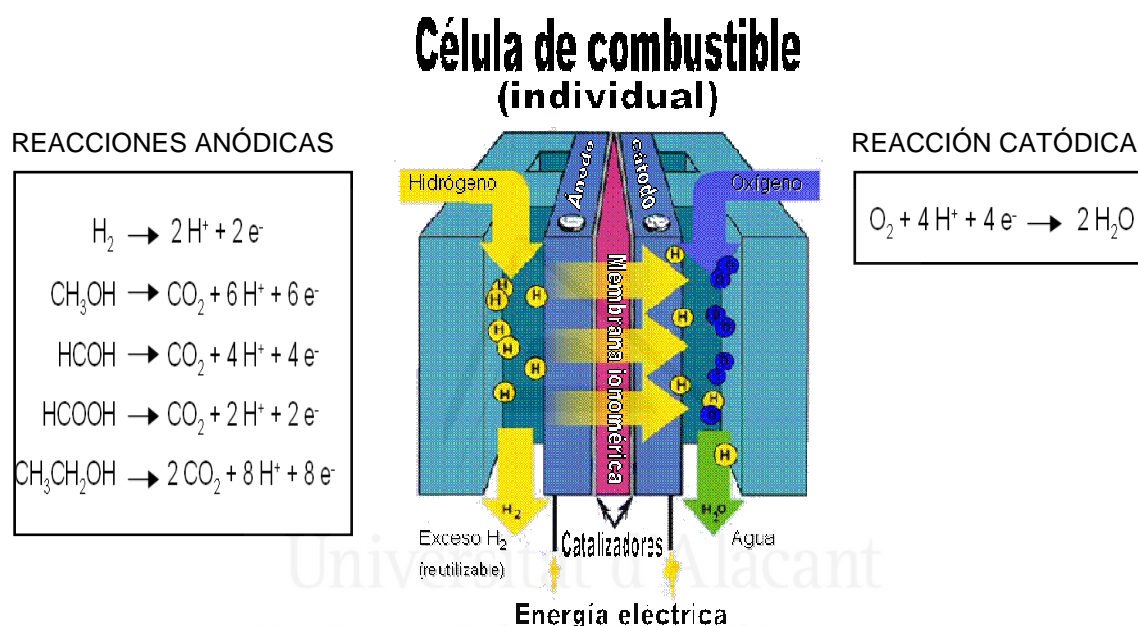
La familia de catalizadores más ampliamente empleada en conversión de moléculas orgánicas es la de los metales nobles. Un electrodo fabricado de uno de estos metales sería un buen candidato para llevar a cabo una reacción electrocatalizada. Se trata del caso más sencillo que se puede idear ya que la fase activa sería la propia superficie del electrodo. No obstante, este tipo de electrocatalisis presenta un inconveniente fundamental, la relación superficie-volumen de un electrodo macroscópico es muy baja, lo que unido a su elevado precio impide su aplicación en procesos a gran escala.

La alternativa comúnmente propuesta consiste en el uso de fases metálicas soportadas sobre materiales conductores. En este tipo de catalizadores, la fase activa recubre o decora la superficie de un material inactivo que actúa como estabilizador de las partículas metálicas y colector de corriente. Los soportes más habituales para este tipo de aplicación son materiales carbonosos tales como negros de carbón (*carbon black*, CB)<sup>1</sup>, nanofibras<sup>2</sup> y nanotubos de carbono<sup>3</sup> y, en general, cualquier material con dominios gráfiticos que posea una conductividad aceptable y elevada área superficial.

#### 1.2. Pilas de combustible de baja temperatura

La electrocatalisis es también la base de las denominadas pilas de combustible. Una pila de combustible es un dispositivo energético compuesto por múltiples células electroquímicas individuales donde se lleva a cabo una reacción de combustión. Dicha reacción se produce de forma "desacoplada" ya que la oxidación del combustible y la

reducción del comburente se llevan a cabo en semi-células separadas generalmente por una membrana de permeabilidad selectiva a iones (Esquema 3.1). El combustible se alimenta en el ánodo, donde la fase activa suele ser Pt o una aleación de Pt con otro metal menos noble, mientras que en el cátodo, cuya fase activa puede ser de naturaleza variable, se alimenta el comburente. A medida que la reacción ocurre, se genera un tránsito de corriente eléctrica en que los electrones se desplazan del ánodo hacia el cátodo, impulsados con una fuerza electromotriz que depende de los potenciales establecidos en cada semi-célula. Este flujo electrónico permite la regeneración de los sitios activos de los catalizadores y se emplea como fuente de energía.



**Esquema 3.1.** Ilustración esquemática de una célula de combustible, empleando  $\text{H}_2$  en el ánodo, con membrana ionomérica permeable a los protones. El cuadro de la izquierda incluye algunas de las reacciones anódicas posibles en función del combustible empleado. El cuadro de la derecha muestra la reacción de reducción de oxígeno que tiene lugar en el cátodo y es igual para todos los combustibles.

En la última década multitud de grupos de investigación han dedicado grandes esfuerzos a la obtención de los materiales y condiciones óptimas para el desarrollo a gran escala de estos sistemas de obtención de energía recogidos en un variado número de artículos de revisión<sup>4-8</sup>. El objetivo es sustituir algún día los motores de combustión a base de hidrocarburos, así como las baterías empleadas por numerosos dispositivos electrónicos, por pilas de combustible con una eficiencia energética superior.

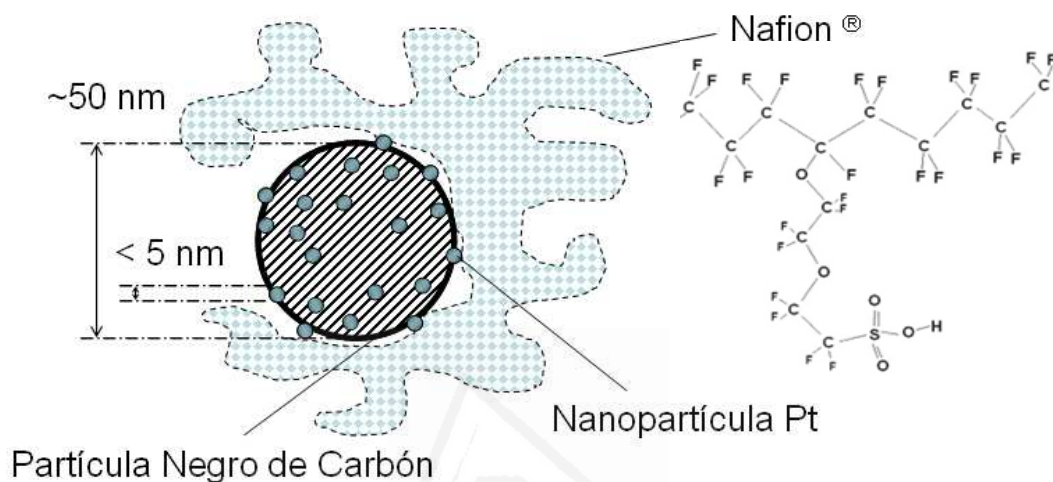
Las pilas de combustible se clasifican habitualmente en función del combustible para el que están diseñadas. Los dos prototipos más habituales son los alimentados con hidrógeno molecular ( $H_2$ , gas) y con metanol ( $CH_3OH$ ). Los nombres asignados son pila de combustible de membrana polimérica (*polymer electrolyte membrane fuel cell*, PEMFC) y pila de metanol directo (*direct methanol fuel cell*, DMFC), respectivamente. Entre los compuestos orgánicos usados como combustible existen, no obstante, múltiples alternativas al metanol como son: el ácido fórmico, el formaldehído, el etanol, el etilenglicol, el acetaldehído, entre otros, a los que denominaremos en términos generales compuestos C1 y C2 en referencia al número de átomos de carbono. El metanol es, a pesar de su elevada toxicidad, el más ampliamente estudiado ya que su oxidación completa es relativamente sencilla, lo que lleva a la formación de productos inocuos ( $CO_2$  y  $H_2O$ ).

Tanto en PEMFC como en DMFC la difusión de  $H^+$  del compartimento anódico hacia el cátodo es fundamental para garantizar el éxito de la reacción. Este papel suele llevarlo a cabo una membrana ionomérica selectiva de Nafion® (politetrafluoroetileno sulfonado) un poli-electrolito con un esqueleto perfluorado (Esquema 3.2). Otro factor a optimizar es la temperatura de trabajo. Temperaturas de trabajo elevadas ( $T > 100\text{ }^{\circ}C$ ) permiten alcanzar mayores densidades energéticas tanto en PEMFC<sup>9</sup> como en DMF<sup>10</sup>, gracias al aumento de la cinética de las reacciones. No obstante, en el campo de los pequeños dispositivos electrónicos alimentados por pilas de combustible, el objetivo es poder operar con eficiencia a bajas temperaturas ( $T < 80\text{ }^{\circ}C$ ). Esta meta es más asequible para las pilas DMFC, aunque el envenenamiento de la fase activa (Pt) con el CO originado por la conversión incompleta del metanol se acrecienta a medida que disminuye la temperatura de trabajo. Es aquí donde los polímeros conductores encuentran mayor aplicación, habida cuenta de su más o menos limitada estabilidad térmica.

Las reacciones de las pilas de combustible se producen en condiciones que conjugan múltiples factores, poniendo a prueba las bondades del catalizador. Algunos de los que más condicionan su rendimiento son: (i) la facilidad de difusión de las especies que participan en la reacción anódica hasta/desde la fase activa, (ii) resistencia a condiciones de pH y temperatura exigentes, así como (iii) buenas propiedades mecánicas para soportar los flujos de combustible y comburente, así como el burbujeo originado por la evolución de gases en la fase activa. Los soportes carbonosos habitualmente empleados



presentan fundamentalmente dos limitaciones para este tipo de reacciones: una estructura poco permeable a los gases y una baja capacidad para el transporte iónico. La segunda limitación puede ser paliada en parte mediante la adición de Nafion<sup>11,12</sup>. En este caso, el catalizador pasa a ser un sistema trifásico en el que la interpenetración del polímero con las estructuras carbonosas es limitada y el aprovechamiento de la superficie metálica no suele alcanzar el 100 %.



**Esquema 3.2.** Ilustración de un catalizador de Pt soportado sobre Negro de carbón con un recubrimiento polimérico de Nafion.

### 1.3. Introducción al trabajo de investigación del presente Capítulo

Los polímeros conductores son una alternativa a los soportes conductores tradicionales y permiten mejorar en varios aspectos las prestaciones de los materiales carbonosos<sup>13</sup>. La gran diferencia reside en la posibilidad de depositar partículas en el interior de la matriz polimérica dando lugar a verdaderos catalizadores tridimensionales. Las ventajas de un catalizador dispersado en una matriz polimérica están, no obstante, supeditadas a la óptima difusión de las especies reactivas en el seno de las estructuras poliméricas. Aquí es donde reside el principal reto para los investigadores, ya que la morfología y permeabilidad de las estructuras poliméricas debe ser modulada mediante la elección de las condiciones de síntesis y/o la introducción de funcionalidades químicas en el esqueleto polimérico. En general, se asume que el transporte iónico en los polímeros conductores es mejor que en los materiales carbonosos, no obstante, diversos estudios señalan la necesidad de introducir aniones inmovilizados en su estructura para promocionar la transferencia de protones<sup>14</sup>, que es una etapa crucial tanto en la

oxidación de  $H_2$  y  $CH_3OH$  como en la reducción de  $O_2$  para formar  $H_2O$ . En cuanto a la permeabilidad a los diferentes gases y la difusión de las especies solubles en la matriz polimérica no existen estudios específicos hasta la fecha.

Los resultados hallados en la literatura son dispares, aunque en los mejores supuestos parece que podrían llegar a competir con las prestaciones de los catalizadores basados en materiales carbonosos<sup>15</sup>. Además, diversos estudios han constatado efectos sinérgicos de los sistemas Pt/polímero conductor<sup>16-18</sup>, generalmente atribuidos a cambios en el mecanismo de reacción o en la intensidad de adsorción de determinadas especies en la superficie metálica, contribuyendo así a alargar la vida del catalizador en comparación con los de base carbonosa. La gran mayoría de los estudios con PANI se han centrado en el uso de técnicas electro-asistidas para la formación de las partículas metálicas a partir de una sal precursora sobre electrodos previamente recubiertos con la película polimérica<sup>19-25</sup>. En el presente capítulo se propone la preparación de catalizadores de Pt soportados sobre PANI empleando la reducción química del precursor metálico, una estrategia algo relegada actualmente en la literatura especializada. El motivo de nuestra elección es que este método permite alcanzar elevadas cargas de fase metálica en el catalizador con un óptimo control de la agregación de las partículas mediante el uso de un agente surfactante y/o temperaturas bajas. Además, se trata de una ruta sintética que permite un fácil escalado para la obtención de catalizadores a nivel industrial. Las condiciones concretas de síntesis quedan en función de tres factores:

- a) El tipo de agente reductor y precursor metálico.
- b) El disolvente o medio de reacción.
- c) El uso de un agente surfactante y su proporción respecto al metal.

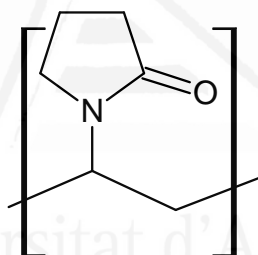
El objetivo general de este estudio es el de optimizar la preparación de catalizadores basados en PANI y SPAN empleando los mencionados métodos de químicos de preparación de partículas metálicas. La SPAN elegida para este propósito es la  $SPAN_{2,3}$ , cuyo grado de sulfonación estimado mediante análisis elemental es del 35 %. A modo de referencia se emplearán catalizadores preparados empleando un negro de carbón comercial (Vulcan XC-72R), con el fin de establecer comparaciones entre las prestaciones de los polímeros y de los soportes carbonosos habituales.

## 2. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES MEDIANTE REDUCCIÓN CON ETILENGLICOL (EG)

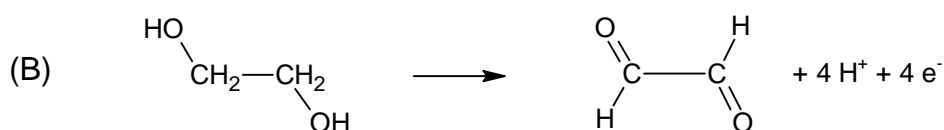
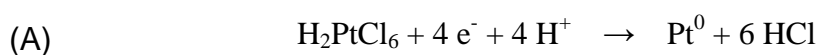
### 2.1. Catalizadores preparados a 100 °C

#### 2.1.1. Condiciones de síntesis

El primer objetivo del estudio es el de trasladar las condiciones más habituales en la literatura para la preparación de catalizadores Pt/C al uso de polímeros conductores. Uno de los métodos más ampliamente empleados es la reducción con etilenglicol (EG) en presencia de un agente surfactante como la poli(N-vinil-2-pirrolidona) (PVP, Esquema 3.3) que previene la habitual agregación de las partículas metálicas a las temperaturas de síntesis<sup>26</sup>. El precursor de Pt varía entre unos estudios y otros, siendo el más habitual el ácido hexacloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) que es una especie de Pt (IV). Las semirreacciones implicadas se describen a continuación (Esquema 3.4).



**Esquema 3.3.** Estructura de la N-vinil-2pirrolidona (N-VP), unidad de repetición de la PVP.



**Esquema 3.4.** Semirreacciones ajustadas para (A) la reducción del ácido hexacloroplatínico y (B) la oxidación del etilenglicol para dar 1,2-etanodial.

El medio de reacción es una mezcla 3:1 de EG y agua, con una concentración 2 mM  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . La reacción transcurre con un gran exceso de agente reductor, si bien es cierto que no se trata de un reductor energético por lo que precisa del calentamiento de la mezcla. A la mezcla se añade una cantidad de PVP tal que la relación mol Pt / mol N-

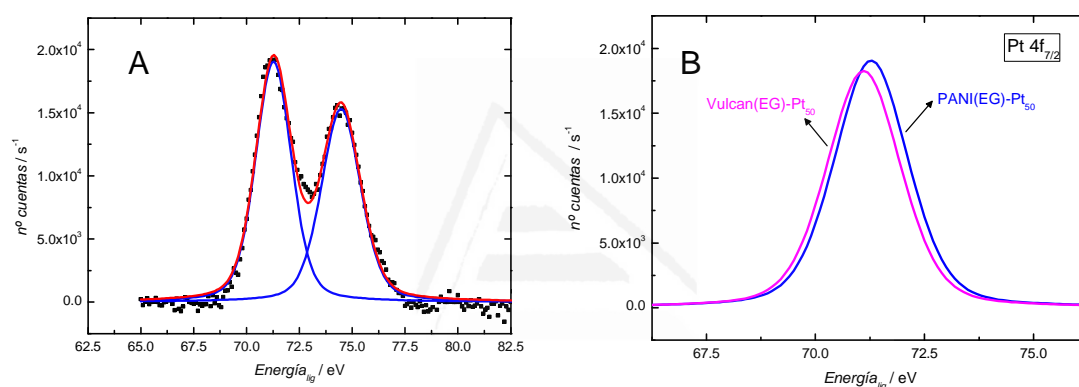
VP sea 1:0.1, siguiendo condiciones optimizadas por otros autores<sup>26</sup>. La función del agente surfactante es la de recubrir las partículas en formación para así impedir su agregación tanto en disolución como una vez depositadas sobre el soporte. La cantidad de polímero/CB en la mezcla de síntesis se ajusta en función de la carga metálica que se desea en el catalizador resultante, asumiendo que el soporte se recupera íntegramente y que la reducción del precursor e inmovilización de las partículas metálicas es prácticamente cuantitativa.

A priori, el parámetro clave para la obtención de un catalizador que preserve las buenas características del polímero conductor es la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso. En general se recurre a temperaturas del orden de 120-150 °C en condiciones de reflujo cuando se trata de soportes carbonosos<sup>1,26</sup>. La estabilidad térmica de la PANI es en teoría suficientemente elevada como para soportar estas temperaturas. Concretamente un estudio clásico de Ansari y col. valiéndose del análisis termogravimétrico (*thermogravimetric analysis*, TGA) sólo observan pérdidas de masa atribuibles a la descomposición del esqueleto polimérico superados los 250-300 °C<sup>27</sup> en atmósfera oxidante; estabilidad que aumenta hasta los 400 °C en atmósfera inerte<sup>28</sup>. No obstante, los mismos autores constatan que el efecto del tratamiento térmico en las propiedades electroquímicas del material ya es relevante a 150 °C en condiciones ambientales (presencia de O<sub>2</sub>), mostrando un deterioro de la respuesta voltamétrica de carácter irreversible<sup>27</sup>. Esto indica que el polímero puede experimentar cambios irreversibles en su comportamiento a temperaturas bastante inferiores a las de combustión. Para preservar al máximo la integridad del polímero se propone el uso de una temperatura de 100 °C durante 1 h para llevar a cabo la reducción completa del precursor metálico. El porcentaje de Pt elegido es del 50 % en peso.

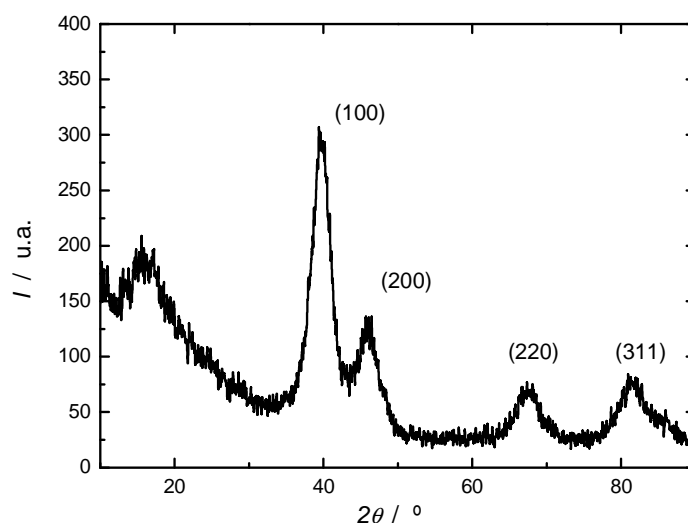
En todos los casos el catalizador se separa de la mezcla de reacción mediante centrifugado a 3000 rpm. La purificación del catalizador se realiza mediante la redispersión del mismo en agua y agitación enérgica durante 10-15 minutos, seguida de nuevo de una etapa de centrifugado. Este tratamiento se repite entre 2 y 3 veces para cada muestra de catalizador, hasta que las aguas de lavado dejan de mostrar la formación de espumas típica de la presencia de PVP. Los catalizadores así obtenidos serán denominados siguiendo el siguiente patrón: *SOPORTE(REDUCTOR)-Pt<sub>x</sub>*, donde el subíndice *x* hace referencia al porcentaje teórico de la fase metálica en el catalizador.

## 2.1.2. Caracterización de los catalizadores soportados

La presencia de Pt metálico en los distintos catalizadores se analizó mediante XPS y Difracción de Rayos-X (*X-Ray Diffraction*, XRD). Ambas técnicas indican claramente la existencia de partículas de Pt. En la técnica espectroscópica XPS, la presencia del metal se refleja en la aparición de un solo doblete cuya componente Pt 4f<sub>7/2</sub> tiene su máximo en torno a 71.2 eV (Figura 3.1.A), que corresponde indudablemente a la forma metálica. La posición del pico se desplaza ligeramente hacia energías mayores para los catalizadores de base polimérica, que parece ser consecuencia de la íntima interacción entre el sustrato y el metal. Por su parte la técnica XRD presenta las señales más características de las distintas orientaciones cristalográficas del Pt (Figura 3.2).

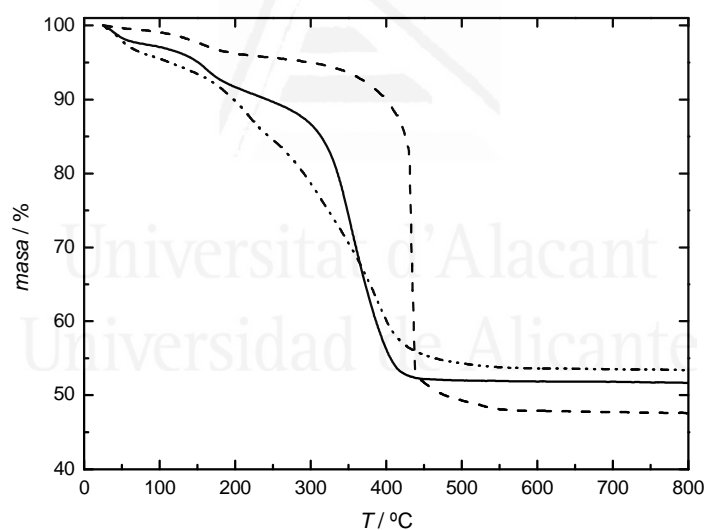


**Figura 3.1.** (A) Señal XPS del Pt 4f para el catalizador PANI(EG)-Pt<sub>50</sub>, donde las líneas ( — ) representan los picos de deconvolución. (B) Comparación de las señales Pt 4f<sub>7/2</sub> obtenidas por deconvolución para PANI(EG)-Pt<sub>50</sub> ( — ) y Vulcan(EG)-Pt<sub>50</sub> ( — ).



**Figura 3.2.** Difractograma del catalizador SPAN(EG)-Pt<sub>50</sub> tomado a 1 °/min.

El porcentaje másico de Pt obtenido mediante tratamiento de las señales XPS es una estimación poco representativa, ya que como se ha argumentado anteriormente la técnica solamente analiza los átomos situados en las capas más externas de las muestras. El TGA en atmósfera de  $O_2/He$ , en cambio, sí permite obtener una medida fiable de la cantidad de metal incorporado al catalizador (Figura 3.3). El tratamiento térmico de los catalizadores conlleva la total combustión del soporte polimérico/carbonoso para dar  $CO_2$  y  $H_2O$ , junto con óxidos de S y N, mientras que la fase metálica da lugar al óxido metálico de estequiometría más estable en las condiciones de temperatura alcanzadas. El tratamiento al que son sometidas las muestras finaliza a  $800\text{ }^{\circ}C$ , temperatura a la cual se asume que el óxido estable es el monóxido de platino ( $PtO$ ). Los resultados son en todos los casos próximos al valor teórico, por lo que es razonable asumir que tanto la reducción como la inmovilización del metal ocurren de forma cuantitativa. El hecho de que la abundancia másica del Pt estimada mediante XPS se aproxime al 80 % (Tabla 3.1) indica una acumulación de la fase metálica en la superficie del soporte.



**Figura 3.3.** Curvas de pérdida de masa durante el tratamiento TGA con una rampa de calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}C/min$  en atmósfera controlada de  $O_2/He$ , para Vulcan(EG)- $Pt_{50}$  (— · — ·), PANI(EG)- $Pt_{50}$  (—) y SPAN(EG)- $Pt_{50}$  (---).

Las señales de la red cristalina obtenidas mediante XRD permiten una primera estimación del tamaño de las partículas metálicas generadas. Esto es debido a que la amplitud de los picos de difracción está relacionada de forma inversa con las dimensiones de los dominios cristalinos, es decir, a medida que los dominios disminuyen los picos se ensanchan. Es posible obtener una estimación del tamaño de

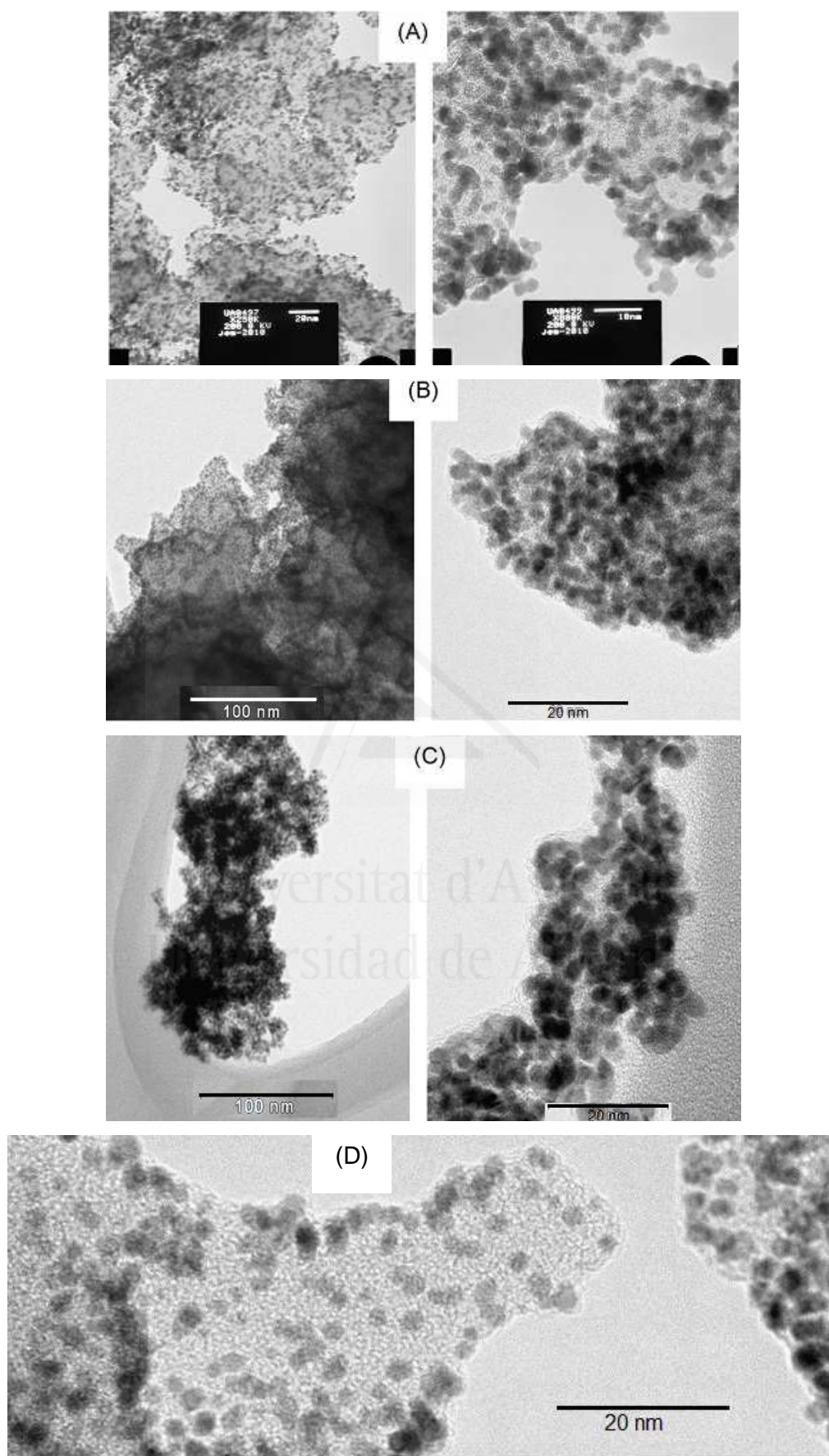
dichos dominios aplicando la Ecuación de Scherrer (Ecuación 3.1), que relaciona la anchura del pico a media altura con el tamaño de las partículas:

$$L = \frac{\lambda \cdot K}{\beta_{2\theta} \cos \theta} \quad (\text{Ec. 3.1}),$$

donde  $L$  es el tamaño de los dominios cristalinos con la orientación del pico elegido;  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación empleada (0.15406 nm);  $\beta_{2\theta}$  es un parámetro relacionado con la anchura del pico elegido, en el presente estudio se toma la anchura a mitad de altura (*Full Width at Half Maximum*, FWHM);  $\cos \theta$  es el coseno del ángulo al que aparece el pico que se analiza; por último,  $K$  es un factor de forma que depende de tres variables, (i) la forma de las partículas, (ii) el tipo de empaquetamiento de los átomos y (iii) el modo en que se estima  $\beta_{2\theta}$ . Un valor típico para partículas esféricas con simetría cúbica y estimación del ancho mediante FWHM es  $K = 0.94$ <sup>29</sup>.

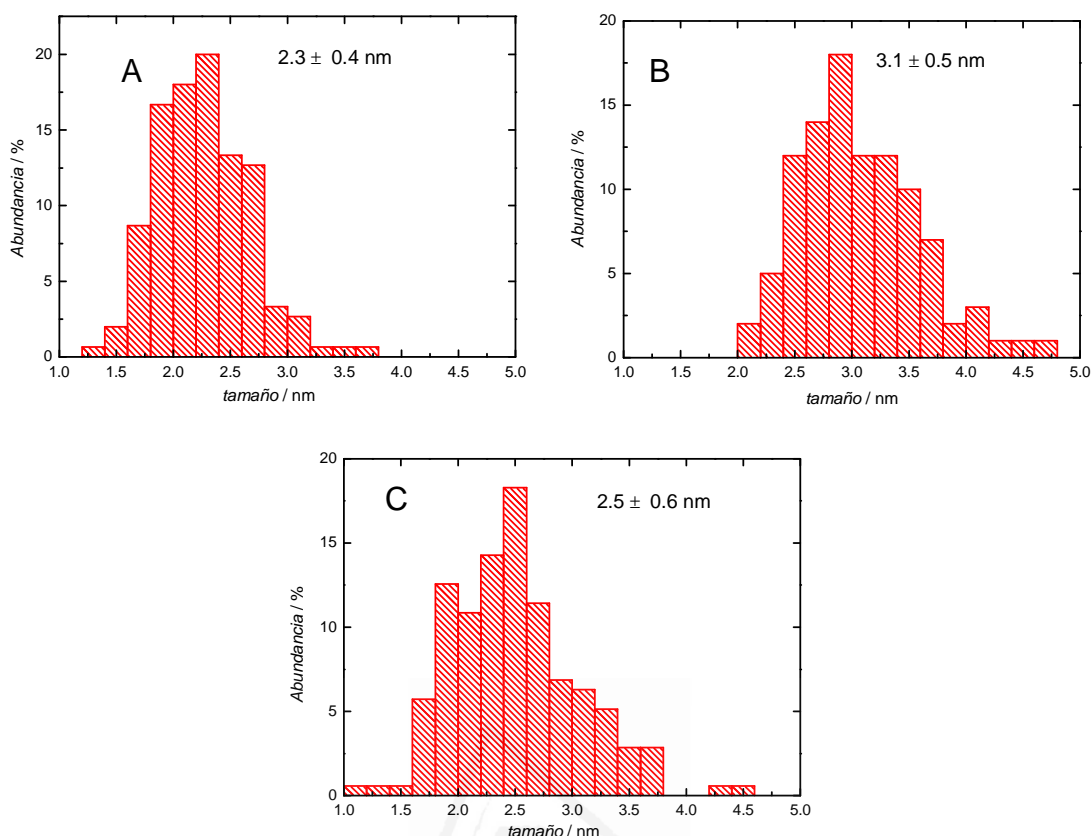
Para la determinación del tamaño de partícula mediante XRD se escoge la señal correspondiente a la orientación (100) por ser la más intensa y mejor definida en el difractograma. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.1, junto a los principales resultados obtenidos mediante XPS y TGA. Estos indican que se trata de partículas en la escala nanométrica, con un tamaño aproximado de unos 3 nm, con escasa influencia de la naturaleza del soporte. Esta estimación es en realidad un promedio de la extensión de los dominios cristalinos y no informa sobre la distribución de los tamaños.

La microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*, TEM), permite realizar una observación directa de las partículas, evaluar su tamaño y su distribución sobre el soporte, ya que al estar compuestas de un elemento más pesado aparecen en una tonalidad más oscura que la matriz polimérica (Figura 3.4). A simple vista la principal diferencia entre los distintos catalizadores reside en la distribución de las partículas sobre el soporte. Mientras en el sustrato carbonoso éstas aparecen decorando la superficie, en el caso de los polímeros conductores las partículas se encuentran principalmente en el seno de la matriz polimérica. Es posible observar como en los catalizadores de base polimérica incluso las partículas más cercanas a la superficie se encuentran habitualmente recubiertas de una delgada capa de polímero.



**Figura 3.4.** Micro-fotografías de TEM seleccionadas para: (A) Vulcan(EG)-Pt<sub>50</sub>, (B) PANI(EG)-Pt<sub>50</sub>, (C) SPAN(EG)-Pt<sub>50</sub>. (D) Detalle que muestra el polímero como un halo que envuelve las partículas de Pt.





**Figura 3.5.** Histogramas resultantes de la medición de  $N \geq 100$  partículas para (A) PANI(EG)-Pt<sub>50</sub>, (B) SPAN(EG)-Pt<sub>50</sub> y (C) Vulcan(EG)-Pt<sub>50</sub>. Cada gráfico incluye el tamaño de partícula promedio, junto con la desviación estándar ( $1.96 \sigma = 95 \%$ ).

**Tabla 3.1.** Resumen de los principales resultados obtenidos para la caracterización de los catalizadores preparados en EG a 100 °C durante 1 h.

| 100°C         | % Pt |     | $E_{\text{lig}}^{(1)}$<br>eV | tamaño (nm) |                    | $i_{\text{cat}}$ (A/gPt) |        |        |
|---------------|------|-----|------------------------------|-------------|--------------------|--------------------------|--------|--------|
|               | TGA  | XPS |                              | XRD         | TEM <sup>(2)</sup> | s.t.                     | 10 min | 60 min |
| <b>PANI</b>   | 47   | 84  | 71.3 <sup>0</sup>            | 2.8         | 2.3 ± 0.4          | 12                       | 20     | 15     |
| <b>SPAN</b>   | 48   | 72  | 71.3 <sup>0</sup>            | 3.1         | 3.1 ± 0.5          | 26                       | 43     | 34     |
| <b>Vulcan</b> | 43   | 78  | 71.1 <sup>0</sup>            | 3.1         | 2.5 ± 0.6          | -                        | 180    | -      |

<sup>(1)</sup> El superíndice que acompaña el valor de  $E_{\text{lig}}$  hace referencia al estado de oxidación del Pt, asignaciones basadas en la base de datos de la referencia [30].

<sup>(2)</sup> Los tamaños estimados mediante TEM se acompañan de la desviación estándar ( $1.96\sigma$ ).

La medición de una muestra representativa de las partículas metálicas ( $N \geq 100$ ) permite calcular el tamaño promedio y estimar la distribución de los mismos (Figura 3.5). Los resultados difieren sólo ligeramente de los obtenidos aplicando la ecuación de Scherrer para los catalizadores soportados sobre PANI y Vulcan (Tabla 3.1). La PANI ofrece el

tamaño promedio más bajo y la distribución más estrecha. Parece claro que la sulfonación del sustrato polimérico tiene un ligero efecto sobre el tamaño de las partículas, mientras que contribuye a aumentar la anchura del histograma, especialmente en el extremo superior de la distribución. En el catalizador PANI(EG)-Pt<sub>50</sub> sólo un 7 % de las partículas superan los 3.0 nm, en Vulcan(EG)-Pt<sub>50</sub> este porcentaje es algo más del doble (18 %), mientras que para el catalizador SPAN(EG)-Pt<sub>50</sub> son el 49 % las que superan dicho tamaño.

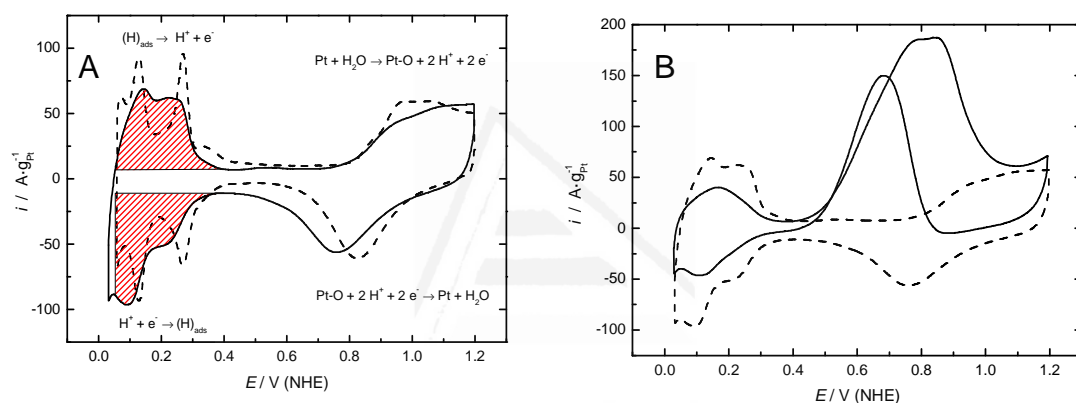
### *2.1.3. Estudio de la actividad catalítica para la electro-oxidación de metanol*

La caracterización electroquímica permite evaluar la actividad de los catalizadores para una reacción de interés. En el presente estudio se emplea la oxidación de metanol ya que además de su interés inherente como combustible en las pilas DMFC, es la reacción habitualmente usada como patrón para establecer comparaciones entre la actividad de los catalizadores preparados por distintos autores. La caracterización se realizará mediante voltametría cíclica a 50 mV/s, empleando dos células electroquímicas: en la primera de ellas se registra el voltograma del catalizador en un electrolito soporte ácido (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), mientras en la segunda se mide la eficiencia del catalizador en la oxidación de metanol (0.1 M CH<sub>3</sub>OH en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

El electrodo empleado para soportar el catalizador durante las medidas es un disco de GC de 3 mm de diámetro. El depósito del catalizador sobre el electrodo se realiza a partir de una suspensión concentrada o tinta del mismo (10 mg/mL). Estudios preliminares revelan que la estabilidad de los depósitos frente al desprendimiento es limitada, por lo que a la suspensión se añade una fracción de Nafión (33% en peso) que actúa como aglomerante, contribuyendo a mejorar la estabilidad de los depósitos. La cantidad de catalizador depositada puede ser medida por diferencia de pesada del electrodo antes y después de realizar el depósito, empleando una balanza con precisión hasta la milésima de miligramo. La cantidad de fase activa se calcula a partir del porcentaje estimado mediante TGA y dicho valor se emplea para normalizar la corriente del voltograma.

El catalizador Vulcan(EG)-Pt<sub>50</sub> antes de la caracterización es sometido a un pre-tratamiento que consiste en ciclar el catalizador durante 10 min a 100 mV/s hasta 1.2 V.

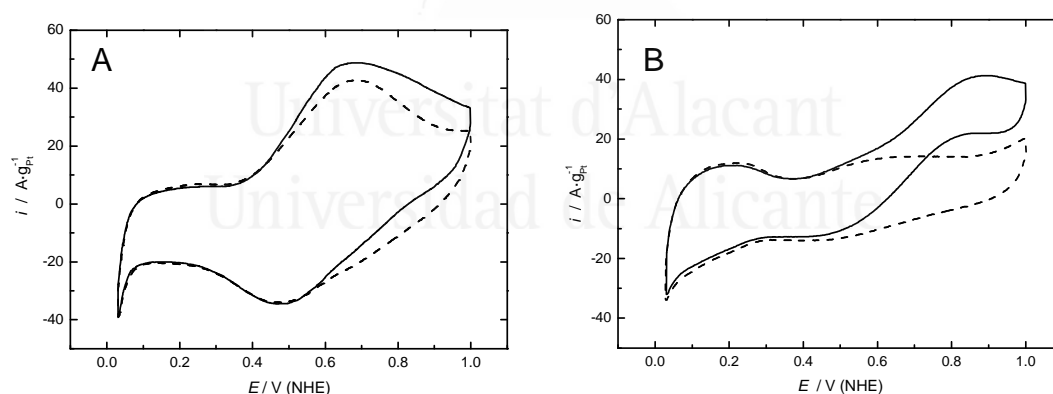
Este potencial se considera suficientemente elevado como para degradar posibles restos de compuestos orgánicos adsorbidos sobre la fase metálica procedentes de la mezcla de síntesis, por lo que dicho pretratamiento permite aumentar la superficie activa de las partículas. La voltametría del catalizador en medio ácido tras la limpieza muestra en el extremo catódico del barrido (0.03 a 0.40 V) la región de adsorción-desorción de hidrógeno -junto con aniones presentes en el medio- (Figura 3.6.A). La adsorción corresponde al barrido catódico donde el protón es reducido a hidrógeno mono-atómico que queda ligado a la superficie; en el barrido anódico ocurre la oxidación del mismo para dar un protón que se desliga de la superficie y difunde al electrolito. La formación de hidrógeno molecular,  $H_2$ , a partir del hidrógeno adsorbido comienza justo en la región de potenciales del límite inferior del barrido por lo que no llega a producirse.



**Figura 3.6.** (A) Voltagrama cíclico del catalizador Vulcan(EG)-Pt<sub>50</sub> a 50 mV/s en 0.5 M  $H_2SO_4$  estabilizado tras el pretratamiento de limpieza ( — ) comparado con un electrodo de Pt poli-orientado ( — — ); la región sombreada ( // ) corresponde al área activa para la adsorción/desorción de H. (B) Voltagrama registrado a 50 mV/s para el 5º ciclo del Vulcan(EG)-Pt<sub>50</sub> en 0.1 M  $CH_3OH$ , 0.5 M  $H_2SO_4$  ( — ). El voltagrama estabilizado en 0.5 M  $H_2SO_4$  ( — — ) se adjunta como referencia.

Continuando con el barrido anódico, un nuevo proceso se observa a partir de 0.8 V correspondiente a la formación de una capa de óxido superficial sobre el metal noble, cuya reducción ocurre a 0.76 V en el barrido catódico (Figura 3.6.A). En términos generales el voltagrama del catalizador carbonoso es similar al de un electrodo de platino poli-orientado (Figura 3.6.A), es decir, aquel cuya superficie presenta regiones con distintas orientaciones cristalográficas. La principal diferencia reside en la forma de los picos de adsorción/desorción de hidrógeno, que sólo aparecen bien definidos en el electrodo cuyos dominios presentan dimensiones macroscópicas. En el caso del catalizador soportado la pobre definición de los distintos picos es un reflejo de las reducidas dimensiones de los dominios cristalinos.

En el caso de los catalizadores de base polimérica, el límite anódico del barrido se fija en 1.0 V para minimizar la degradación del soporte por hidrólisis de las cadenas, lo que a su vez limita la oxidación de los residuos que bloquean inicialmente la fase activa. La voltametría del catalizador PANI(EG)-Pt<sub>50</sub> en medio ácido muestra el proceso redox típico de la interconversión leucoemeraldina  $\leftrightarrow$  emeraldina sal (1/1'), acompañado en el barrido catódico del inicio (0.08 V) de la reducción de protones adsorbidos sobre el Pt para formar H<sub>2</sub> (Figura 3.7.A). Cabe señalar que las regiones de adsorción/desorción de hidrógeno, aunque presentes no se pueden estimar debido a su forma poco definida y escasamente diferenciada de la doble capa. Por otra parte, el pico de oxidación de la leucoemeraldina (0.57 V) aparece desplazado aproximadamente 130 mV hacia potenciales anódicos respecto al polímero original. El catalizador SPAN(EG)-Pt<sub>50</sub> muestra un comportamiento similar, aunque en este caso el par de picos del polímero disminuye en intensidad y se ensancha, lo que impide situar con exactitud la posición del máximo (Figura 3.7.B). La región de adsorción/desorción de hidrógeno también está presente en los catalizadores polímero/Pt aunque su intensidad es menor que en el soporte carbonoso. La región de formación y reducción de los óxidos superficiales no se observa claramente, en parte debido al reducido límite anódico del barrido voltamétrico.

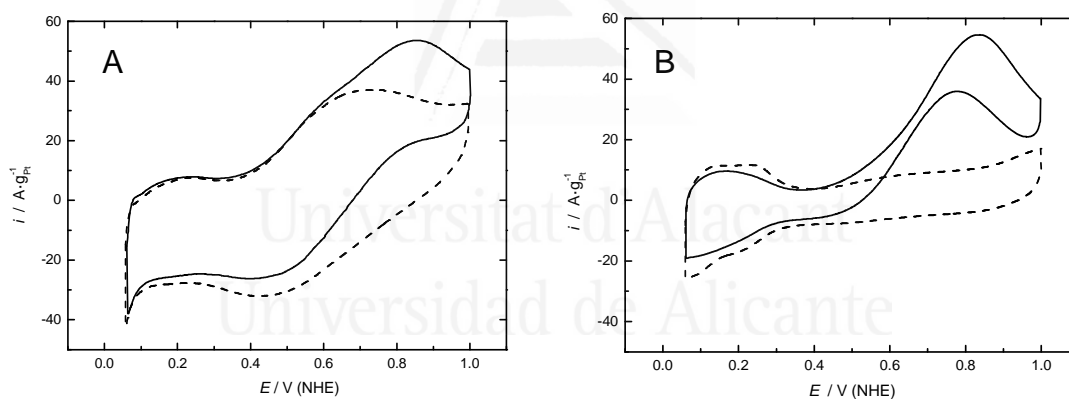


**Figura 3.7.** Voltagramas estabilizados a 50 mV/s para (A) PANI(EG)-Pt<sub>50</sub> y (B) SPAN(EG)-Pt<sub>50</sub> en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (— — —) y en 0.1 M CH<sub>3</sub>OH, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (———).

El Vulcan(EG)-Pt<sub>50</sub> es el catalizador más activo para la oxidación de metanol (Figura 3.6.B). Un parámetro que permite establecer comparaciones es la corriente catalítica por gramo de fase activa (A/g<sub>Pt</sub>) en el máximo de oxidación correspondiente al barrido anódico. Para el catalizador Vulcan(EG)-Pt<sub>50</sub> la corriente catalítica es de 180 A/g<sub>Pt</sub>, en consonancia con resultados obtenidos en trabajos anteriores<sup>31</sup> y que puede asumirse próximo a un 100% de eficiencia<sup>32</sup>. Este valor es un orden de magnitud superior a los

obtenidos con los catalizadores de base polimérica, cuya actividad catalítica genera 12 y 26 A/g<sub>Pt</sub>, siendo el valor más alto el correspondiente al soporte sulfonado (Figura 3.7.A y B). En todos los casos el cálculo se ha realizado empleando como línea base el barrido anódico del catalizador en ausencia de metanol.

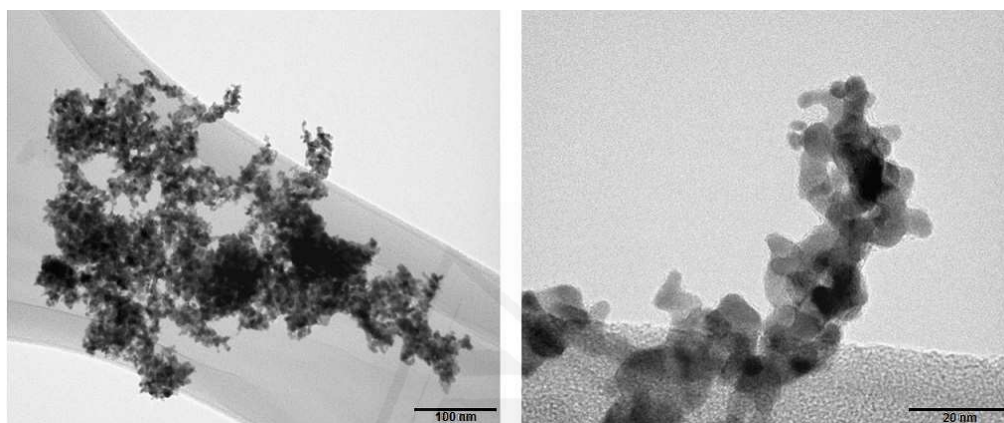
Como se mencionó anteriormente el protocolo de limpieza puede ser contraproducente al degradar las estructuras poliméricas por hidrólisis de las cadenas. No obstante, resulta interesante constatar cual de los dos efectos predomina, por ello los catalizadores poliméricos son sometidos ahora al protocolo de limpieza descrito anteriormente para el Vulcan(EG)-Pt<sub>50</sub>, es decir, 10 min a 100 mV/s alcanzando 1.2 V como límite anódico. La caracterización tras el pretratamiento en medio ácido revela que los picos del polímero han disminuido mientras que la región del voltagrama correspondiente a la adsorción/desorción de hidrógeno en la fase metálica aparece ahora mejor definida. El catalizador PANI(EG)-Pt<sub>50</sub> casi duplica su actividad alcanzando los 20 A/g<sub>Pt</sub>, mientras que el catalizador sulfonado continúa siendo el más activo con 43 A/g<sub>Pt</sub> (Figura 3.8).



**Figura 3.8.** Voltagramas obtenidos a 50 mV/s tras someter los catalizadores a 10 min de pretratamiento para (A) PANI(EG)-Pt<sub>50</sub> y (B) SPAN(EG)-Pt<sub>50</sub> en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( — — — ) y en 0.1 M CH<sub>3</sub>OH, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( ——— ).

La actividad de los catalizadores pre-tratados supera a la de los no pre-tratados, no obstante, un aumento en la duración del tratamiento de limpieza no mejora el rendimiento del catalizador. Así pues, tras 1 h de ciclado hasta 1.2 V, la actividad catalítica disminuye a 15 y 34 A/g<sub>Pt</sub>, para PANI(EG)-Pt<sub>50</sub> y SPAN(EG)-Pt<sub>50</sub>, respectivamente (Tabla 3.1).

Un análisis de los catalizadores pre-tratados durante 1 h mediante microscopía TEM muestra indicios de sinterización de las partículas de Pt, sin embargo, la presencia de la matriz polimérica parece evitar la formación de grandes aglomerados (Figura 3.9). Así pues, en lugar de grandes agregados las partículas pasan a formar una red metálica nanoestructurada. Esta red parece ser el resultado de sucesivos ciclos de disolución y precipitación del Pt en la superficie de las partículas, que tienen lugar durante el ciclado voltamétrico hasta 1.2 V. La reducción de la actividad catalítica sugiere que el área activa disminuye en un 20 %.



**Figura 3.9.** Micro-fotografías TEM de PANI(EG)-Pt<sub>50</sub> sometido a pretratamiento de limpieza hasta 1.2 V durante 1 h.

Este resultado no destaca al lado de los obtenidos en otros estudios de estabilidad en tandas prolongadas (varios días) empleando catalizadores soportados sobre sustratos carbonosos. En estos estudios el descenso en el área activa para la adsorción de hidrógeno en catalizadores Vulcan/Pt es de un 14 y un 35% para tandas de 75<sup>33</sup> y 95 h<sup>34</sup>, respectivamente. No obstante, teniendo en cuenta la gran vulnerabilidad del sustrato polimérico a la hidrólisis a potenciales suficientemente anódicos ( $E > 1$  V), la estabilidad para los catalizadores de PANI y SPAN es razonable.

## 2.2. Catalizadores preparados a 80 y 60 °C

La baja actividad catalítica mostrada por los soportes poliméricos junto con la notable deformación de los picos del polímero sugiere que la integridad del mismo se ve afectada por las condiciones de síntesis. De hecho, un estudio aparecido recientemente sugiere que la PANI muestra degradación irreversible de las propiedades

electroquímicas por tratamiento térmico en condiciones ambientales a una temperatura de tan solo 80 °C <sup>35</sup>. Este fenómeno se atribuye a una deshidratación exhaustiva de la estructura polimérica. En las condiciones de síntesis empleadas en el presente estudio podría ocurrir un efecto semejante, ya que en el medio de reacción predomina el disolvente orgánico y este podría sustituir al agua de hidratación en las estructuras poliméricas o bien favorecer la deshidratación irreversible. Por ello se propone repetir la preparación de catalizadores realizando un estudio del efecto de la temperatura en la actividad catalítica.

**Tabla 3.2.** Resumen de los principales resultados obtenidos para los catalizadores preparados a 80 durante 2 h y 60 °C durante 3 h.

| 80°C          | % Pt |     | E <sub>lig</sub> <sup>(1)</sup><br>eV | tamaño (nm) |                    | i <sub>cat</sub> (A/gPt) |
|---------------|------|-----|---------------------------------------|-------------|--------------------|--------------------------|
|               | TGA  | XPS |                                       | XRD         | TEM <sup>(2)</sup> |                          |
| <b>PANI</b>   | 42   | 78  | 71.4 <sup>0</sup>                     | 2.4         | 2.7 ± 0.6          | 23                       |
| <b>SPAN</b>   | 53   | 63  | 71.5 <sup>0</sup>                     | -           | -                  | 55                       |
| <b>Vulcan</b> | 34   | 65  | 71.2 <sup>0</sup>                     | 2.0         | 2.1 ± 0.4          | 174                      |
| <b>60°C</b>   |      |     |                                       |             |                    |                          |
| <b>PANI</b>   | 23   | 41  | 72.4 <sup>2</sup>                     | -           | -                  | -                        |
| <b>SPAN</b>   | 4.2  | 13  | 72.5 <sup>2</sup>                     | -           | -                  | -                        |
| <b>Vulcan</b> | 1.5  | 2.7 | 72.3 <sup>2</sup>                     | -           | -                  | -                        |

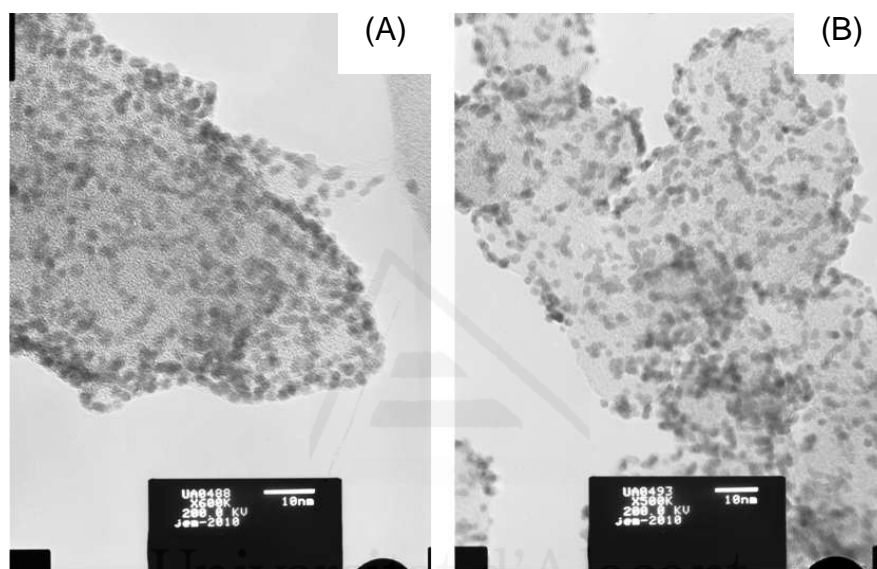
(<sup>1</sup>) El superíndice que acompaña el valor de E<sub>lig</sub> hace referencia al estado de oxidación del Pt, asignaciones basadas en la base de datos de la referencia [30].

(<sup>2</sup>) Los tamaños estimados mediante TEM se acompañan de la desviación estándar (1.96σ).

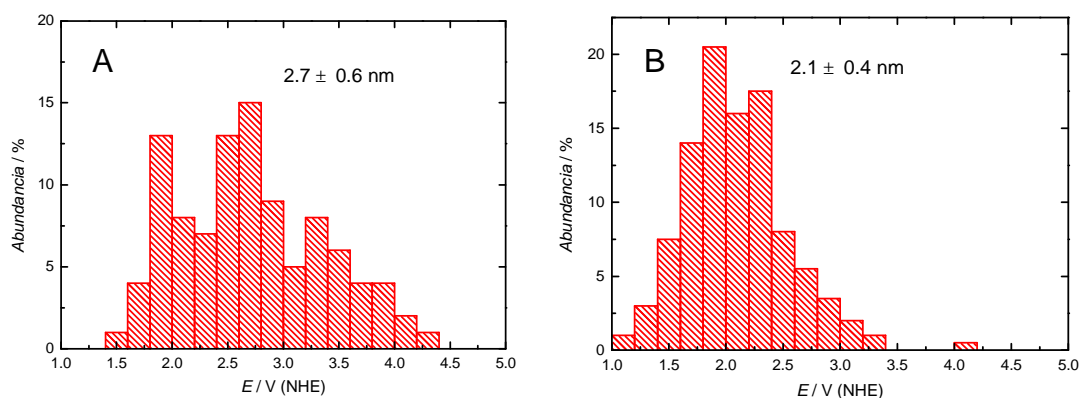
Las condiciones elegidas son temperaturas de 80 °C y 60 °C durante 2h30min y 3h30min, respectivamente. La duración de la reacción se extiende para compensar la menor actividad del agente reductor debida a la reducción de la temperatura. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.2.

La combinación de las técnicas TGA y XPS permiten evaluar la eficiencia de la reacción. A 80 °C la reacción procede con gran eficiencia, demostrando que el EG mantiene gran parte de su capacidad reductora. El XPS confirma que el Pt se encuentra en estado metálico en todos los catalizadores preparados a esta temperatura. En lo que se refiere a la abundancia de la fase metálica, el TGA revela que el porcentaje en peso de Pt desciende ligeramente para la PANI y algo más notablemente para el Vulcan respecto a los catalizadores preparados a 100 °C, mientras que en el caso de la SPAN

registra un pequeño aumento. El tamaño de las partículas estimado mediante TEM (Figura 3.10) se reduce notablemente en el caso del Vulcan (2.1 nm) con una distribución muy estrecha de tamaños, mientras que por el contrario aumenta para la PANI (2.7 nm) (Figura 3.11). La ecuación de Scherrer aplicada a la señal de los dominios (100) en los difractogramas predice un descenso del tamaño promedio de los dominios cristalinos independientemente del tipo de soporte. Los valores estimados mediante ambas técnicas son muy similares para el caso del Vulcan(EG)-Pt<sub>50</sub> preparado a 80 °C, pero difieren ligeramente para la PANI(EG)-Pt<sub>50</sub> a dicha temperatura.



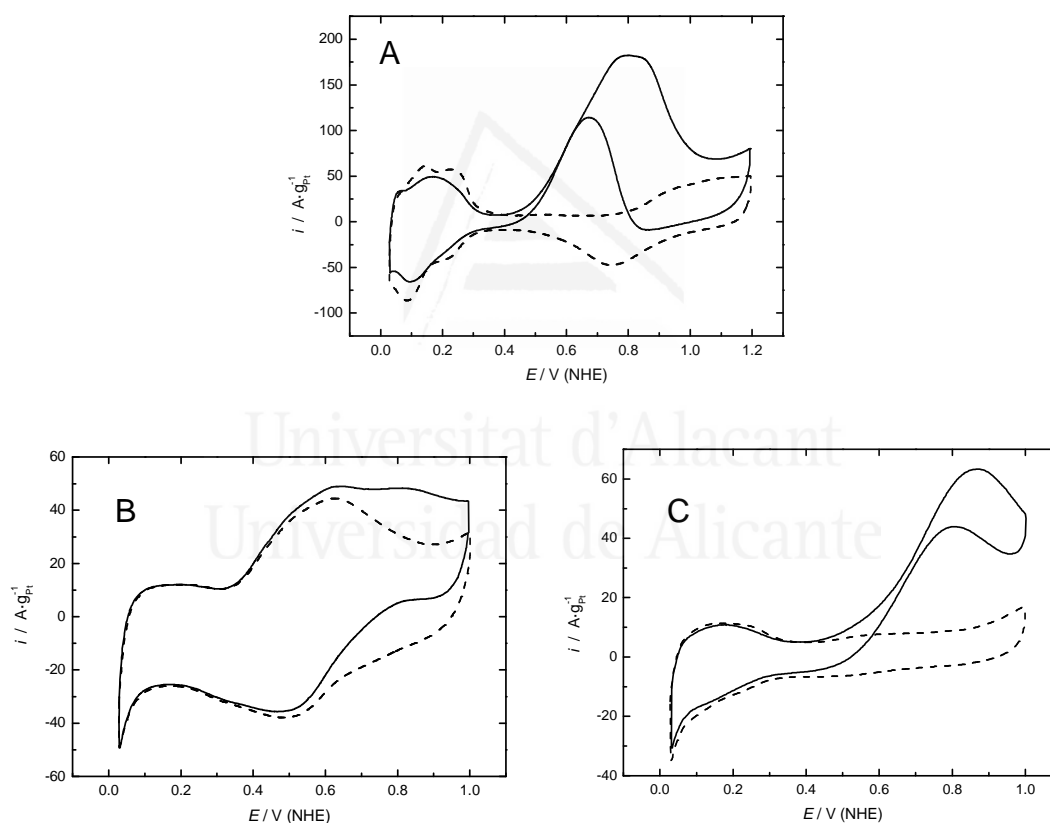
**Figura 3.10.** Micro-fotografías TEM para catalizadores preparados a 80 °C: (A) PANI(EG)-Pt<sub>50</sub> y (B) Vulcan(EG)-Pt<sub>50</sub>.



**Figura 3.11.** Histogramas resultantes de la medición de  $N \geq 100$  partículas para los catalizadores preparados a 80 °C (A) PANI(EG)-Pt<sub>50</sub>, (B) Vulcan(EG)-Pt<sub>50</sub>. Cada gráfico incluye el tamaño de partícula promedio, junto con la desviación estándar ( $1.96 \sigma = 95 \%$ ).



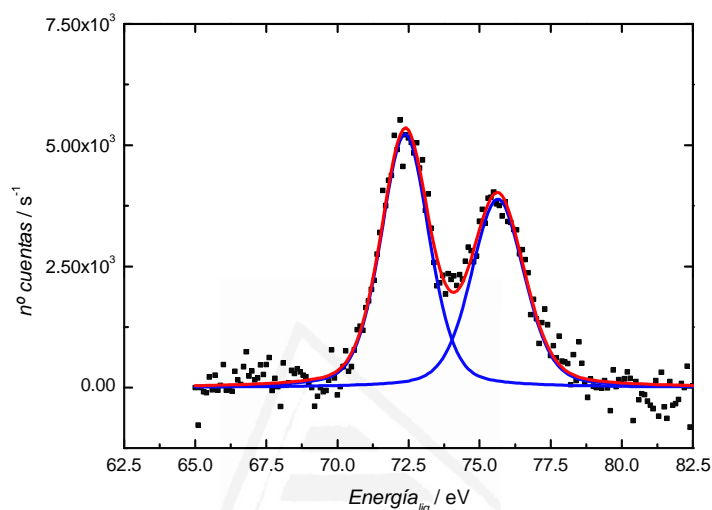
La actividad catalítica para la oxidación de metanol empleando catalizador carbonoso se mantiene prácticamente invariable (Figura 3.12.A), aunque el descenso en el tamaño de partícula haría esperar un ligero aumento de la corriente catalítica por unidad de masa. Por su parte, los catalizadores de base polimérica sin pretratamiento duplican la actividad obtenida para los preparados a 100 °C (Figura 3.12.B y C). Dado que el tamaño de partícula no varía significativamente cabe especular que la mejora puede tener su origen en la menor degradación del polímero. Mantener la integridad del polímero es fundamental por dos motivos: i) porque permite conservar las buenas propiedades conductoras del soporte y ii) para evitar la formación de pequeñas moléculas orgánicas resultantes de la hidrólisis de las cadenas que pueden adsorberse irreversiblemente sobre las partículas de Pt reduciendo su área activa.



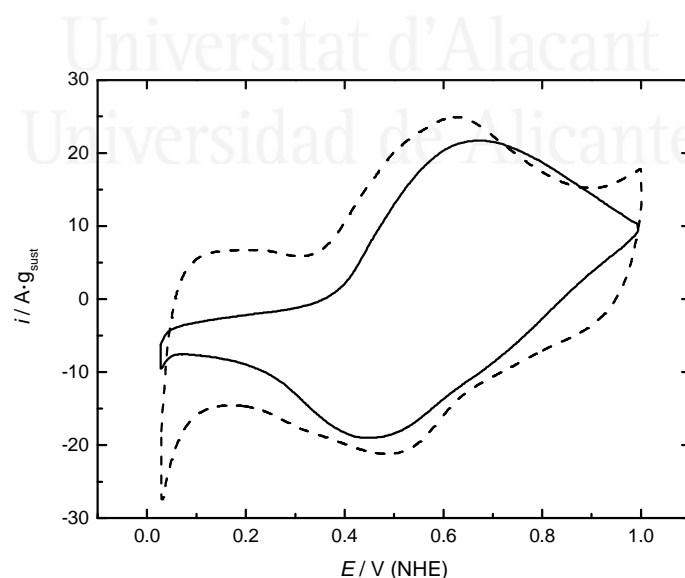
**Figura 3.12.** Voltagramas estabilizados a 50 mV/s para los catalizadores preparados a 80 °C (A) Vulcan(EG)-Pt<sub>50</sub>, (B) PANI(EG)-Pt<sub>50</sub> y (C) SPAN(EG)-Pt<sub>50</sub> en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (— — —) y en 0.1 M CH<sub>3</sub>OH, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (———).

Las síntesis realizadas a 60 °C no producen partículas de Pt metálico. El TGA indica que la carga en Pt de los catalizadores está muy por debajo de la teórica (Tabla 3.2), mientras que el XPS revela que el metal inmovilizado se encuentra preferentemente en

un estado de oxidación +2 (Figura 3.13), probablemente en forma de hidróxido  $\text{Pt}(\text{OH})_2$ , o bien en la forma aniónica tetracloroplatinato,  $\text{PtCl}_4^{-2}$ . La energía de ligadura propia del hidróxido se ajusta mejor a la obtenida experimentalmente, sin embargo, la acumulación anormalmente elevada de Pt en la PANI sugiere que el metal puede haberse incorporado en forma de anión dopante. En el caso de la SPAN la presencia del anión sulfonato hace que el polímero no necesite incorporar aniones para la compensación de los protones, lo que explica la menor incorporación de Pt (II).

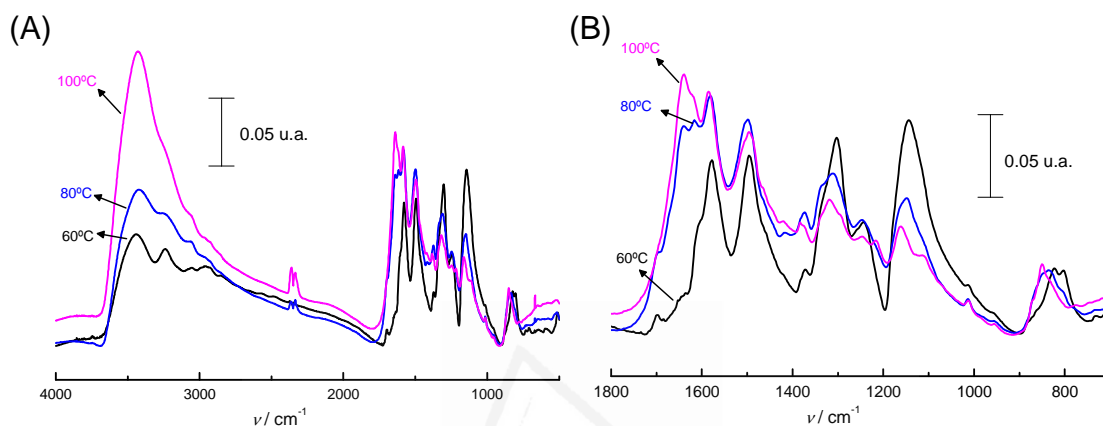


**Figura 3.13.** Señal XPS de Pt 4f correspondiente al catalizador PANI(EG)-Pt<sub>50</sub> preparado a 60 °C.



**Figura 3.14.** Voltagramas estabilizados a 50 mV/s del catalizador PANI(EG)-Pt<sub>50</sub> preparado a 60 °C (—) y 80 °C (---) en 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

La caracterización voltamétrica revela que la reacción de desprendimiento de hidrógeno propia del platino metálico sí tiene lugar a potenciales próximos a 0 V, sugiriendo la formación de una pequeña cantidad de dominios de Pt metálico durante el propio tratamiento electroquímico (Figura 3.14). No obstante, ninguno de los catalizadores presenta actividad catalítica para la oxidación del metanol. Por su parte, la forma del pico (1/1') del polímero continúa apareciendo distorsionada respecto a la del polímero original, a pesar de unas condiciones térmicas más suaves en la síntesis.

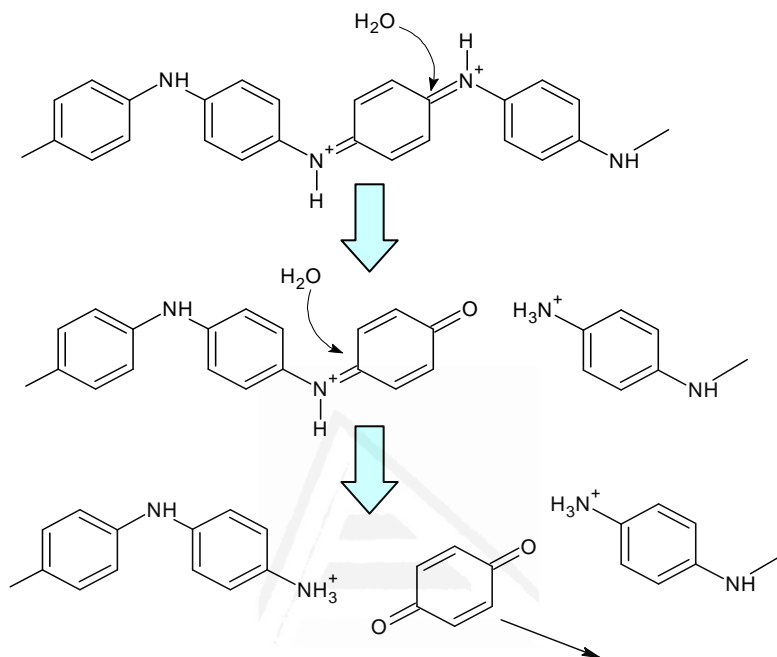


**Figura 3.15.** Espectros FTIR de transmisión representados en la escala de absorbancia para los catalizadores de la serie PANI(EG)-Pt<sub>50</sub> preparados a distintas temperaturas: (A) Espectro completo y (B) Detalle de la región 1800 a 700 cm<sup>-1</sup>. Los espectros han sido previamente sometidos a una corrección de la línea base para sustraer la distorsión que introduce el dopado sobre la región 4000 a 2000 cm<sup>-1</sup>.

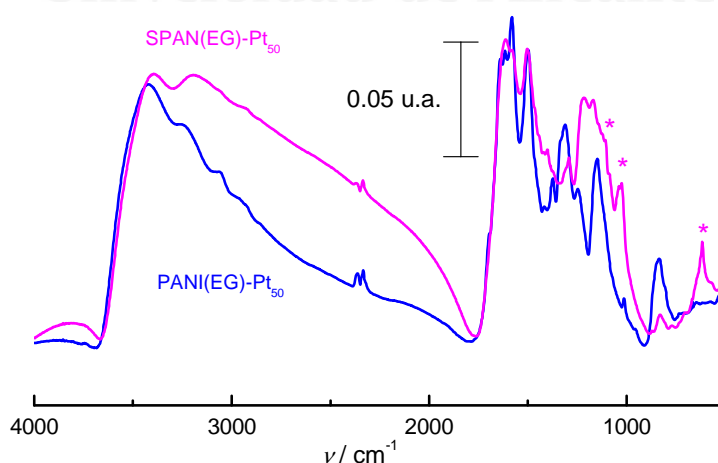
Un análisis mediante FTIR revela que el espectro de la PANI resulta notablemente alterado tras la síntesis a 80 y 100 °C (Figura 3.15). Los cambios en el espectro pueden agruparse en dos tipos: (i) desplazamiento de las bandas típicas del esqueleto polimérico hacia frecuencias mayores indicando que el polímero se halla desdopado; (ii) magnificación/aparición de nuevas bandas, especialmente las situadas en 3430, 3230 y 1640-1620 cm<sup>-1</sup>. Estas últimas requieren una discusión más detenida.

En general, la pobre definición de las bandas IR características del polímero puede interpretarse como un indicio de degradación de la estructura de repetición, siendo el mecanismo de ruptura más habitual la hidrólisis. Las bandas que aparecen tras la síntesis, especialmente las situadas a 3230 y 1640-1620 cm<sup>-1</sup> son altamente específicas de grupos aminos primarios<sup>36</sup>. Esto parece indicar que a temperaturas de reacción iguales o superiores a 80 °C las cadenas del polímero experimentan segmentación. Es lógico pensar que dicha segmentación irá acompañada de hidrólisis con formación de

carbonilos terminales (hidrólisis parcial) y/o escisión de anillos en forma de *p*-benzoquinona (hidrólisis completa), tal como se refleja en el Esquema 3.5. La aparición de una contribución en la región de la tensión C=O de las quinonas ( $1655\text{ cm}^{-1}$ ), confirma la existencia de hidrólisis parcial. También cabe considerar la escisión de dímeros, trímeros y en general oligómeros de cadena corta por hidrólisis en posiciones separadas por unas pocas unidades de repetición.



**Esquema 3.5.** Posible mecanismo de degradación por hidrólisis con formación de grupos aminos primarios y quinonas terminales, así como de la *p*-benzoquinona.



**Figura 3.16.** Comparación de espectros FTIR de transmisión representados en la escala de absorbancia para los catalizadores preparados a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  empleando PANI y SPAN como soporte. Los espectros han sido previamente sometidos a una corrección de la línea base para sustraer la distorsión que introduce el dopado sobre la región  $4000\text{ a }2000\text{ cm}^{-1}$ . (\*) Señala las bandas propias del grupo sulfonato.

El mismo razonamiento se puede trasladar a los catalizadores soportados sobre SPAN (Figura 3.16). Por otra parte, las bandas propias de los grupos sulfónicos se mantienen indicando que su unión al esqueleto polimérico no se ha destruido durante la preparación del catalizador.

### 2.3. Caracterización FTIR in situ de la adsorción de CO

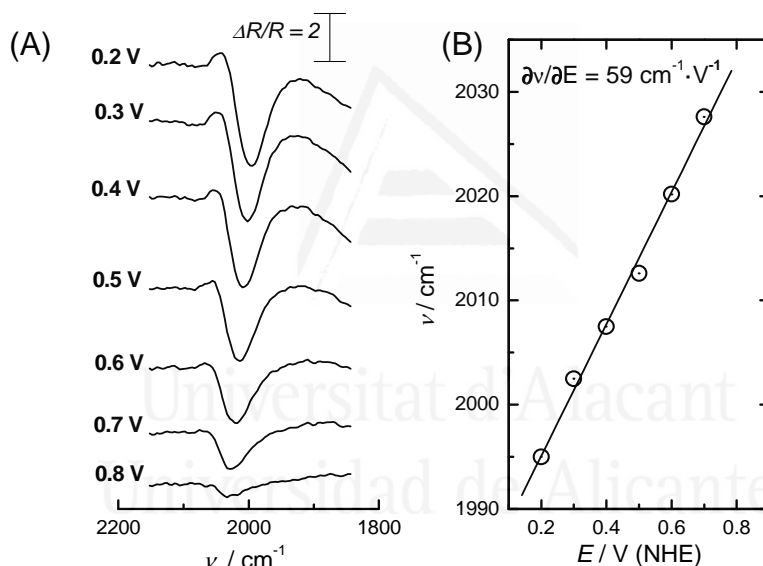
A pesar del bajo rendimiento de los catalizadores de base polimérica para la oxidación de metanol, resulta interesante analizar espectroscópicamente el comportamiento del monóxido de carbono, CO, adsorbido sobre las partículas de Pt. El CO queda adsorbido en la superficie metálica como resultado de la adsorción disociativa del metanol, que es una reacción que se produce espontáneamente. La oxidación de CO sobre Pt para dar CO<sub>2</sub> es la etapa que limita la cinética del ánodo en las pilas DMFC.

El FTIR *in situ* es una técnica que permite analizar cambios en los modos de vibración activos en el entorno de un electrodo inducidos por el potencial aplicado a dicho electrodo. Estudios ya clásicos demostraron que la oxidación del CO puede ser monitorizada gracias a esta técnica usando como indicador la señal de la tensión C≡O<sup>37</sup>. Paralelamente, estos estudios han demostrado un efecto del potencial aplicado sobre la frecuencia de dicha banda. La interpretación a este comportamiento viene dada por el efecto Stark electroquímico. Dicho fenómeno a grandes rasgos consiste en la intensificación del enlace carbono-oxígeno del adsorbato a medida que aumenta la polarización anódica del electrodo, por lo que vibra gradualmente a mayores frecuencias. Dicho desplazamiento es lineal y la pendiente del mismo se ve afectada por distintos factores, siendo el de más directa aplicación la distinta densidad de moléculas adsorbidas por unidad de área o cubrimiento superficial del adsorbato.

El estudio es llevado a cabo en la modalidad de reflexión externa para el catalizador PANI(EG)-Pt<sub>50</sub> preparado a 100 °C con CO pre-adsorbido, empleando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M como electrolito soporte. Un depósito de gota de la tinta original se realiza sobre un electrodo de Au, elegido como sustituto del Pt (más habitual) para evitar interferencias debidas a la adsorción de CO en el electrodo soporte. El electrodo de Au modificado con el catalizador se introduce durante 5 min en una disolución 0.1 M CH<sub>3</sub>OH, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para permitir el recubrimiento de las partículas de Pt con CO. Seguidamente es

lavado suavemente por inmersión en un pequeño volumen de 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , transferido a la célula electroquímica y sometido a la polarización a potenciales crecientes, en la región 0.2 a 0.9 V (NHE) muestreando a intervalos constantes de 100 mV. Para cada potencial se toma un espectro de haz simple, mediante el promediado de 100 interferogramas. Los espectros se obtienen en la escala de transmitancia y se presentan en forma de espectro diferencial referidos al espectro tomado a 0.9 V.

La zona de frecuencias IR correspondiente a la tensión del monóxido de carbono se presenta en la Figura 3.17.A. El aumento de la banda negativa a medida que disminuye el potencial representado indica la mayor densidad de adsorbato a los potenciales iniciales del experimento (menos positivos). Su posterior desaparición con la polarización anódica creciente es el resultado de la oxidación del CO para dar  $\text{CO}_2$ .



**Figura 3.17.** (A) Región espectral FTIR para la tensión  $\text{C}\equiv\text{O}$  del adsorbato para los espectros de sustracción obtenidos en el rango 0.2 a 0.8 V (NHE) usando 0.9 V como referencia. (B) Evolución de la posición de la banda del monóxido en función del potencial.

La evolución de la frecuencia a la que aparece el centro de la banda a distintos potenciales se muestra en la Figura 3.17.B. La existencia del efecto Stark electroquímico queda evidenciada por la pendiente constante de esta representación. El valor de dicha pendiente es anormalmente elevado para el caso del CO sobre Pt y duplica el obtenido para electrodos macroscópicos ( $59 \text{ vs. } 24 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$ )<sup>38</sup>. Salgado y col. han realizado un estudio similar empleando catalizadores de Pt sobre distintos soportes carbonosos<sup>39</sup>, entre los que incluyen el Vulcan como referencia. A pesar de presentar

unas características muy similares, en cuanto dispersión y tamaño de partícula, a los del presente estudio, el efecto Stark observado es de  $20 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ , es decir, no difiere sustancialmente del de un electrodo macroscópico. En cuanto a catalizadores soportados sobre polímeros conductores, Yang y col. muestran una pendiente de  $30 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$  para un catalizador PPy/Pt<sup>16</sup>. En este último caso el método de deposición electroquímica del Pt conduce a la formación de agregados de varias decenas de nanómetros (80 a 300 nm), por lo que la comparación con el presente caso tampoco resulta directa.

Asumiendo que el aumento en el efecto Stark este exclusivamente relacionado con el cubrimiento de la superficie de las partículas de Pt con CO, podríamos explicar el comportamiento observado como el resultado de un bajo cubrimiento, lo que sugiere una mayor resistencia al envenenamiento respecto al Pt macroscópico y otros catalizadores soportados de base carbonosa.

### 3. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES MEDIANTE REDUCCIÓN CON BOROHIDRURO (BH)

#### *3.1. Preparación de catalizadores a temperatura ambiente y su caracterización*

Del estudio anterior se concluye que es conveniente recurrir a un agente reductor más energético que permita reducir aún más la temperatura de la reacción. La alternativa propuesta en el presente estudio es el uso del borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) cuyo potencial redox es de  $-0.414 \text{ V}$  en medio ácido ( $\text{pH} = 0$ )<sup>40</sup>. La semirreacción de oxidación correspondiente es la mostrada en el Esquema 3.6:

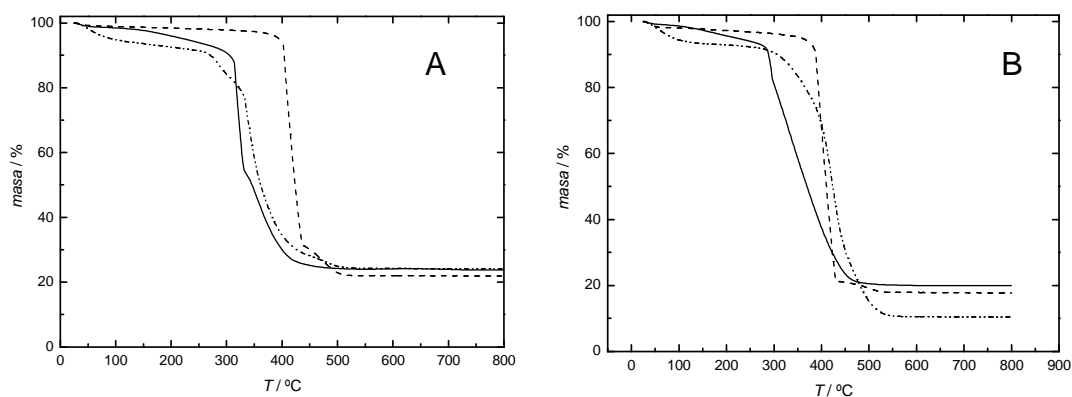


**Esquema 3.6.** Semirreacción de oxidación del borohidruro de sodio.

La reacción del borohidruro (BH) se lleva a cabo habitualmente en medio acuoso ácido, no obstante, en el presente estudio se explora asimismo la reacción en EG ya que existen evidencias en la literatura<sup>41</sup> de la formación de un complejo reactivo de estequiometría  $\text{NaB}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$  que conduce a la formación de partículas con un crecimiento más homogéneo y menor tamaño en comparación con las obtenidas en medio acuoso en condiciones análogas.

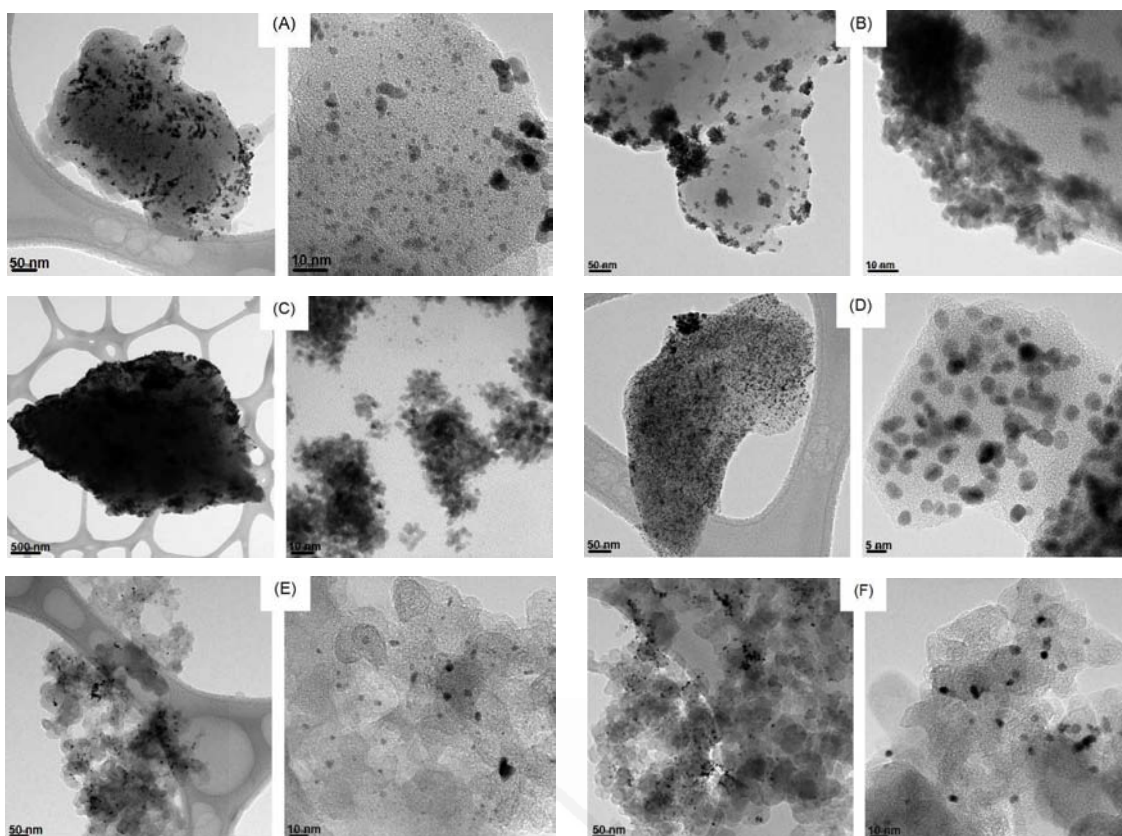
La síntesis puede llevarse a cabo a temperatura ambiente lo que reduce la tendencia a la agregación de las partículas y permite prescindir del agente surfactante además de preservar la integridad del soporte polimérico. Es necesario emplear un exceso del agente reductor, ya que este puede reaccionar con ambos disolventes para dar lugar a  $H_2$  (g) que escapa rápidamente del medio de reacción. En el presente estudio se opta por un exceso molar 50:1, que corresponde a un exceso 100:1 en cuanto al número de electrones, ya que la oxidación de una molécula de BH libera  $8 e^-$  (Esquema 3.6) por los  $4 e^-$  que requiere la reducción del precursor de Pt (IV) (Esquema 3.4). El porcentaje másico de la fase metálica en el catalizador se reduce a un 20 % para aproximarse a los valores típicamente usados en los catalizadores preparados para las pilas de combustible. La nomenclatura de los catalizadores se elabora de forma similar al apartado anterior, pero añadiendo ahora el subíndice A/E a la abreviatura del agente reductor (BH) para indicar el medio de reacción empleado: A, agua o E, etilenglicol.

La síntesis en medio acuoso transcurre con una elevada eficiencia en la inmovilización de las partículas de Pt, tal como se deduce de los valores estimados mediante TGA (Figura 3.18, Tabla 3.3). Además el tamaño promedio estimado a partir de las imágenes de TEM (Figura 3.19) es razonablemente bueno. Los catalizadores preparados sobre PANI son los que muestran un tamaño menor ( $2.6 \pm 0.9$  nm), similar al obtenido en el método de reducción con EG a  $80^\circ C$  (Figura 3.20.A). Para SPAN y Vulcan el tamaño promedio asciende a aproximadamente 3.5 nm (Figura 3.20.C y E), no obstante, la distribución de tamaños es mucho más estrecha en el primer caso indicando que el polímero sulfonado contribuye a la obtención de depósitos más homogéneos.

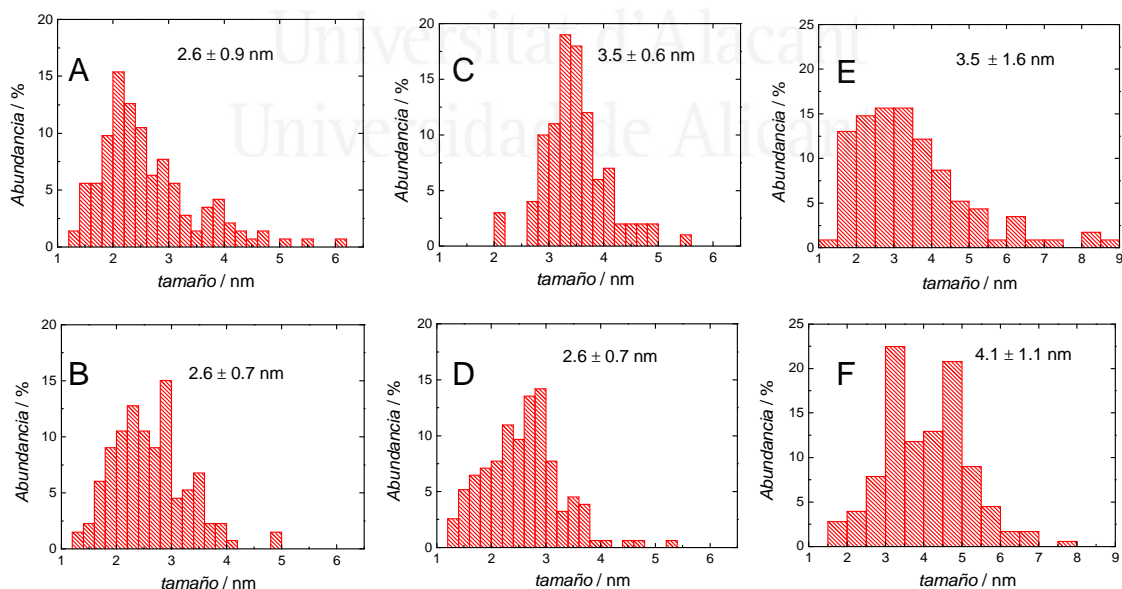


**Figura 3.18.** Curvas de pérdida de masa durante el tratamiento TGA con una rampa de calentamiento de  $10^\circ C/min$ , para los catalizadores Vulcan(BH)-Pt<sub>20</sub> (---), PANI(BH)-Pt<sub>20</sub> (—) y SPAN(BH)-Pt<sub>20</sub> (-.-.-) preparados en (A) medio acuoso y (B) EG.





**Figura 3.19.** Micro-fotografías de TEM para los catalizadores preparados por reducción con BH: (A) PANI(BH<sub>A</sub>)-Pt<sub>20</sub>, (B) PANI(BH<sub>E</sub>)-Pt<sub>20</sub>, (C) SPAN(BH<sub>A</sub>)-Pt<sub>20</sub>, (D) SPAN(BH<sub>E</sub>)-Pt<sub>20</sub> (E) Vulcan(BH<sub>A</sub>)-Pt<sub>20</sub>, (F) Vulcan(BH<sub>E</sub>)-Pt<sub>20</sub>.



**Figura 3.20.** Histogramas resultantes de la medición de  $N \geq 100$  partículas para los catalizadores preparados en medio acuoso para (A) PANI(BH<sub>A</sub>)-Pt<sub>20</sub>, (C) SPAN(BH<sub>A</sub>)-Pt<sub>20</sub> y (E) Vulcan(BH<sub>A</sub>)-Pt<sub>20</sub> y para los preparados en medio EG (B) PANI(BH<sub>E</sub>)-Pt<sub>20</sub>, (D) SPAN(BH<sub>E</sub>)-Pt<sub>20</sub> y (F) Vulcan(BH<sub>E</sub>)-Pt<sub>20</sub>. Cada gráfico incluye el tamaño de partícula promedio, junto con la desviación estándar ( $1.96 \sigma = 95\%$ ).

**Tabla 3.3.** Resumen de los principales resultados obtenidos para los catalizadores preparados mediante reducción con BH.

| Medio<br><i>H<sub>2</sub>O</i> | % Pt |     | <i>E<sub>lig</sub></i> (eV) |      | <i>Pt<sup>0</sup>/Pt<sub>tot</sub></i><br>% | tamaño (nm)<br>TEM | <i>i<sub>cat</sub></i><br>(A/g <sub>Pt</sub> ) |
|--------------------------------|------|-----|-----------------------------|------|---|--------------------|--|
|                                | TGA  | XPS | 1°                          | 2°   |   |                    |  |
| <b>PANI</b>                    | 22   | 46  | 71.4                        | 72.9 | 57  | 2.6 ± 0.9          | -  |
| <b>SPAN</b>                    | 22   | 16  | 71.9                        | 73.6 | 46  | 3.5 ± 0.6          | 1.5  |
| <b>Vulcan</b>                  | 20   | 4.1 | 71.1                        | -    | 100   | 3.5 ± 1.6          | 117  |
| <i>EG</i>                      |      |     |                             |      |   |                    |  |
| <b>PANI</b>                    | 18   | 82  | 71.3                        | 72.7 | 54  | 2.6 ± 0.7          |  |
| <b>SPAN</b>                    | 10   | 28  | 71.6                        | -    | 100   | 2.6 ± 0.7          |  |
| <b>Vulcan</b>                  | 16   | 13  | 71.3                        | -    | 100   | 4.1 ± 1.1          |  |

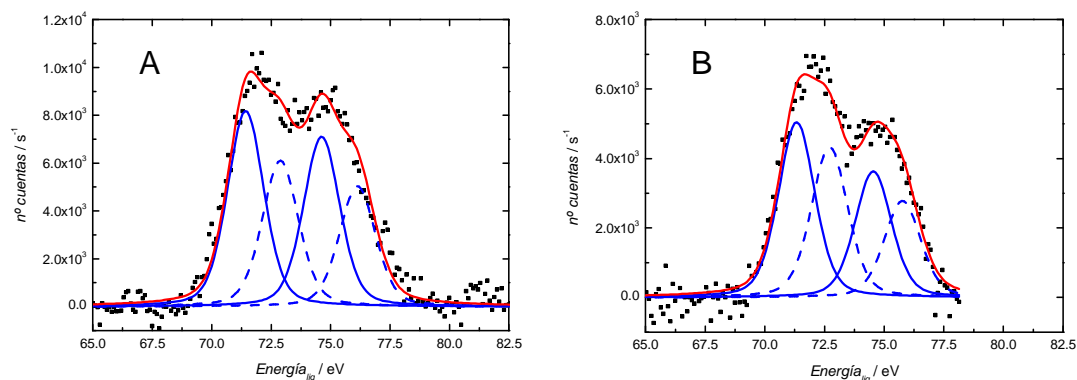
(<sup>1</sup>) Los tamaños estimados mediante TEM se acompañan de la desviación estándar (1.96σ).

Además las micro-fotografías del catalizador preparado sobre SPAN (Figura 3.19.C) muestran una escasa presencia de agregados superficiales en este caso en comparación con la PANI (Figura 3.19.A). Esta observación parece indicar que la presencia del anión fijo en la estructura aumenta el carácter hidrofílico del polímero haciéndolo más permeable a las distintas especies y favoreciendo con ello la nucleación y crecimiento de partículas metálicas en el seno de la matriz polimérica.

La síntesis llevada a cabo en EG conduce a la formación de grandes agregados sobre los soportes poliméricos, con escasa formación de partículas en el seno del polímero (Figura 3.19.B, D y F). No obstante, el tamaño de las partículas individuales analizadas para la elaboración del histograma es esencialmente idéntico al del catalizador PANI(BH<sub>A</sub>)-Pt<sub>20</sub>. En el caso del Vulcan el aspecto de los depósitos es semejante independientemente del medio empleado (Figura 3.19.E y F). El tamaño de las partículas es ligeramente superior en EG alcanzando un valor promedio de 4.1 nm, algo superior al reportado en la bibliografía (Figura 3.20.F).

El análisis XPS de las muestras revela varios datos interesantes que se resumen en la Tabla 3.3, junto a los principales resultados de las distintas técnicas. Por una parte, confirma que el Pt en SPAN(BH<sub>A</sub>)-Pt<sub>20</sub> se encuentra mejor alojado en la matriz polimérica que en el soporte de PANI, ya que el porcentaje másico superficial obtenido mediante XPS no supera al teórico, lo que sí ocurre para el catalizador de PANI(BH<sub>A</sub>)-Pt<sub>20</sub>. Por otra parte, el Pt está presente en las muestras tanto en su forma metálica como

en el estado de oxidación +2, con una distribución aproximada del 50 % entre cada una, independientemente del medio de síntesis empleado (Figura 3.21).

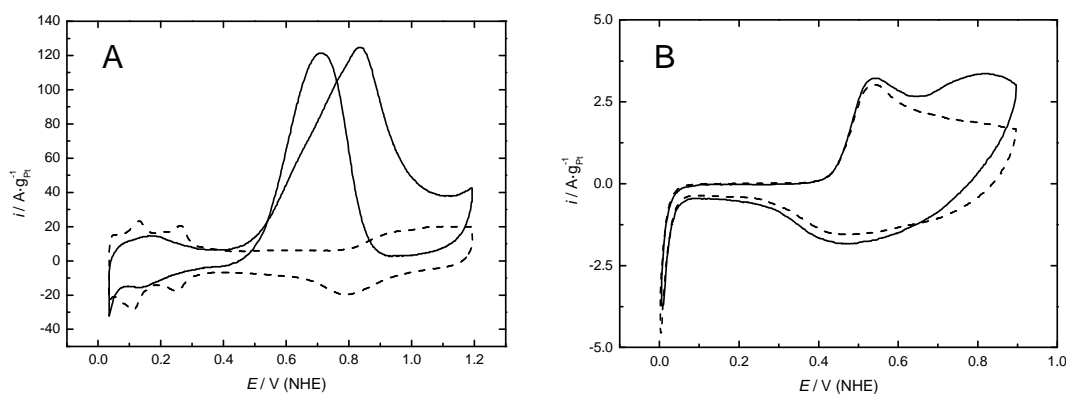


**Figura 3.21.** Señal XPS del Pt 4f para los catalizadores (A) PANI(BH<sub>A</sub>)-Pt<sub>20</sub> y (B) PANI(BH<sub>E</sub>)-Pt<sub>20</sub>, las contribuciones deconvolucionadas corresponden a Pt (0) ( — ) y Pt (II) ( - - ).

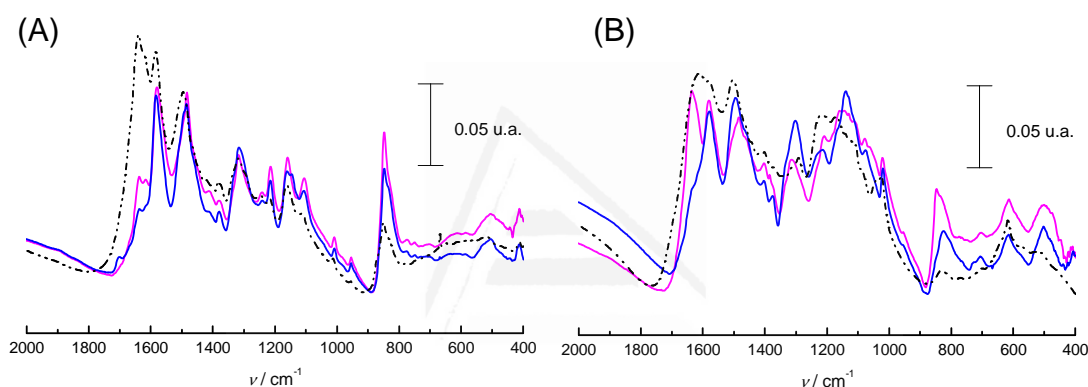
En los catalizadores carbonosos por el contrario la cantidad de Pt detectada es anormalmente baja y la débil señal obtenida dificulta enormemente la deconvolución del pico. La única explicación para esta desviación es que una parte significativa del Pt se encuentre formando grandes agregados que no han sido observados mediante TEM, lo que explicaría además el escaso recubrimiento de las partículas carbonosas observado en las micro-fotografías.

### 3.2. Electro-oxidación de metanol y evidencias de degradación del soporte

Un estudio voltamétrico de la oxidación de metanol revela que el Vulcan(BH)-Pt<sub>20</sub> es el único catalizador con una actividad relevante. El catalizador preparado en medio acuoso alcanza los 117 A/g<sub>Pt</sub> (Figura 3.22.A). Esto supone un descenso del 35 % respecto al catalizador Vulcan(EG)-Pt<sub>50</sub>, probablemente debido al aumento del tamaño promedio de partícula, junto con la mayor agregación de las mismas. De los catalizadores de base polimérica sólo el SPAN(BH<sub>A</sub>)-Pt<sub>20</sub> presenta una ligera actividad catalítica para la oxidación de metanol (Figura 3.22.B), sin embargo, ésta es un orden de magnitud inferior a los mejores valores obtenidos para el SPAN(EG)-Pt<sub>50</sub>. Los catalizadores preparados en medio EG con BH no mejoran en ningún caso la actividad catalítica de los preparados en medio acuoso.



**Figura 3.22.** (A) Voltametría cíclica a 50 mV/s del catalizador Vulcan(BH<sub>A</sub>)-Pt<sub>20</sub> y (B) a 10 mV/s del catalizador SPAN(BH<sub>A</sub>)-Pt<sub>20</sub> en 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (—) y 0.1 M CH<sub>3</sub>OH, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (---).



**Figura 3.23.** Espectros FTIR de los catalizadores soportados sobre (A) PANI y (B) SPAN preparados por reducción con BH en medio acuoso (—) y en etilenglicol (—), comparados con los preparados por reducción con EG a 100 °C (---).

Un análisis de los catalizadores poliméricos mediante FTIR indica que todos muestran evidencias de segmentación de las cadenas en distinto grado (Figura 3.23), pudiéndose establecer el siguiente orden: SPAN(BH<sub>E</sub>)-Pt<sub>20</sub> < PANI(BH<sub>E</sub>)-Pt<sub>20</sub> < PANI(BH<sub>A</sub>)-Pt<sub>20</sub> < SPAN(BH<sub>A</sub>)-Pt<sub>20</sub>, atendiendo exclusivamente al desarrollo de la banda situada en 1635 cm<sup>-1</sup>. Por otra parte, las bandas propias del esqueleto polimérico reflejan cambios respecto al polímero original al igual que ocurría tras la síntesis en EG. En este caso, la intensificación de las bandas a 1214, 1105 y 848 cm<sup>-1</sup> denota la oxidación de la estructura al estado pernigranilina base, sugiriendo que el polímero participa en la reducción del precursor de platino<sup>42</sup>. En base al grado de desarrollo de la banda situada a 848 cm<sup>-1</sup>, es posible estimar el grado de oxidación de la estructura o abundancia de dominios de pernigranilina, cuya extensión en los distintos catalizadores sigue la

tendencia:  $\text{SPAN}(\text{BH}_\text{A})\text{-Pt}_{20} < \text{PANI}(\text{BH}_\text{E})\text{-Pt}_{20} < \text{PANI}(\text{BH}_\text{A})\text{-Pt}_{20}$ , mientras que para  $\text{SPAN}(\text{BH}_\text{E})\text{-Pt}_{20}$  la formación de pernigranilina no es significativa.

### 3.3. Conclusiones de la preparación de catalizadores con BH

Los resultados del estudio de la preparación de nanopartículas con BH no mejoran los obtenidos previamente mediante el método de reducción con EG, no obstante, permiten extraer una serie de conclusiones que son relevantes:

La reducción con BH permite la formación de partículas nanométricas de Pt, tanto en medio acuoso como en EG. Los tamaños promedio (2.5 a 4.0 nm) y la amplitud de los histogramas ( $\pm 0.6$  a 1.6 nm) son comparables o ligeramente superiores a los obtenidos mediante la reducción con EG, pero en este caso se logra sin necesidad de calentamiento y sin uso de agentes surfactantes.

Sobre soportes poliméricos la reducción con BH en medio EG produce partículas de tamaño similar independientemente de la naturaleza del sustrato, mientras que en medio acuoso la dimensión media de las partículas se mantiene para PANI y aumenta en 0.9 nm para SPAN. Además, las imágenes TEM muestran que usando EG como medio de reducción los depósitos superficiales de partículas aglomeradas predominan. Este tipo de depósitos también están presentes en la  $\text{PANI}(\text{BH}_\text{A})\text{-Pt}_{20}$  junto a partículas metálicas dispersas en el seno del polímero, mientras que para la  $\text{SPAN}(\text{BH}_\text{A})\text{-Pt}_{20}$  la distribución en el seno predomina claramente sobre la formación de depósitos. Esto parece estar relacionado con la velocidad de difusión de las especies en el seno de la matriz. En medio EG donde el mojado del polímero no es bueno las partículas se forman preferentemente en la disolución, y se acumulan en la superficie de las estructuras poliméricas. En el caso de la PANI en medio acuoso el mojado es algo mejor y la difusión de los reactivos para dar lugar a partículas en el seno comienza a ser significativa. El caso de la SPAN es singular ya que no aparecen depósitos superficiales, lo que es lógico ya que la presencia del anión sulfonato confiere mayor carácter hidrofílico y una matriz menos compacta debido a los efectos estéricos que introduce, favoreciendo el mojado y difusión de los reactivos hacia el seno del polímero. Los sitios de nucleación se encuentran, por tanto, en el seno del polímero y el crecimiento de los

cristales se ve influido por la confinación, conduciendo a un aumento en el tamaño final de las partículas.

Se ha podido constatar para los catalizadores de base polimérica que el estado de oxidación del Pt en el catalizador es mixto, coexistiendo Pt (0) y Pt (II) en proporciones equivalentes. Este hecho también ha sido observado en estudios anteriores empleando el método de reducción con EG para soportes carbonosos<sup>31</sup>, quienes atribuyen la presencia de Pt(II), en un porcentaje que oscila entre el 20-30 %, a la oxidación de las superficie de las partículas por exposición al ambiente tras la síntesis. Sin embargo, en el presente estudio, este hecho unido a la oxidación del polímero al estado pernigranilina observada por FTIR sugiere que la reducción con BH no es del todo eficiente, a pesar de emplear un exceso de 50 a 1 (100:1 en nº electrones), haciendo necesaria la participación del propio polímero en la reducción de las partículas depositadas.

Un análisis de los espectros FTIR para los catalizadores sintetizados con BH a temperatura ambiente indica claramente que la presencia de partículas de Pt metálico en estrecho contacto con la matriz polimérica es la responsable de la segmentación de las cadenas y no así el calentamiento. Esto se deduce del hecho de que los polímeros muestren las mismas bandas de degradación que los obtenidos en el estudio anterior a 80 y 100 °C, y que dichas bandas sean más intensas en aquellos polímeros en que la dispersión de las partículas en el seno de la matriz es mejor. Resulta incierto si la degradación del polímero es la única responsable de la escasa actividad catalítica para la oxidación de metanol, o si bien puede influir algún otro factor, como por ejemplo una baja permeabilidad del polímero al metanol. Generalmente, la permeabilidad del metanol se considera adecuada, mientras que la degradación del polímero puede tener un doble efecto nocivo: pérdida de conductividad del polímero con aislamiento de la fase metálica y formación de pequeñas moléculas orgánicas que pueden envenenar la superficie del platino, por lo que resulta la opción más probable.

#### **4. CONCLUSIONES**

1) La reducción con EG a temperaturas de tan solo 80 °C durante 2h30min permite preparar catalizadores soportados sobre PANI/Vulcan con una eficiencia próxima al 100% en la reducción e inmovilización del Pt. Los catalizadores preparados con un

porcentaje másico del 50% en Pt presentan una óptima distribución de las partículas sobre el soporte, con una dispersión estrecha de tamaños (2-3 nm) y un nivel de agregación bajo, atribuido comúnmente al agente surfactante PVP, independientemente del soporte empleado. A 60 °C el EG no es capaz de reducir el precursor de Pt (IV) a Pt (0).

2) La actividad por gramo de fase activa propia del catalizador Vulcan-Pt<sub>50</sub> supera en un orden de magnitud a la de los catalizadores preparados sobre polímeros conductores (180 frente a 12-26 mA/mg<sub>Pt</sub>). El rendimiento de los catalizadores poliméricos puede llegar a duplicarse mediante un protocolo de limpieza electroquímico ciclando hasta 1.2 V durante 10 min. A tiempos superiores la actividad disminuye debido a la sinterización de las partículas de Pt.

3) El anormalmente elevado efecto Stark electroquímico observado para el polímero PANI(EG)-Pt<sub>50</sub> sugiere una mayor resistencia al envenenamiento, respecto a otros electrodos de Pt, tanto en forma de macroelectrodos como de nanopartículas soportadas. De forma tentativa es posible relacionar este fenómeno con un efecto sinérgico entre la PANI y las partículas nanométricas de Pt. Es posible que éste se deba a un aumento de la densidad de especies oxigenadas en la superficie del Pt como resultado de una estrecha interacción con el polímero, facilitando así la oxidación del CO a CO<sub>2</sub>.

4) El uso de BH permite llevar a cabo síntesis de catalizadores a temperatura ambiente, haciendo prescindible el uso de agente surfactante. El uso de un exceso molar 50:1 de oxidante no permite alcanzar la reducción de todo el Pt inmovilizado al estado metálico. Las partículas mantienen tamaños comparables a los obtenidos con EG (2.5-4 nm). El uso medio acuoso y la presencia de aniones sulfonato en la estructura polimérica optimizan la dispersión de las partículas en la matriz polimérica.

5) El contacto íntimo de las partículas metálicas con la matriz polimérica ocasiona la segmentación de las cadenas del polímero, lo que puede llegar a ocasionar el aislamiento parcial de la fase activa y el envenenamiento de su superficie con los subproductos originados en la hidrólisis del polímero. Esta es la hipótesis más probable a la vista de los resultados del análisis FTIR y explicaría la escasa actividad catalítica de los catalizadores poliméricos en todos los casos.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- 
- <sup>1</sup> Z. Zhou, S. Wang, W. Zhou, G. Wang, L. Jiang, W. Li, S. Song, J. Liu, G. Sun, Q. Xin, *Chem. Comm.* (2003) 394.
- <sup>2</sup> C.A. Bessel, K. Laubernds, N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 1115.
- <sup>3</sup> W. Li, C. Liang, W. Zhou, J. Qiu, G. Sun, Q. Xin, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 6292.
- <sup>4</sup> E. Antolini, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 2995.
- <sup>5</sup> J. Roziere, D.J. Jones, *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 503.
- <sup>6</sup> K.Y. Chan, J. Ding, J. Ren, S. Cheng, K.Y. Tsang, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 505.
- <sup>7</sup> S.D. Knights, K.M. Colbow, J. St-Pierre, D.P. Wilkinson, *J. Power Sources* 127 (2004) 127.
- <sup>8</sup> R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinsky, J. Boncella, J.E. McGrath, M. Inaba, K. Miyake, M. Hori, K. Ota, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. Kimijima, N. Iwashita, *Chem. Rev.* 107 (2007) 3904.
- <sup>9</sup> Y. Shao, G. Yin, Z. Wang, Y. Gao, *J. Power Sources* 167 (2007) 235.
- <sup>10</sup> R. Dillon, S. Srinivasan, A.S. Arico, V. Antonucci, *J. Power Sources* 127 (2004) 112.
- <sup>11</sup> M. Schulze, M. vonBradke, R. Reissner, M. Lorenz, E. Gulzow, *Fresenius J. Anal. Chem.* 365 (1999) 123.
- <sup>12</sup> C.H. Park, M.A. Sciboh, H.J. Kim, J.H. Oh, S.A. Hong, H.Y. Ha, *J. Power Sources* 162 (2006) 1023.
- <sup>13</sup> E. Antolini, E.R. González, *Appl. Cat. A. General* 365 (2009) 1.
- <sup>14</sup> M.C. Lefebvre, Z. Qi, P.G. Pickup, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2054.



- <sup>15</sup> M. Michel, F. Ettingshausen, A. Wolz, C. Roth, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 3796.
- <sup>16</sup> H. Yang, T. Lu, K. Xue, S. Sun, G. Lu, S. Chen, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2302.
- <sup>17</sup> A.A. Mikhailova, E.B. Molodkina, O.A. Khazova, V.S. Bagotzky, *J. Electroanal. Chem.* 509 (2001) 119.
- <sup>18</sup> Z. Chen, L. Xu, W. Li, M. Waje, Y. Yan, *Nanotechnology* 17 (2006) 5254.
- <sup>19</sup> C.T. Habke, M.S. Wrighton, *Langmuir* 7 (1991) 1305.
- <sup>20</sup> C. Coutanceau, M.J. Croissant, T. Napporn, C. Lamy, *Electrochim. Acta* 46 (2000) 579.
- <sup>21</sup> Y.M. Maksimov, T.D. Gladysheva, B.I. Podlovchenko, *Russ. J. Electrochem.* 37 (2001) 554.
- <sup>22</sup> L.M. Huang, W.R. Tang, T.C. Wen, *J. Power Sources* 164 (2007) 519.
- <sup>23</sup> S. Kim, S.J. Park, *Sol. State Ionics* 178 (2008) 1915.
- <sup>24</sup> S. Domínguez-Domínguez, J. Arias-Pardilla, A. Berenguer-Murcia, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 259.
- <sup>25</sup> R.K. Pandey, V. Lakshminarayanan, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 21596.
- <sup>26</sup> M. Chen, Y. Xing, *Langmuir* 21 (2005) 9334.
- <sup>27</sup> R. Ansari, W.E. Price, G.G. Wallace, *Polymer* 37 (1996) 917.
- <sup>28</sup> P. Rannou, M. Nechtschein, *Synth. Met.* 84 (1997) 755.
- <sup>29</sup> J.I. Langford, A.J.C. Wilson, *J. Appl. Cryst.* 11 (1978) 102.
- <sup>30</sup> <http://www.lasurface.com> (base de datos XPS y AES en línea).
- <sup>31</sup> M. Sevilla, C. Sanchis, T. Valdés-Solís, E. Morallón, A.B. Fuertes, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 9749.

- 
- <sup>32</sup> J. Shan, P.G. Pickup, *Electrochim. Acta* 46 (2000) 119.
- <sup>33</sup> F. Zaragoza-Martín, D. Sopena-Escario, E. Morallón, C. Salinas-Martínez de Lecea, *J. Power Sources* 171 (2007) 302.
- <sup>34</sup> Y. Shao, G. Yin, Y. Gao, P. Shi, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) 1093.
- <sup>35</sup> S.K. Mondal, N. Munichandraiah, *J. Electroanal. Chem.* 595 (2006) 78.
- <sup>36</sup> G. Socrates, "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts" - *John Wiley & Sons* (2004).
- <sup>37</sup> F. Kitamura, M. Takahashi, M. Ito, *J. Phys. Chem. B* 92 (1988) 3320.
- <sup>38</sup> S.A. Wasileski, M.J. Weaver, M.T.M. Koper, *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001) 344.
- <sup>39</sup> J.R.C. Salgado, J.J. Quintana, L. Calvillo, M.J. Lazare, P.L. Cabot, I. Esparbé, E. Pastor, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 6796.
- <sup>40</sup> David R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics" - 76<sup>th</sup> Edition - *CRC Press* (1995-1996).
- <sup>41</sup> P. Kim, J.B. Joo, W. Kim, J. Kim, I.K. Song, Y. Yi, *J. Power Sources* 160 (2006) 987.
- <sup>42</sup> S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 12496.



## ***Capítulo IV:***

# ***Técnicas de análisis y procedimientos experimentales***



## **CAPÍTULO IV: Técnicas de análisis y procedimientos experimentales**

En el presente capítulo se describen brevemente las principales técnicas de análisis y procedimientos experimentales empleados en los capítulos anteriores.

### **1. TÉCNICAS ANALÍTICAS**

#### *1.1 Técnicas para el análisis de muestras sólidas*

##### *1.1.1. Análisis Elemental*

Esta técnica se ha empleado para la determinación cuantitativa de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presentes en muestras de polímeros pulverulentos. La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura entre 950 y 1100°C. La presión, temperatura y volumen son parámetros que se controlan a lo largo de todo el proceso.

El equipo empleado es un modelo EA 1108-Elemental Analyser de la marca Carlo Erba Instruments. En él diferentes productos de combustión  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{SO}_2$ , son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que mide una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla. El análisis de una muestra patrón de composición conocida (sulfamida) es necesario para calibrar el equipo en las condiciones de trabajo particulares de cada día.

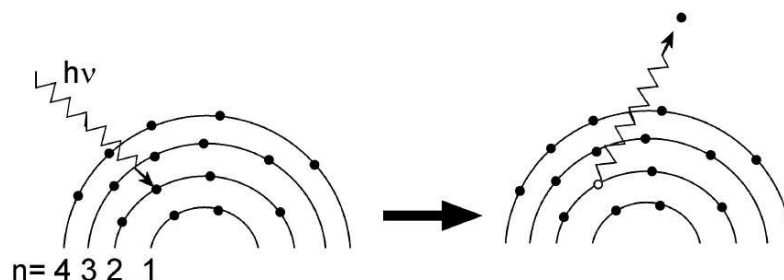
A la hora de preparar muestras para esta técnica es importante asegurarse de que no queden restos de disolventes, por lo que las muestras se analizan tras haberlas tenido 12-24 horas en vacío. Las muestras deben ser homogéneas, por ello es preferible en el caso de muestras sólidas que se encuentren molidas o trituradas para facilitar su combustión. Cantidades típicas de 5-10 mg son suficientes para unos resultados confiables.

El carácter cuantitativo del análisis permite establecer el porcentaje másico de cada uno de los elementos detectados y estimar el porcentaje correspondiente a elementos no analizados. En el caso de las muestras poliméricas tipo PANI y SPAN, los elementos presentes no detectados son típicamente el O y el Cl.

### 1.1.2. Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) es una técnica espectroscópica muy utilizada en la caracterización superficial de sólidos. Esta técnica fue desarrollada por Kai Siegbahn y colaboradores en los años 50 y 60. Ellos desarrollaron la instrumentación y teoría necesaria para su utilización. En 1981 se le concedió el premio Nobel en Física por esta contribución.

Basándose en el efecto fotoeléctrico, la técnica consiste en determinar la energía cinética de los electrones que son fotoemitidos desde el material cuando el mismo es irradiado con un haz ionizante en el rango de rayos X suaves. La energía cinética de los electrones es característica de la energía de cada nivel electrónico y, por tanto, de la naturaleza de cada átomo emisor. Por su parte la profundidad de muestreo depende entre otros factores de la energía del haz ionizante, para un haz incidente con una energía de 1 keV como los empleados en esta técnica, el recorrido libre promedio de un electrón arrancado se encuentra entre 30 y 50 Å, siendo este el intervalo de profundidades típicamente analizado. El efecto fotoeléctrico producido durante el análisis XPS se muestra de forma esquemática en la Esquema 4.1.



**Esquema 4.1.** Esquema de la interacción ionizante de la radiación de rayos-X en los niveles internos de un átomo.

La energía cinética de los electrones detectados se correlaciona con la energía del nivel electrónico del que procede mediante la siguiente expresión (Ecuación 4.1):

$$E_c = E_{hv} - E_{lig} - \Phi \quad (Ec. 4.1),$$

donde  $E_c$  es la energía cinética del electrón emitido,  $E_{hv}$  es la energía de la fuente de rayos-X utilizada,  $E_{lig}$  es la energía de ligadura, característica del nivel electrónico del que es arrancado y  $\Phi$  es la función de trabajo determinada por la influencia de dos factores, el espectrómetro y la muestra.

Para un determinado átomo se pueden encontrar distintas energías para los diferentes electrones en capas internas o en capas de valencia. Las energías de ligadura dependen tanto del átomo de procedencia como del estado de valencia del átomo en cuestión, por lo que, mediante esta técnica podemos obtener tanto información de la naturaleza de los átomos (composición elemental) como de su estado de oxidación en la superficie. Como norma general cabe indicar que la  $E_{lig}$  aumenta al aumentar el estado de oxidación del átomo.

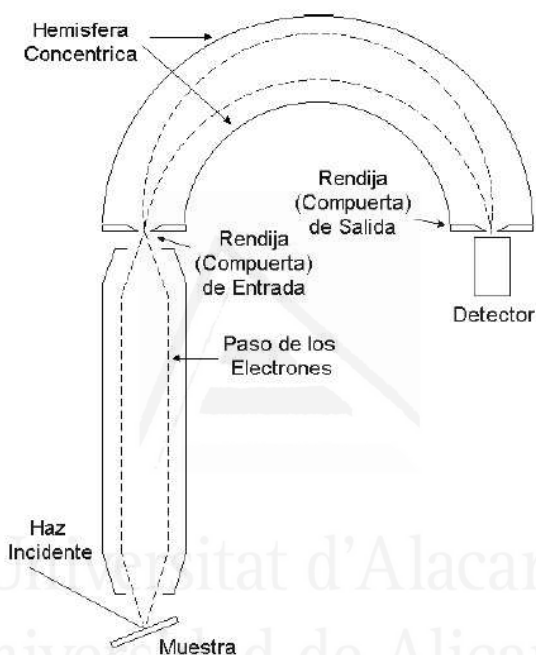
La anchura del pico de energía del electrón emitido está determinada por diversos factores: el tiempo de vida del hueco que ha dejado el electrón, la fuente de rayos X utilizada y la resolución del analizador. El tiempo de vida del hueco confiere al pico una forma Lorentziana. Sin embargo, los otros factores instrumentales, la fuente de rayos x y el analizador, contribuyen a la forma del pico con una curva Gaussiana. Por este motivo, se habla de picos XPS con forma Lorentziana-Gaussiana (*pseudo-Voigt*). Aunque se ha asumido que la emisión del electrón siempre es elástica, el electrón puede perder energía por choques producidos durante su salida del átomo provocando la aparición de una cola en el pico principal en la región de alta energía de ligadura o baja energía cinética.

El equipo de análisis XPS está integrado por los siguientes componentes:

- Un sistema de introducción y manipulación de muestras.
- Una cámara de pretratamiento con atmósfera y temperatura controlada.
- Un sistema de Ultra Alto Vacío UHV compuesto por bombas turbo-moleculares y bombas iónicas apoyadas con vacíos previos, producidos por bombas rotatorias de aceite. El Ultra Alto Vacío se requiere para facilitar que los electrones alcancen el analizador sin que colisionen con moléculas gaseosas residuales y evitar así la pérdida de la señal. La presión empleada en la cámara de análisis de  $5 \cdot 10^{-7}$  Pa.



- La fuente de rayos X está constituida por un ánodo de Mg o Al, que sufre el impacto de electrones de alta energía procedentes de un filamento de W. Tras el impacto, en el análisis se emplearon los electrones de la línea de emisión de mayor intensidad, la  $K_{\alpha}$
- Un sistema de detección con analizador de energía semiesférico, compuesto por dos hemisferios polarizados negativamente a distinto potencial (Esquema 4.2), que recoge los fotoelectrones emitidos y los discrimina en función de su energía cinética en base a la trayectoria descrita.
- Un sistema informático que se encarga de controlar el espectrómetro y de procesar los datos adquiridos.



**Esquema 4.2.** Esquema de los componentes básicos en el interior de la cámara del XPS, incluyendo una descripción de funcionamiento del analizador semiesférico.

Los espectros XPS han sido obtenidos con un espectrómetro de electrones VG-Microtech Multilab 3000, equipado con una fuente de rayos X de Mg  $K_{\alpha 1,2}$  de 1253,6 eV. A la hora de analizar los espectros se tomó como patrón la energía de ligadura del pico de carbono 1s a 284,6 eV. La precisión de los valores de energía de ligadura es de  $\pm 0,2$  eV. Los valores de energía de ligadura se obtuvieron mediante un ajuste de los datos experimentales, donde los picos se deconvolucionaron con funciones mixtas lorentziana-gaussiana (*pseudo-Voigt*) en una proporción 30-70% respectivamente, después de haber eliminado la línea base en forma sigmoide.

El XPS permite cuantificar la abundancia relativa de los distintos elementos detectados ( $C_A$ ). Para ello se usan las áreas de los picos ( $I_A$ ), estimadas con una corrección adecuada de la línea base. El área de cada pico principal debe ser ponderada por un factor ( $S_A$ ), obtenido a partir de la denominada “sección de fotoionización” ( $\sigma$ ), que es un parámetro que expresa la probabilidad de transición por unidad de tiempo para la excitación de un fotoelectrón sometido a un determinado flujo de fotones. Este parámetro depende principalmente de la energía de la radiación fotoionizante, del número atómico del elemento y del nivel de ionizado ( $n, l$ ).

$$C_A = \frac{I_A/S_A}{\sum_n (I_n/S_n)} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

Las muestras sólidas son prensadas justo antes de su análisis, empleando unos 5 mg por pastilla, por ello es conveniente partir de muestras molidas previamente. Debido a las condiciones de UHV, es importante someter las muestras a un secado exhaustivo antes de ser introducidas en el equipo.

### 1.1.3. Espectroscopía FTIR en modo de transmisión

La espectroscopía infrarroja es una de las técnicas que más ha contribuido a la determinación estructural en la química orgánica y de polímeros. Siendo su variante más extendida la denominada espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared*, FTIR), gracias a su rapidez de muestreo y excelente sensibilidad la han convertido en una técnica de análisis rutinario en la ciencia de materiales.

Se basa en el análisis de la información vibracional contenida en un haz de luz infrarroja tras su interacción con una muestra problema. Los espectros resultantes representan la intensidad ( $I$ ) de la radiación transmitida ( $I/I_0$ , transmitancia) o absorbida ( $-\log_{10}(I/I_0)$ , absorbancia) a su paso por la muestra frente al número de onda, o número de ciclos por unidad de longitud,  $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ , que es una magnitud proporcional a la frecuencia y, por tanto, a la energía de la radiación.

Los enlaces entre los átomos que conforman las moléculas discretas y las macromoléculas presentan energías características para la excitación de sus distintos modos vibracionales, los cuales quedan en el rango de energías de la radiación infrarroja, típicamente  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $0.50$  a  $0.05\text{ eV}$ ). Dichas energías dependen de la naturaleza de los átomos directamente enlazados, del orden del enlace, del tipo de vibración (tensión simétrica/antisimétrica,  $\nu$  - flexión/deformación en el plano y fuera del plano) y en menor medida de efectos electrónicos del entorno molecular o del medio que lo rodea. A la frecuencia característica para excitar uno de los modos vibracionales de un determinado enlace o grupo funcional presente en la muestra, el espectro de infrarrojo presentará un pico negativo en el espectro de transmisión, correspondiente a la absorción de radiación que ha tenido lugar. La intensidad de este pico depende de la concentración del grupo responsable, así como de un parámetro cuántico que describe la eficiencia con que se da la absorción.

El impulso definitivo a la espectroscopía infrarroja puede atribuirse a la aparición de los aparatos de FTIR. Estos espectrofotómetros están provistos de un dispositivo denominado interferómetro de Michelson que permite obtener de forma instantánea el espectro IR completo, mediante el tratamiento matemático de las señales previamente interferidas mediante la transformada de Fourier. Los espectrofotómetros FTIR permiten obtener buenas relaciones señal-ruido mediante el acumulado de varias decenas de espectros consecutivos en tiempos de operación inferiores al minuto.

La configuración de transmisión es la más extendida para muestras sólidas pulverulentas. En esta configuración la muestra se muele junto con un gran exceso de bromuro potásico anhidro KBr ( $500:1$ ) y se coloca en un pastillero de acero, donde se conforma la pastilla bajo la aplicación de una fuerza de  $10\text{ Tn}$  ( $\sim 75\text{ MPa}$ ) durante  $10$  minutos. La pastilla así preparada se interpone en la trayectoria de paso del haz de infrarrojo en su camino hacia el detector, dentro de una cámara purgada de manera continua con aire libre de humedad y  $\text{CO}_2$ , posibles interferentes del espectro. Para mejorar la limpieza del espectro obtenido se le substraen un espectro adquirido en ausencia de la muestra.

Para la obtención de un buen espectro IR es imprescindible partir de la muestra en perfecto estado de sequedad, ya que el agua es un fuerte absorbente de la radiación IR e interfiere en el espectro aún en concentraciones bajas. Para ello es conveniente efectuar

una etapa previa de secado de la muestra sólida (24h en vacío dinámico) y del bromuro potásico (calentamiento en estufa a 100°C). El equipo empleado fue un espectrofotómetro *Nicolet 5700* con detector sulfato de triglicina deuterada, (*deuterated triglicine sulfate*, DTGS). Cada espectro se obtuvo mediante la acumulación de 50 interferogramas, con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>.

#### 1.1.4. Difracción de Rayos-X (XRD)

La difracción de rayos X (*X-Ray Diffraction*, XRD) es una técnica de gran interés en análisis cristalográfico. El fundamento de la técnica se basa en la interferencia que produce un cristal (ordenación atómica cristalina) en un haz de rayos X. Los rayos X tienen longitudes de onda del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias entre los planos cristalinos (o atómicos). Las distancias interplanares se relacionan con los ángulos de difracción a través de la ley de Bragg (Ecuación 4.3):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (\text{Ec. 4.3}),$$

en la que  $n$  es un número entero ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia entre los planos atómicos de la red cristalina que producen la difracción y  $\theta$ , el ángulo de Bragg.

En el análisis de los espectros de difracción de rayos X se ha empleado el método de Rietveld. Este método utiliza una función para ajustar los picos experimentales del difractograma a una función pseudo-Voigt, que es una combinación lineal entre una función Lorentziana y una función Gaussiana. Los parámetros ajustables con esta función son la posición del pico de difracción ( $2\theta$ ), la anchura a mitad de altura del pico de difracción (*Full Width at Half Maximum*, FWHM), la intensidad ( $I$ ) y la componente gaussiana de la función *pseudo-Voigt*. Con la medida precisa de los ángulos de difracción e intensidad de los picos y una adecuada base de datos es posible identificar la naturaleza del material inorgánico y su estructura cristalográfica.

En el presente estudio, el XRD tiene particular interés dada su capacidad para estimar el tamaño de los dominios cristalinos presentes en una muestra. El ensanchamiento de los picos de difracción es el parámetro que alberga dicha información. Cuando se analizan cristales de pequeño tamaño o cuando existen defectos cristalinos, la interferencia no es total, por lo que se obtiene una distribución de intensidades que da lugar al ensanchamiento de la línea de difracción. Así, el ensanchamiento de las líneas de difracción es mayor cuanto menor sea el tamaño de las cristalitas presentes en la muestra y cuanto mayor sea su imperfección o amorficidad.

Sin embargo, el ensanchamiento de la línea de difracción tiene, además de la contribución de la muestra, una contribución instrumental que debe ser corregida. Esta contribución instrumental al ensanchamiento del pico de difracción es causada por el funcionamiento no ideal de difractómetro como, por ejemplo, el monocromismo imperfecto de la radiación usada, que introduce asimetría al pico de difracción, y puede ser determinada utilizando un patrón estándar, que suele ser una muestra que contiene cristalitas muy grandes de un compuesto conocido, lo que produce un pico de difracción muy estrecho. El patrón generalmente utilizado es el  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> puro.

Una vez corregida la contribución experimental al ensanchamiento de los picos de difracción, es posible estimar el tamaño medio de las cristalitas de un determinado sólido empleando la ecuación de Scherrer. Para ello se utiliza el valor de FWHM obtenido en el ajuste a la función pseudo- Voigt. La ecuación de Scherrer (Ecuación 4.4) muestra la relación entre ensanchamiento de la línea de difracción y tamaño de la cristalita:

$$L = \frac{\lambda \cdot K}{\beta_{2\theta} \cos \theta} \quad (\text{Ec. 4.4}),$$

donde  $L$  es el tamaño de los dominios cristalinos con la orientación del pico elegido;  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación empleada (0.15406 nm);  $\beta_{2\theta}$  es un parámetro relacionado con la anchura del pico, siendo el FWHM el más habitual;  $\cos \theta$  es el coseno del ángulo de Bragg al que aparece el pico que se desea analizar; por último,  $K$  es un factor de forma que depende de tres variables, (i) la forma de las partículas, (ii) el tipo de empaquetamiento de los átomos y (iii) el modo en que se estima  $\beta_{2\theta}$ . Un valor

típico para partículas esféricas con simetría cúbica y estimación del ancho mediante FWHM es  $K = 0.94$ .

Los análisis de difracción de rayos X de las distintas muestras han sido realizados en los con un difractómetro Bruker D8-Advance, con cámara de alta temperatura (hasta 900°C) y con un generador de rayos-x KRISTALLOFLEX K 760-80F (Potencia: 3000 W, Tensión: 20-60 kV y Corriente: 5-80 mA). La radiación incidente utilizada ha sido la del Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). La señal es filtrada por Ni y un monocromador situado entre la muestra y el detector. La velocidad de barrido angular típicamente empleada en los análisis es de 1 °/min.

#### *1.1.5. Análisis Termogravimétrico (TGA)*

La Termogravimetría (*Thermo-Gravimetric Analysis*, TGA) es una técnica sencilla basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se le aplica un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Generalmente durante el calentamiento de la muestra, ésta suele experimentar un descenso motivado por la deshidratación, la desorción de grupos funcionales que evolucionan para formar gases, o la combustión del material másico si este es de naturaleza carbonosa y la atmósfera contiene O<sub>2</sub>. En presencia de O<sub>2</sub> también pueden registrarse ganancias de masa por formación de óxidos a partir de materiales en estado reducido.

El perfil de la gravimetría da información poco específica sobre el material, no obstante, informa con precisión sobre su estabilidad frente al tratamiento térmico en unas determinadas condiciones. Es útil, no obstante, para determinar la presencia de humedad y agua de hidratación en las muestras, ya que su desorción suele ocurrir en el rango de temperaturas más bajo antes de que comience su descomposición. El acoplamiento a un espectrómetro de masas (TGA-MS) es una de las estrategias más habituales para explotar el potencial de especiación de la termogravimetría y ha encontrado gran aplicación en el estudio de carbones activos entre otros materiales.

En el caso de materiales susceptibles de ser consumidos mediante combustión en atmósfera de O<sub>2</sub>, el TGA permite estimar el contenido en componentes inorgánicos de la muestra, convirtiéndose en una valiosa técnica cuantitativa. Es por ello que su

aplicación es rutinaria en la determinación del porcentaje másico en catalizadores formados por una fase inorgánica soportada sobre una base carbonosa o polimérica.

Los análisis de TGA de las distintas muestras han sido realizados empleando un equipo TG-DTA de METTLER TOLEDO modelo TGA/SDTA851/1600/LG. La atmósfera elegida para lograr la combustión de los soportes está compuesta por una mezcla al 10% de O<sub>2</sub> en He, empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 800 °C.

### 1.2. Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas permiten el análisis de los procesos que ocurren en la superficie de un electrodo (electrodo de trabajo o *working electrode*, WE) sumergido en un electrolito. La información fundamental de esta técnica viene dada por la cantidad de corriente eléctrica ( $i$ ) que pasa a través del electrodo como respuesta a un estímulo, en una determinada escala de tiempo. El estímulo al que se hace referencia es una diferencia de potencial ( $\Delta E$ ) aplicada respecto a otro electrodo.

La corriente medida sobre el electrodo tiene un doble origen, ya que puede proceder tanto de i) la migración de iones para compensar cargas fijas en la superficie del electrodo (fenómenos capacitivos), como de ii) moléculas que experimentan una reacción redox como resultado del potencial electroquímico establecido (fenómenos farádicos).

#### *1.2.1. Célula electroquímica de 3 electrodos*

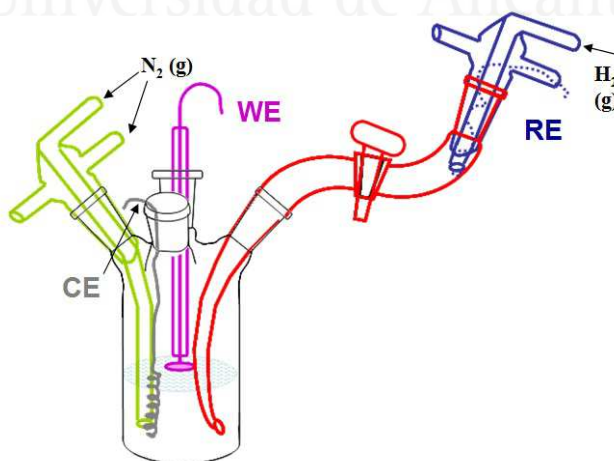
La sencilla descripción del fenómeno electroquímico realizada en la introducción requiere el uso de dos electrodos auxiliares además del electrodo que se desea caracterizar. Estos deben ser cuidadosamente seleccionados para alcanzar unas condiciones óptimas de análisis:

- Para que circule corriente es necesario un segundo electrodo sumergido en la disolución (contra-electrodo o *counter-electrode*, CE). Sobre él tiene lugar una reacción complementaria a las del WE que cierra el tránsito de cargas a través del sistema.

Generalmente se tratará de un material inerte cuya reactividad electroquímica no implique la disolución de iones metálicos. El Pt, el Au y los materiales carbonosos inertes son algunos de los más adecuados.

- Para que un adecuado control del potencial aplicado sobre el WE pueda llevarse a cabo es necesario un tercer electrodo (electrodo de referencia o *reference electrode*, RE). Si bien es cierto que para aplicar una diferencia de potencial solo es necesaria la presencia de dos electrodos en una disolución, el control sobre el potencial electroquímico experimentado por un electrodo en concreto (WE) solo puede establecerse con precisión cuando sobre el segundo electrodo (RE) no circula una corriente. Entre los electrodos de referencia más comunes se encuentran los de burbujeo de  $H_2$  (g) sobre electrodo inerte (Pt), generalmente denominados referencias de hidrógeno (*Normal Hydrogen Electrode*, NHE, para  $pH=0$  y *Reversible Hydrogen Electrode*, RHE para  $pH \neq 0$ ) ; los de segunda especie como el  $Ag/AgCl$  y el de calomelanos ( $Hg/Hg_2Cl_2$ ) generalmente sumergidos en disoluciones concentradas de  $NaCl$  o  $KCl$ ; así como electrodos denominados *pseudo*-referencia por tener un potencial más sensible a las condiciones del puesto, siendo el más típico el formado por un hilo de  $Ag$  sumergido directamente en el electrolito de trabajo.

El recipiente que contiene los tres electrodos inmersos en la disolución de trabajo recibe el nombre de célula electroquímica (Esquema 4.3):



**Esquema 4.3.** Ilustración de una célula electroquímica de 3 electrodos, con RE en capilar Luggin.

Además de los tres electrodos ya mencionados, se emplea un pasador de gases para lograr una adecuada desoxigenación de la disolución mediante purga de  $N_2$  (g). Este



suele realizarse a través de un burbujeo constante durante al menos 10 minutos antes de comenzar el experimento, que continúa purgando el ambiente de la célula mientras se efectúan las medidas. El otro accesorio habitual es un capilar Luggin provisto de una llave que permite mantener el electrodo de referencia un pequeño compartimento saturado de  $H_2$  (g) y ajeno a posibles cambios en la composición de la disolución. El uso de un hilo de Pt como parte del sistema referencia aconseja llenar el Luggin con una disolución que sólo contenga el electrolito soporte y quede libre de cualquier especie que pueda reaccionar sobre la superficie del metal. Este accesorio es prescindible en caso de emplearse electrodos de Ag/AgCl o calomelanos.

Los electrodos auxiliares comúnmente empleados en este estudio son los siguientes:

-contra-electrodo, CE: hilo de Pt.

-electrodo de referencia, RE: RHE ( $E = -0.059 \cdot pH \text{ V}_{\text{NHE}}$ ), Ag/AgCl en 3 M KCl (+0.19  $\text{V}_{\text{NHE}}$ ) y puntualmente el electrodo Hg/HgCl<sub>2</sub> en KCl (sat.) (+0.24  $\text{V}_{\text{NHE}}$ ). Todos los experimentos electroquímicos son representados usando la escala NHE para mejorar la cohesión de los resultados a través de las distintas secciones. En caso de no hacerse el cambio de escala a NHE, la nueva escala empleada y su valor respecto a NHE será indicado.

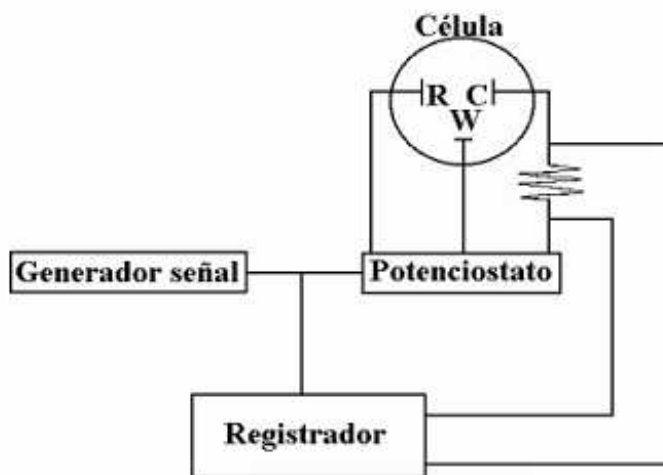
### 1.2.2.- Dispositivos electrónicos para la electroquímica

Además de los electrodos, se necesita un dispositivo electrónico que permita fijar el potencial entre el WE y el RE, a la vez que mide la corriente entre WE y CE. Para explotar todas las posibilidades de la electroquímica es necesario que estos dispositivos sean capaces de generar programas de potencial complejos tales como: barridos de potencial a distintas velocidades, saltos sencillos o múltiples entre distintos valores de potencial, programas cíclicos, etc. Es por ello que un sistema electroquímico completo implica además de la célula los siguientes componentes:

- Un potenciostato.
- Un dispositivo generador de señales (programable), que comunica al potenciostato el potencial a establecer en cada instante.

- Un registrador de papel o interfase que plasme la corriente circulada como función de la variable potencial/tiempo.

Estos componentes se conectan tal como se muestra en el Esquema 4.4.



**Esquema 4.4.** Ilustración de las conexiones establecidas entre los electrodos de la célula electroquímica y los dispositivos electrónicos.

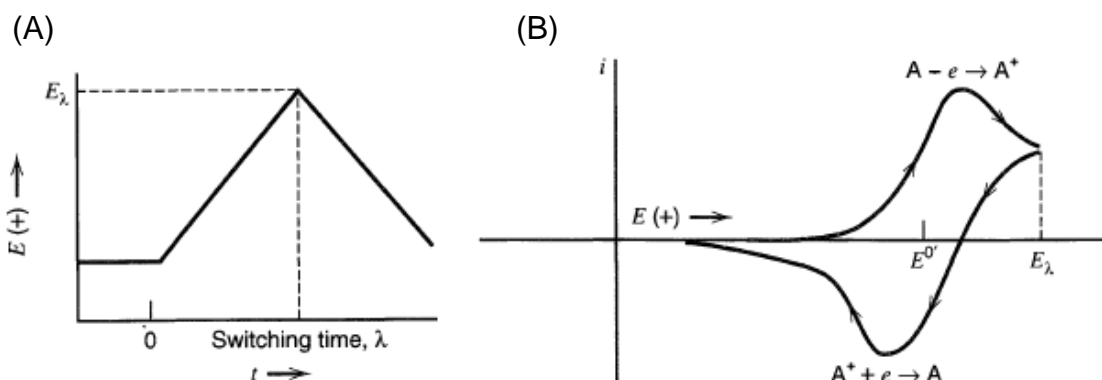
En el presente trabajo los equipos usados fueron un generador de señales EG&G Parc (*Princeton Applied Research*) Mod. 175 y un potenciostato Wenking ST 72 de Bank Elektronik. Por su parte el aparato registrador (XY Recorder – Kipp & Zonen) representa en tiempo real diagramas de intensidad de corriente frente al potencial, denominados voltagramas. Ocasionalmente se empleó un potenciostato y registrador digital eDAQ, controlados por el software eDAQ Chart.

Los estudios de la cinética del ácido ascórbico se llevaron a cabo con un potenciostato  $\mu$ -Autolab III Potentiostat/Galvanostat (EcoChemie), controlado por el software GPES.

### 1.2.3. Voltametría cíclica

La voltametría cíclica es una de las técnicas electroquímicas más empleadas por la óptima relación entre sencillez operacional y la cantidad de información que puede aportar. Se trata de un método potenciodinámico en que el potencial aplicado sobre un electrodo -denominado electrodo de trabajo- es variado a velocidad constante entre dos valores límite de potencial de forma cíclica. El perfil potencial-tiempo de un ciclo es de

tipo triangular (Esquema 4.5.A), en el que el vértice es el límite superior de potencial y la pendiente de los lados la velocidad de barrido.



**Esquema 4.5.** (A) Diagrama potencia-tiempo de un ciclo; (B) Voltaograma típico de una especie redox en disolución, A, que reaccionen reversiblemente.

La respuesta típica de un proceso farádico para la especie A se muestra en la (Esquema 4.5.B). La corriente aumenta a medida que lo hace el sobre-potencial aplicado ( $E - E^{0'}$ ), hasta que se alcanza el máximo gradiente de concentración para la especie reactiva,  $c_A$ , que es el que determina la velocidad a la que difunden las moléculas hacia la superficie. En el máximo de corriente, la concentración de la especie reactiva en la superficie desciende a cero, mientras que el gradiente comienza a disminuir por empobrecimiento del entorno del electrodo en dicha especie. En el barrido catódico el entorno del electrodo se ha enriquecido en la especie  $A^+$ , la reducción de esta especie produce la corriente negativa observada en el voltaograma.

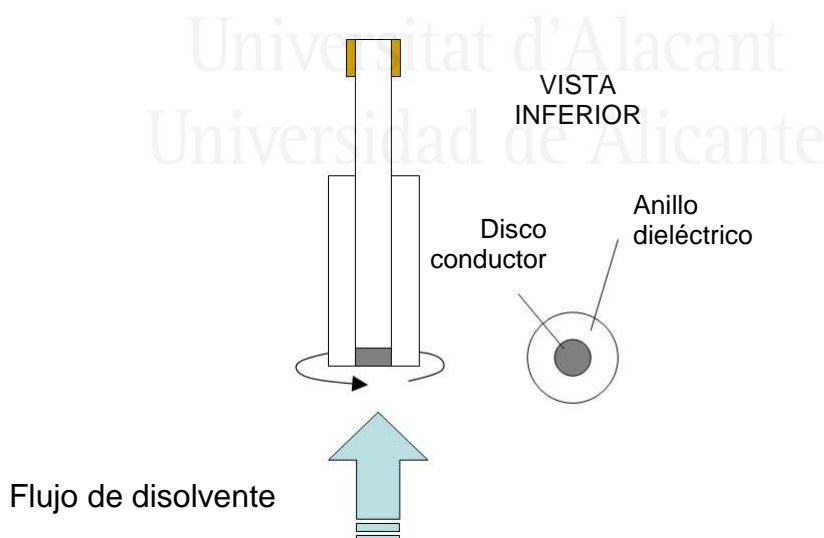
Una particularidad de la voltametría cíclica es que cualquier disolución preparada a partir de A o de  $A^+$ , siempre mostrará los picos correspondientes a las dos especies, debido a que durante el barrido se genera en las inmediaciones del electrodo la que originalmente estaba ausente. Por lo general, Cuando las especies están adsorbidas el pico es simétrico y su máximo coincide en los dos sentidos del barrido, por no tener influencia el control difusional.

A los procesos farádicos descritos se suman los procesos de origen capacitivo, que dan lugar a una línea base horizontal de signo positivo en el barrido anódico (hacia potenciales más positivos) y negativa en el barrido catódico (hacia potenciales más

negativos), como resultado de la migración de iones para compensar la creciente densidad de carga. A esta contribución "de fondo" se le denomina comúnmente "doble capa capacitiva" y su amplitud está relacionada con el área activa real del electrodo. La corrección de la doble capa debe tenerse en cuenta a la hora de estimar la corriente de pico debida a un proceso farádico.

#### 1.2.4. Electrodo de Disco Rotatorio (RDE)

En estudios cinéticos es habitual desear controlar la influencia del factor difusional en el valor de la corriente. Dado que el gradiente de concentración en una disolución estacionaria (sin agitación) varía con el tiempo, la velocidad de difusión lo hace también de manera que interfiere en los valores de corriente medidos. Una forma de mantener constante este factor consiste en el empleo de un electrodo de disco rotatorio (*Rotating Disc Electrode*, RDE). Dicho electrodo consiste en un disco de un material conductor rodeado de un anillo aislante, que permite su inmersión en la disolución. El giro produce un flujo de disolvente constante hacia la superficie del electrodo, lo que mantiene el gradiente de concentración en la inmediación del electrodo constante, o lo que es lo mismo un espesor definido de la capa de difusión de Nernst.



**Esquema 4.6.** Ilustración del funcionamiento del electrodo de disco rotatorio (RDE).

La ecuación de Levich relaciona la corriente límite obtenida con la velocidad de rotación del electrodo (Ecuación 4.5) y encuentra aplicación para una reacción con

control difusional puro aplicando un potencial suficientemente elevado como para que la concentración en la superficie caiga a 0:

$$i_L = 1.56nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_i \quad (\text{Ec. 4.5})$$

donde  $n$  es el número de electrones intercambiados,  $F$  es la constante de Faraday,  $D$  es el coeficiente de difusión,  $\omega$  es la velocidad de rotación,  $\nu$  es la viscosidad cinemática y  $C_i$  es la concentración de la especie en disolución.

El principal interés para su aplicación en el presente trabajo es precisamente la posibilidad de conocer el valor de la constante de velocidad para el transporte de materia,  $k'_D$  que es precisamente el factor de proporcionalidad entre  $i_L$  y  $C_i$ :  $k'_D = 1.56nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}$ .

El RDE empleado en el presente estudio fue el modelo Analytical Rotator AFCPRBE (Pine Instruments) con cabezal intercambiable. El cabezal con disco de carbón vítreo fue el empleado en todos los experimentos.

*El trabajo experimental con esta técnica fue desarrollado durante una estancia de cuatro meses en la Universidad de Southampton (UK), bajo la supervisión del Prof. Phil N. Bartlett y del Dr. Mohamed A. Ghanem.*

### 1.3. Técnicas espectroelectroquímicas

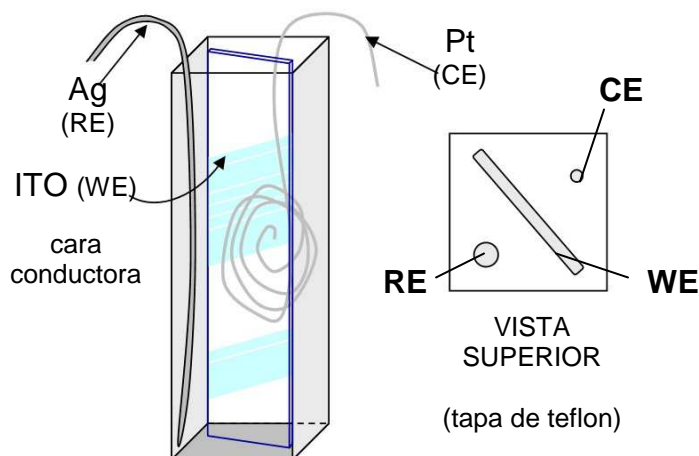
Se conocen como técnicas espectroelectroquímicas, o espectroscopías *in situ*, todas aquellas técnicas espectroscópicas que pueden ser acopladas con éxito a una célula electroquímica, permitiendo el análisis espectroscópico de los cambios asociados a la polarización del electrodo de trabajo, sin necesidad de interrumpir el tratamiento electroquímico. Estas técnicas presentan una gran potencialidad para el estudio del comportamiento de recubrimientos electroactivos. En el caso particular de unos materiales tan complejos como los polímeros conductores, las técnicas espectroelectroquímicas son cruciales para avanzar en la comprensión de su comportamiento.

Una característica común a todas las técnicas *in situ* es la necesidad de adaptar la célula electroquímica a las dimensiones del equipo de medida y las peculiaridades de la técnica en cuestión. Los equipos electrónicos son, sin embargo, los descritos anteriormente: Potenciostato Wenking (*Bank Elektronik*), Generador de Señales EG&G (*Princeton Applied Research*) y un registrador X-Y. Excepto en el caso del EPR *in situ* para el que se usó un potenciostato casero.

### *1.3.1. Espectroscopía UV-Vis-NIR in situ*

La espectroscopía ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (*Ultraviolet-Visible-Near Infrared*, UV-Vis-NIR) proporciona fundamentalmente información de las transiciones electrónicas permitidas en un material, con intervención de los orbitales moleculares llenos de mayor energía, los desocupados de menor energía, así como niveles parcialmente ocupados. Esta técnica es especialmente relevante para el estudio de polímeros conductores ya que en el proceso de dopado (oxidación de la estructura) se introducen distorsiones en la estructura que llevan asociadas la aparición nuevos niveles energéticos en intervalos asequibles y con ello nuevas transiciones posibles. El UV-Vis-NIR es la técnica por excelencia en el estudio de los portadores de carga en polímeros conductores.

La adaptación de una célula electroquímica para la realización de estudios UV-Vis-NIR *in situ*, resulta enormemente sencilla en comparación con la mayoría de técnicas espectroelectroquímicas. El principal requisito es emplear un electrodo de trabajo transparente, por ejemplo, óxido de estaño dopado con indio (*Indium Tin Oxide*, ITO) en forma de depósitos sobre láminas de vidrio. Además, es necesario adaptar el tamaño y forma de los electrodos a las dimensiones de una cubeta de cuarzo (Esquema 4.7). Una tapadera de teflon con las ranuras adecuadas, fija los electrodos impidiendo la posibilidad de contactos indeseados en el interior de la célula. El principal inconveniente reside en la desoxigenación de la disolución en experimentos de larga duración. No obstante, en el caso de los polímeros conductores depositados sobre ITO, el O<sub>2</sub> no ocasiona interferencias significativas en el comportamiento electroquímico.



**Esquema 4.7.** Ilustración de una cubeta de cuarzo para UV adaptada como célula electroquímica.

El equipo empleado es un espectrofotómetro Jasco V-670. El barrido se realiza desde 1300 hasta 300 nm, a una velocidad de 2000 nm/min, con toma de datos a intervalos de 1.0 nm. El equipo realiza el cambio automático entre la lámpara halógena y la de deuterio, en la región de transición del rango Visible al UV. También se emplea la variante de muestreo en tiempo real a una longitud de onda predeterminada.

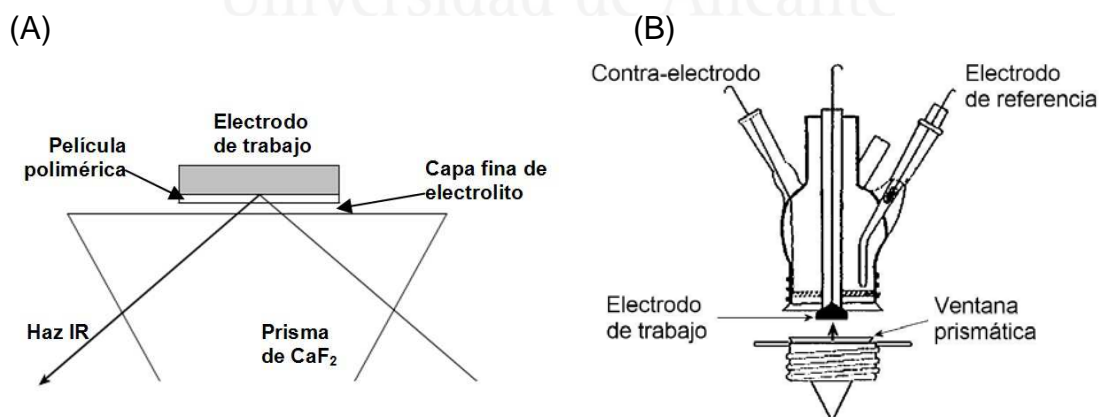
En una primera tanda de experimentos se registran espectros completos para la oxidación de las películas poliméricas en modo potenciostático, a intervalos de 50 mV. Los espectros resultantes son corregidos para eliminar señales espurias mediante la sustracción en todos los casos del espectro inicial de la serie (extremo catódico). Una vez identificadas las longitudes de onda de mayor interés mediante el estudio anterior, se registran varios ciclos completos a 10 mV/s realizando en cada uno la monitorización de una de las longitudes de onda de interés.

Los electrodos de ITO imponen algunas restricciones debido a la labilización de la capa del óxido en determinadas condiciones. Así pues, es conveniente no bajar de potenciales muy negativos en la escala NHE, así como evitar electrolitos que contengan cloruros. El contra-electrodo empleado es un hilo de Pt y el tercer electrodo es una *pseudo*-referencia de Ag, conveniente calibrada en la escala NHE.

### 1.3.2. Espectroscopía FTIR *in situ*

A continuación se describe la configuración para el estudio FTIR *in situ* en la configuración de reflexión externa. Este término hace referencia a que el haz IR incide en la interfase de la capa activa con el electrolito, en contraposición con la reflexión interna, que ocurriría en la interfase entre el electrodo y la capa activa.

La clave del éxito en esta espectroscopía es minimizar las pérdidas de señal IR debidas a la fuerte absorción del agua y algunos electrolitos. Para ello es necesario trabajar en una configuración de capa fina, donde el camino recorrido por el haz a través de la disolución sea mínimo. Además es aconsejable emplear un electrodo de trabajo con acabado especular (Pt o Au) para maximizar el área y la coherencia en la reflexión del haz. Para lograr la configuración de capa delgada de electrolito, la estrategia consiste en presionar el electrodo contra el fondo de la célula electroquímica sobre el que se hace incidir el haz de IR (Esquema 4.8.A), lo que se logra mediante un émbolo roscado que actúa sobre el cuerpo del WE. El fondo de la célula, es en realidad un prisma triangular de  $\text{CaF}_2$  con ángulos de  $60^\circ$  (Esquema 4.8.B). El haz se conduce mediante un sistema de espejos hasta incidir de forma aproximadamente perpendicular sobre el lateral, de manera que alcanza el electrodo formando un ángulo de  $60^\circ$  sobre la normal. El uso de la ventana prismática mejora notablemente la calidad de la señal respecto al uso de ventanas planas.



**Esquema 4.8.** (A) Detalle de la configuración de capa de electrolito delgada. (B) Ilustración de la célula electroquímica adaptada a FTIR *in situ*.

En la espectroscopía *in situ* se trabaja a una resolución inferior a la habitual ( $8 \text{ cm}^{-1}$ ) que ayuda a minimizar el ruido de fondo. El análisis *in situ* se realiza en forma



potenciostática, es decir, dejando equilibrar el electrodo a cada potencial antes de adquirir el espectro. Para cada espectro se toman 100 interferogramas promediados. El resultado es un espectro de haz simple en escala de reflectancia ( $R$ ), que es conceptualmente equivalente a la transmitancia. La distorsión del espectro introducida por el disolvente obliga a trabajar con espectros de referencia obtenidos en la misma configuración pero a un potencial distinto ( $R_0$ ). El resultado son espectros de sustracción normalizados:  $(R-R_0)/R_0$ .

Este tratamiento de la señal hace que solo puedan detectarse aquellos modos que aparecen (-), desaparecen (+) o cambian de frecuencia (bipolares) durante la polarización del electrodo a un potencial de muestra, siempre respecto al potencial referencia elegido.

A pesar de todas las precauciones tomadas, las descompensaciones en las bandas del agua son habituales como resultado del flujo de iones inducido por la polarización del electrodo produciendo la distorsión de la región de  $1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  que es una zona espectroscópica de gran interés. Es posible "limpiar" esta zona sustituyendo el agua por agua deuterada, cuya traza espectral se encuentra desplazada a frecuencias más altas.

El equipo empleado en estas medidas es un *Nicolet Magna 850*, provisto con un soporte de reflectancia especular modelo Veemax (*Spectra Tech.*). Para obtener una buena sensibilidad a bajas señales de IR, se emplea un detector de telururo de cadmio y mercurio (*Mercury Cadmium Telluride, MCT*) que opera a bajas temperaturas, refrigerado con  $\text{N}_2$  líquido. El compartimento del espectrofotómetro se purga de manera continuada con un flujo de aire libre de humedad y  $\text{CO}_2$  (*Balston*). En el presente estudio no se recurre a la polarización del haz IR.

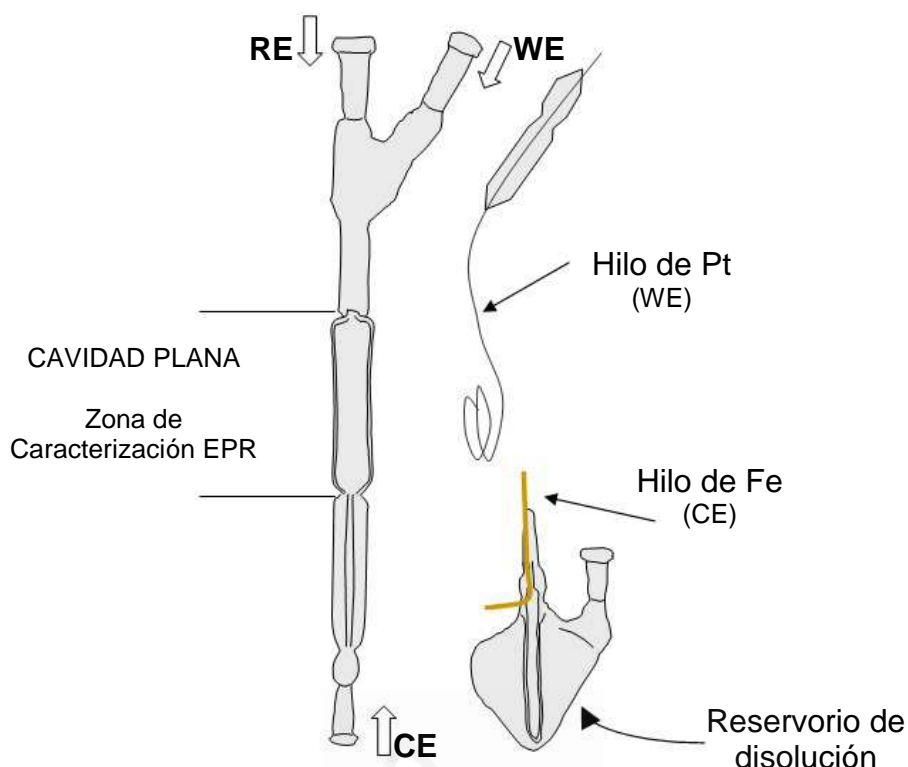
En cuanto a la célula electroquímica, el electrodo de trabajo (WE) será en todos los casos, si no se indica lo contrario, un disco de Pt pulido hasta acabado especular. El contra-electrodo (CE) será un anillo de Pt situado en la abertura inferior de la célula y el referencia será un electrodo RHE de Pd ( $\text{H}_2$  absorbido en pretratamiento catódico, no requiere burbujeo) o bien una *pseudo*-referencia de Ag adecuadamente calibrada en la escala NHE.

### *1.3.3. Espectroscopía EPR in situ*

La Resonancia Paramagnética Electrónica (*Electronic Paramagnetic Resonance*, EPR) es una técnica que permite la detección de electrones con espín desapareado. Puede ser considerada como una técnica espectroscópica del rango de las microondas. El espín del electrón, es decir su momento angular, lleva asociado un momento magnético. Este momento está cuantizado en la medida que lo está el momento angular que lo origina y para el que existen dos valores posibles (+, -) energéticamente degenerados. Al aplicar un campo magnético elevado, los electrones experimentan una tendencia a alinear su momento magnético en la dirección del campo, lo que introduce una separación energética entre los estados previamente degenerados, que es función directa de la magnitud del campo. La nueva transición energética así generada cae en el rango de las microondas. La peculiaridad de esta "espectroscopia" es que, por cuestiones puramente técnicas, en lugar de un barrido de la longitud de onda como es habitual lo que se realiza es un barrido del campo magnético. El detector proporciona como resultado la primera derivada de la señal de absorción de la radiación por parte de los espines (intensidad de espines) frente al campo magnético.

Como técnica espectroelectroquímica el EPR es de gran interés en el campo de los polímeros conductores ya que permite obtener la evidencia directa de la formación de polarones y su rango de estabilidad. No obstante, su adaptación resulta especialmente complicada debido a la fuerte absorción de la radiación microondas por parte del agua, que dificulta enormemente la calibración del instrumento previa a la medición de la señal. Al igual que en el caso del FTIR, la estrategia principal pasa por minimizar el volumen de agua en la región de medida. Una de las posibles alternativas consiste en trabajar con una célula con un cuerpo plano a la altura de los imanes (Esquema 4.9). La misma debe estar fabricada con cuarzo de alta pureza para evitar interacciones indeseadas con el campo magnético.

En cuanto a los electrodos no existe restricción alguna, siempre que estos queden alejados de la región central entre los imanes. Por simple comodidad en la introducción y extracción del mismo, el WE será un hilo de Pt. El CE empleado era un hilo de acero, mientras que en el papel de RE se emplea un RHE con burbuja de H<sub>2</sub> estanca. El cableado se realizará preferiblemente con Cu.



**Esquema 4.9.** Ilustración de una célula de cavidad plana especialmente diseñada para EPR *in situ*.

La forma alargada de la célula electroquímica tiene como objetivo mantener los electrodos auxiliares alejados de los imanes. No obstante, esto implica también considerables distancias entre los propios electrodos, lo que obliga a emplear electrolitos no muy diluidos, preferiblemente del orden de 1 M para minimizar el efecto de la caída óhmica.

Las mediciones del espectro EPR para los polímeros conductores preparados electroquímicamente sobre el hilo de Pt (WE) se lleva a cabo en régimen potencioestático, a intervalos de 100 mV. El equipo empleado un EPR Bruker EMX-10/12 de Onda Continua con Puente de Microondas X-BAND (Figura 4.1). Algunos parámetros típicos de operación de la fuente de microondas son: frecuencia 9.773051 GHz, atenuación 25 dB, potencia 0.636 mW. Los campos magnéticos empleados para inducir la resonancia están en el orden de los 3000 Gauss = 0.3 Teslas.

*Este trabajo fue desarrollado durante una estancia de dos meses en la Universidad Técnica de Chemnitz (Alemania), bajo la supervisión del Prof. Rudolf Holze.*



**Figura 4.1.** Fotografía del equipo EPR en que destacan las dos grandes bobinas magnéticas y la fuente de microondas situada en la plataforma superior.

#### 1.4. Técnicas de análisis microscópico

##### *1.4.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)*

La microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) es una técnica que permite visualizar la morfología de muestras sólidas superando el límite físico de la óptica, alcanzando en condiciones habituales magnificaciones por encima de los  $10^4$  aumentos.

La técnica consiste, principalmente, en enviar un haz de electrones a la superficie de la muestra y, mediante un detector apropiado, registrar los electrones secundarios (arrancados de la muestra) y retrodispersados (resultantes de choques elásticos). El haz procedente de una fuente de emisión de electrones, generalmente de wolframio o lantano, y es acelerado mediante un campo eléctrico hasta alcanza energías de entre 5 y 30 keV y dirigido sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y. Los electrones producidos por la interacción con la muestra a pequeños lapsos de tiempo son recogidos por el detector y su señal multiplicada en el detector para generar un pixel en escala de grises. La suma de dichos puntos genera una imagen topográfica de la muestra. Cuanto menor es la superficie barrida en el mismo tiempo, mayor es la magnificación conseguida.

Los electrones retrodispersados proporcionan un elevado contraste "químico" relacionado directamente con el número atómico del elemento. A mayor número atómico, mayor eficiencia en la producción de choques elásticos, lo que se traduce en regiones más brillantes. Por su parte, los electrones secundarios arrancados de la muestra presentan una energía sensiblemente inferior ( $< 50$  eV), lo que permite una recolección más eficiente, permitiendo grandes desviaciones desde la trayectoria inicial de emisión. Este fenómeno permite mejorar la percepción del relieve de la muestra.

En el presente estudio se empleó un equipo JEOL 6400, trabajando en modo húmedo (*wet mode*), es decir, creando una presión de vapor controlada en la cámara del microscopio que disminuye los problemas de carga superficial en la muestra y minimiza el colapso de las estructuras poliméricas por deshidratación en condiciones de alto vacío. El voltaje de aceleración empleado fue de 30 keV, empleando un detector de electrón secundario de gas (*Gaseous Secondary Electron*, GSE).

Las muestras preparadas por polimerización electroquímica sobre carbón vítreo no requieren ningún tratamiento adicional en las condiciones de trabajo.

#### 1.4.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En la microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*, TEM) una muestra delgada se irradia con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del intervalo de 100 a 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otros son dispersados, mientras que el resto da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. El TEM emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes; la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina; y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra (composición química, de fases o mezcla de fases).

Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea extremadamente delgada, es decir, transparente a los electrones. Es recomendable no utilizar muestras de más de 100 nm de grosor ya que cuanto menor sea

el espesor de la muestra mejor calidad de imágenes se puede obtener. En condiciones óptimas es posible alcanzar magnificaciones de hasta  $10^6$  de aumentos.

Los electrones muestran características tanto de onda como de partícula. Cuando se atiende a su comportamiento ondulatorio se pueden observar variaciones tanto en la amplitud como en la fase de la onda al atravesar la muestra y ambos tipos de variación dan lugar al contraste en la imagen. Se define el contraste como diferencias en intensidad entre dos zonas adyacentes. Así, en TEM se hace una distinción fundamental entre contraste de amplitud y contraste de fase. En la mayoría de situaciones ambos tipos contribuyen a la formación de la imagen pero uno de ellos tiende a dominar.

En las imágenes de contraste de amplitud se obtienen imágenes de campo claro o campo oscuro seleccionando, mediante diafragmas o aperturas, el haz directo o los haces dispersados, respectivamente. Dentro del contraste de amplitud existen dos tipos principales: contraste debido al grosor o masa de la muestra y el contraste debido a la difracción de los electrones. En el primer caso el contraste se produce debido a la dispersión incoherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y depende fuertemente del número atómico y del grosor de la misma. Este contraste es el más importante en el caso de muestras no cristalinas, como polímeros, y es el contraste crítico de las muestras biológicas. El contraste de difracción se produce debido a la dispersión coherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y está controlado por la estructura cristalina y la orientación de la misma. Se da cuando la dispersión de los electrones se produce a un ángulo (de Bragg) determinado y por tanto sólo aparece en muestras cristalinas.

La preparación de las muestras (catalizadores de Pt soportados) se realiza mediante dispersión en agua ( $\sim 1\text{mg/mL}$ ) con ayuda de un baño de ultrasonidos. Posteriormente, el material se deposita sobre una rejilla de carbón por impregnación de la gota cuyo exceso es empapado sobre papel de filtro para evitar la formación de depósitos gruesos. Esta técnica se ha utilizado para determinar las dimensiones de las partículas metálicas y su dispersión sobre un soporte.

El microscopio electrónico de transmisión disponible en los Servicios Técnicos de Investigación es de la marca JEOL modelo JEM-2010. La fuente de electrones

empleada consiste en un filamento caliente de wolframio que por efecto termoiónico emite electrones, los cuales son acelerados por un potencial de 100 a 200 kV. La cámara de adquisición de imágenes es de la marca GATAN modelo ORIUS SC600. Está montada en eje con el microscopio en la parte inferior y está integrada dentro del programa de adquisición y tratamiento de imágenes GATAN DigitalMicrograph 1.80.70 para GMS 1.8.0.

## 2. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

### 2.1. Protocolos de limpieza y acondicionamiento del material

#### *2.1.1. Limpieza del material de vidrio*

El grado de la limpieza en el material empleado queda siempre supeditado al uso para el que se destine. En el caso de la voltametría cíclica y técnicas espectroelectroquímicas, una adecuada limpieza del material de vidrio en contacto con las disoluciones es altamente recomendable.

El protocolo de limpieza comprende los siguientes pasos:

1) Sumergir el material de vidrio en una disolución ácida concentrada de permanganato potásico durante al menos 12 horas. Una posible receta para la preparación de la disolución oxidante es la siguiente: 30 g  $\text{KMnO}_4$  + 5 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%) en 2 L de agua. De esta forma se oxida la materia orgánica presente a moléculas sencillas, siendo especialmente importante para eliminar las grasas y otras macromoléculas de naturaleza surfactante. En el caso de la técnica FTIR *in situ*, la ventana prismática de  $\text{CaF}_2$  es sumergida en una disolución de permanganato en medio básico, por ser un medio menos agresivo para este material.

2) Extraer de la mezcla oxidante y enjuagar con una disolución ácida de peróxido de hidrógeno (10% w/w,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), que reduce a  $\text{Mn}^{+2}$  los restos de  $\text{MnO}_2$ , que es un óxido insoluble formado por reducción del  $\text{MnO}_4^-$ . Seguidamente el material es lavado con abundante agua ultrapura (18.2 M $\Omega$ ·cm) para eliminar las sales y los productos de la oxidación.

3) Tras el lavado proceder a hervir sobre placa calefactora o en microondas, también en agua ultrapura, con el objetivo de desprender las sustancias que aún puedan quedar adheridas a las paredes del material. Un último lavado con agua ultrapura permite eliminar dichas sustancias y enfriar el material, que queda listo para ser empleado.

### *2.1.2. Pretratamiento de electrodos*

Otro aspecto importante en la voltametría es el acondicionamiento de la superficie del electrodo. Generalmente se desean superficies de acabado especular tanto en electrodos metálicos como carbonosos, con el objetivo de minimizar el área real y con ella la contribución de la doble capa capacitiva en los voltagramas. El pulido es pues el pretratamiento clásico para los electrodos de disco.

El protocolo de pulido comprende una serie de pasos que consisten en el uso de suspensiones de diamante o alúmina de tamaño de partícula progresivamente más pequeño. Es habitual comenzar por suspensiones de tamaño de grano de 1  $\mu\text{m}$ , para posteriormente refinar con partículas más finas del orden de 0.5 o 0.25  $\mu\text{m}$ .

El último pulido vendrá seguido de una sonicación exhaustiva del electrodo (5-10 minutos) para desprender el barrillo adherido tras el pulido. En el caso de los pulidos con alúmina, dicho lavado en ultrasonidos se realiza en una disolución alcalina (0.01 M NaOH) para favorecer la solubilización de posibles granos incrustados. En el caso de electrodos de disco de Pt tras el protocolo de pulido, y justo antes de ser empleado el electrodo será sometido a una llama de butano, hasta alcanzar el rojo vivo para eliminar posibles restos de materia orgánica.

En el caso de electrodos de carbón vítreo, si el material es muy poroso como ocurre con determinadas partidas, el pulido no es suficiente para regenerar una superficie limpia tras un uso anterior. En este caso es preferible recurrir al desbastado en húmedo con una lija fina (grano 400 o 1000). Ocasionalmente, es posible recurrir a unas tenazas para retirar la porción más externa de la varilla, tras lo cual es imprescindible recurrir a la lija para generar una nueva superficie lisa.



Puntualmente, para la preparación de depósitos a partir de tintas de catalizadores, el electrodo carbonoso es sometido a lijado sin posterior pulido, con el objetivo de aumentar su rugosidad y mejorar la adherencia del depósito.

En el caso de los electrodos de ITO soportados sobre vidrio, el pretratamiento se reduce un lavado ultrasónico en acetona para eliminar la contaminación superficial. La superficie expuesta para la polimerización es un rectángulo de 1.5 x 1.0 cm, delimitado por cinta de teflon.

En el caso del EPR *in situ*, el electrodo de trabajo es un hilo de Pt y su limpieza se realiza mediante unos minutos de inmersión en una disolución oxidante de perchromato potásico. El electrodo es lavado posteriormente con agua abundante.

## 2.2. Protocolos de síntesis

### *2.2.1. Síntesis electroquímica de copolímeros PANI-co-2ABSA*

La síntesis electroquímica de copolímeros con distinto grado de sulfonación se lleva a cabo modificando la relación de monómeros y manteniendo un mismo protocolo electroquímico. El electrolito empleado es 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . El programa de potencial aplicado para la polimerización consiste en un barrido cíclico entre 0.0 y 1.1 V (NHE) a 50 mV/s. El electrodo empleado es un disco de carbón vítreo de 3 mm de diámetro previamente pulido.

La síntesis se realiza en primer lugar para una disolución 0.025 M de ANI, dando lugar a una película de PANI sintetizada electroquímicamente. Una gama de copolímeros de distinto grado de sulfonación se prepara repitiendo el protocolo anterior e incorporando a la disolución 0.025 M de ANI las siguientes concentraciones de 2ABSA: 0.0005, 0.00125, 0.0025, 0.005, 0.025, 0.05 y 0.075 M. En todos los casos se detuvo el ciclado al alcanzar una corriente del pico 1 de 0.01 mA.

Para el estudio voltamétrico con la fuerza iónica, los copolímeros se preparan a partir de disoluciones 0.05 M ANI añadiendo 0.0 M, 0.005 M y 0.05 M de 2ABSA; empleando

el mismo programa de potencial y permitiendo alcanzar ahora una corriente de pico de 0.02 mA.

En los distintos estudios espectroelectroquímicos se repitieron las condiciones descritas para el estudio con la fuerza iónica. En el caso de la técnica UV-Vis-NIR *in situ*, el uso de ITO retrasa la cinética de polimerización, por lo que el límite anódico se eleva hasta 1.2 V. En el estudio EPR *in situ*, en las películas preparadas para microscopía SEM, así como en el estudio cinético de la oxidación de ácido ascórbico sobre PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> el electrolito empleado fue 1 M HCl, en lugar de 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sin que cambie ningún otro parámetro.

### *2.2.2. Síntesis química de copolímeros SPAN*

La síntesis química se diferencia de la electroquímica en ser una reacción másica y homogénea, en que los radicales se forman por reacción con un agente oxidante. Los copolímeros son preparados a partir de ANI y 2 ABSA, siendo nuevamente la relación molar de los monómeros la variable elegida.

En el presente estudio se prepara 1 L de la disolución de monómeros, con una concentración total 0.1 M en 1 M HCl. La disolución se transfiere a un reactor encamisado donde es termostatizada a 0 °C. Seguidamente el agente oxidante APS, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, en cantidad estequiométrica es pre-dispersado en un pequeño volumen de 1 M HCl refrigerado y añadido a la mezcla de reacción en agitación continua (500 rpm). Las mezclas monoméricas de partida tienen la siguiente composición: 0.1 M ANI, 0.08 M ANI + 0.02 M 2ABSA, 0.07 M ANI + 0.03 M 2ABSA, 0.06 M ANI + 0.04 M 2ABSA, 0.05 M ANI + 0.05 M 2ABSA, 0.04 M ANI + 0.06 M 2ABSA, 0.03 M ANI + 0.07 M 2ABSA y 0.02 M ANI + 0.08 M 2ABSA.

El seguimiento del grado de evolución de la reacción puede llevarse a cabo gracias a la medición del potencial del medio sobre un electrodo indicador de Pt. El decaimiento del potencial indica el final de la polimerización por neutralización (acoplamiento) de los radicales. Todas las reacciones son mantenidas a 0 °C en agitación hasta que su potencial decae. En ese momento se procede a la recuperación y lavado del polímero, que comprende 4 etapas:

- 1) Filtrado asistido por vacío en embudo Buchner con papel de filtro.
- 2) Lavado sobre embudo con 1 L de 1 M HCl (refrigerado).
- 3) Lavado sobre embudo con 200 mL de  $10^{-3}$  M HCl (refrigerado).
- 4) Secado a vacío dinámico durante 24 h a 40 °C.

La función del lavado con  $10^{-3}$  M HCl es la de desplazar al electrolito más concentrado y facilitar así el posterior secado de la muestra, que es complicado si ésta queda impregnada con un ácido concentrado. Además el pH de esta disolución es suficientemente elevado para no producir un arrastre masivo de los polímeros más sulfonados de la gama.

Para llevar a cabo con éxito este protocolo de purificación es fundamental que la torta de polímero formada sobre el embudo no quede expuesta al aire en ningún momento. En caso contrario comenzará a cuartearse y los sucesivos lavados serán infructuosos.

Los copolímeros de la serie SPAN tras un secado exhaustivo, son pesados y molturados para su almacenamiento en viales herméticos, a resguardo de la luz.

### *2.2.3. Ruta post-sintética para la aminación de PANI*

A continuación se resumen las condiciones experimentales propuestas en el Capítulo II (Sección 3.1) para la aminación post-sintética de un polímero PANI preparada químicamente.

- 1) Se dispersan 1.00 g de PANI (ES, emeraldina sal) (8.55 mmol ANI<sub>ring</sub>) en 100 mL 1 M HBr. Tras 30 min en agitación se añaden 0.051 mL de Br<sub>2</sub> (8.55 mmol) en campana extractora. Se cierra herméticamente el matraz de reacción y se deja en agitación durante 1 a 6 días a temperatura ambiente.
- 2) Se recupera el polímero bromado, BPAN (ES), mediante filtrado de la mezcla de reacción y se lava con abundante 1 M HBr y posteriormente  $10^{-3}$  M HBr antes de ser secado a vacío dinámico (12 h, 40 °C) y almacenado en viales herméticos.

3) Se toman 300 mg de BPAN (ES) ( $\sim 2$  mmol ANI<sub>ring</sub>) y se dispersan en 10 mL de NH<sub>3</sub> (l) ( $\sim 0.40$  mol), refrigerado a  $-35$  °C en un baño de N<sub>2</sub> (l) y acetona. Se añade 1 g de la base NaNH<sub>2</sub> (25.6 mmol). Se deja reaccionar con agitación entre 1 y 5 horas a  $-35$  °C.

4) Se neutraliza el exceso de NaNH<sub>2</sub> mediante la adición secuenciada de volúmenes de metanol y agua refrigerados y se deja alcanzar temperatura ambiente. Seguidamente se recupera el polímero APAN (EB, emeraldina base) mediante filtrado, se lava con abundante agua y se seca a vacío dinámico (12 h,  $40$  °C).

5) Tras secarse, el polímero es redispersado en 100 mL de 1 M HCl y agitado durante 24h antes de ser recuperado mediante filtrado y lavado con  $10^{-3}$  M HCl. El polímero es secado nuevamente y recuperado en su forma definitiva APAN (ES).

#### *2.2.4. Reacciones de derivatización de APAN*

En este apartado se resumen las condiciones escogidas para dos posibles reacciones de derivatización del polímero, empleando los grupos aminos adicionales como puntos de anclaje.

##### *2.2.4.a) Reacción de Sustitución Nucleófila Aromática sobre FNBT*

1) Se preparan dos disoluciones: una acuosa i) 15 mg de APAN (ES) en 2.5 mL, 0.4 M tampón fosfato (pH 12) y una orgánica ii) 0.075 mL FNBT en 7.5 mL DMSO.

2) Tras dejar equilibrar la primera durante 1 h en agitación, las disoluciones *i* y *ii* se mezclan con agitación magnética y se introducen en un baño a  $60$  °C, sin reflujo pero con la boca del matraz tapada para evitar pérdidas de disolvente por evaporación. Se deja reacciona entre 1 y 7 h.

3) El polímero APAN-FNBT (EB) se recupera mediante filtrado y lavado con abundante agua para eliminar el subproducto de hidrólisis (TNP). Tras un secado a vacío (5 h,  $40$  °C), el polímero es redispersado en 10 mL de 1 M HCl y agitado durante 24 h. El polímero APAN-FNBT (ES) es nuevamente recuperado por filtrado y lavado abundantemente con  $10^{-3}$  M HCl.

*2.2.4.b) Reacción de formación de un Enlace Peptídico mediante Carbodiimidas*

El objetivo de esta reacción es el anclaje covalente de un mediador redox funcionalizado, el ácido ferrocencarboxílico (FcCOOH).

1) 20 mg del polímero APAN (ES) son equilibrados durante 24 h en 20 mL 0.15 M HEPES tamponada a pH 7.4. Este proceso conlleva el desdopado del APAN a la forma emeraldina base.

2) Antes de la reacción se dispersan 360 mg de FcCOOH (1.6 mmol) en 20 mL 0.15 M HEPES pH 7.4. Se mezcla con la dispersión de APAN (EB) y los 40 mL de disolución son transferidos al matraz de reacción de un baño termostático a 0 °C, donde se mantiene en agitación.

3) Tras 30 min se añaden 450 mg de DEC-HCl (2.35 mmol) -carbodiimida hidrocloreuro *soluble*- directamente en forma de granulado sobre la mezcla de reacción. Se deja agitar durante 24 h a 0 °C.

4) Se recupera el APAN-Fc (EB) mediante filtrado y se lava con abundante agua, para arrastrar las sales y seguidamente con acetona para arrastrar el subproducto N-acilurea. El polímero derivatizado es finalmente secado a vacío (12 h, 40 °C).

*2.2.5. Preparación de catalizadores de Pt soportados*

*2.2.5.a. Síntesis de nanopartículas de Pt por reducción con EG*

1) Preparación de 50 mL de una disolución 8 mM de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  en agua y dispersión de 160 mg del soporte en dicho medio con ayuda de un baño de ultrasonidos.

2) Adición de 150 mL de EG y agitación hasta homogeneidad y, finalmente, se añaden 4.4 mg de PVP directamente en polvo.

3) El matraz de reacción se coloca en un baño calefactor. La síntesis a 100 °C se lleva a cabo durante 1 h a reflujo en un baño de glicerina. Las síntesis a 80 y 60 °C se llevan a

cabo en un baño de glicerina agua en matraces cerrados sin reflujo, durante 2 h 30 min y 3 h 30 min, respectivamente.

4) El catalizador es separado mediante centrifugado (10 min a 3000 rpm) y redispersado en sucesivos volúmenes de agua hasta desaparición de las espumas propias de la PVP. Finalmente el catalizador se seca a vacío y se almacena en viales herméticos. El catalizador Vulcan preparado a 60 °C solo pudo ser decantados tras acidificación de la disolución con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%), hasta una concentración aproximada de 2 M en el ácido.

#### *2.2.5.b. Síntesis de nanopartículas de Pt por reducción con BH*

- 1) Preparación de 40 mL de disolución 8 mM de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> en Agua/EG y dispersión de 200 mg de soporte con ayuda de un baño de ultrasonidos.
- 2) Se disuelven 0.495 g BH (12.8 mmol) en 10 mL de Agua/EG (libera H<sub>2</sub> gas).
- 3) Mezclar ambas disoluciones y dejar reaccionar a temperatura ambiente durante 24 h.
- 4) El catalizador se recupera mediante filtrado y lavado con abundante agua. En el caso de los soportes poliméricos, estos se encuentran en estado desprotonado, debido a la alcalinización del medio que tiene lugar como resultado de la formación de boratos.

### 2.3. Protocolos experimentales

#### *2.3.1. Medida de solubilidad de copolímeros SPAN*

El protocolo para la estimación de la solubilidad de los distintos copolímeros se resume en los siguientes puntos:

- 1) Preparación de disoluciones tamponadas con una concentración 0.1 M del anión adecuado, para los siguientes valores de pH: 5.0, 7.0, 9.0, 10.0 y 12.0.

2) Dispersión de 100 mg de copolímero SPAN en 20 mL de disolución tampón con ayuda de ultrasonidos y posterior equilibrado durante 24 h en agitación magnética a temperatura ambiente.

3) Filtrado en embudo Buchner arrastrando el sólido con la propia disolución y sin lavados adicionales. Secado de las muestras en vacío dinámico durante 12 h a 40 °C y pesada final del sólido recuperado, que constituye la fracción no soluble. La fracción solubilizada se obtiene como la diferencia entre la masa final recuperada y la masa inicial.

### 2.3.2. Medida de la conductividad eléctrica de copolímeros SPAN

La conductividad,  $\sigma$ , es una propiedad física inherente a un material homogéneo y se expresa en  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Su inversa es la resistividad,  $\rho$ , que puede obtenerse a partir de medidas experimentales de la resistencia del material,  $R$ , ya que ambos parámetros están relacionados (Ecuación 4.6).

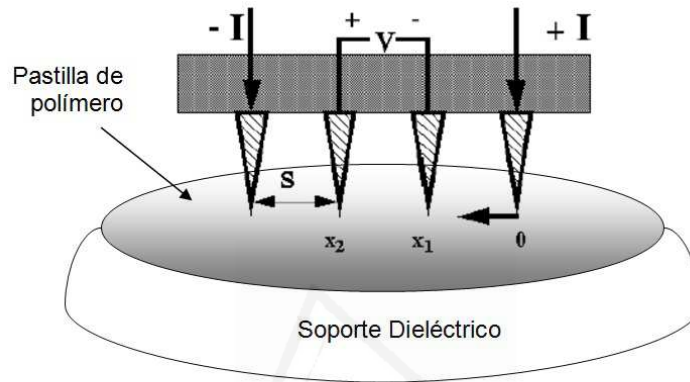
$$\Delta R = \rho \left( \frac{dx}{A} \right) \quad (\text{Ec. 4.6})$$

El método más sencillo de medida de la resistencia en un material consiste en aplicar una corriente entre dos puntas metálicas en contacto con la pieza del material y medir la diferencia de potencial que se establece entre ellas, conforme a la ley de Ohm. Sin embargo, en el caso de materiales semiconductores se establece una elevada resistencia de contacto entre las puntas metálicas y la muestra que contribuye de forma significativa a los valores de resistencia medidos<sup>1</sup>, por lo que este método deja de ser adecuado. La configuración de cuatro puntas en línea surge como alternativa para la medición de la resistencia en materiales semiconductores (Esquema 4.10) entre las puntas de los extremos se hace pasar una corriente, registrándose el voltaje que se establece entre las puntas intermedias. Se asume que la presión de la punta sobre el material rompe la estructura cristalina del material semiconductor, promoviendo el

<sup>1</sup> Haldor Topsøe, *Geometric Factors in Four Point Resistivity Measurements*. Bulletin N° 472-13. Vedbæk (1968). 2º Ed. revisada.

establecimiento de un contacto de tipo óhmico, y evitando la formación de un diodo rectificante o barrera de Schottky, típica de los contactos entre puntas metálicas y semiconductores.

La pieza de material semiconductor debe descansar sobre una superficie aislante durante el transcurso de la medición, para impedir que se formen caminos alternativos de conducción externos al material de interés.



**Esquema 4.10.** Esquema de la medición con el método de las cuatro puntas en línea.

La corriente eléctrica se propaga de forma concéntrica en torno a cada punta, por lo que la geometría de la muestra tiene implicaciones importantes en los resultados de resistencia obtenidos. La muestra ideal es la de geometría semi-infinita, es decir, una muestra con una superficie plana y de dimensiones ilimitadas en el resto de direcciones. En este caso, la resistividad se obtiene integrando la ecuación 2.4 para la distancia entre las puntas internas (2.5). En el caso más común, las cuatro puntas se sitúan equidistantes a una separación  $s=1.591$  mm.

$$\int_{x_1}^{x_2} dR = \int_{x_1}^{x_2} \rho \left( \frac{dx}{2\pi x^2} \right) \Rightarrow R = \frac{\rho}{2\pi} \left( \frac{-1}{x} \right) \Big|_{x_1}^{x_2} \Rightarrow \frac{\Delta E}{2I} = \frac{\rho}{2\pi} \frac{1}{2s} \quad (\text{Ec. 4.7})$$

Donde el valor de  $R$  es  $V/2I$ , debido a la superposición de corrientes en las 2 puntas externas. Por lo tanto, obtenemos una ecuación que relaciona  $\rho$  con  $V/I$ .

$$\rho = 2\pi s \left( \frac{\Delta E}{I} \right) \quad (\text{Ec. 4.8})$$



Para que la muestra se pueda considerar semi-infinita, el diámetro o dimensión representativa de la geometría de la muestra ( $d$ ) debe ser del orden de  $100s$  ( $\sim 16$  cm) y su espesor ( $t$ ) mayor que  $5s$  ( $\sim 1$  cm).

En el presente estudio tienen unas dimensiones típicas de  $d = 1.295$  cm y  $t = 0.025$  cm, por lo que esta sencilla relación no es aplicable. Existe una abundante literatura que estudia la introducción de factores de forma que permitan alcanzar valores de resistividad/conductividad del material para todas las dimensiones posibles. En el presente estudio empleamos la siguiente relación:

$$\rho = G \frac{\Delta E}{I} \quad (\text{Ec. 4.9}),$$

donde el factor de corrección  $G$  puede estimarse mediante la siguiente expresión:

$$G = \frac{\pi}{\ln 2} t C_0 \left( \frac{d}{s} \right) \quad (\text{Ec. 4.10})$$

a su vez,  $C_0$  ( $d/s$ ) es un factor de corrección de forma para diámetros que no cumplen la condición  $d \gg s$ . El valor de este nuevo factor se calcula mediante la siguiente expresión:

$$C_0 \left( \frac{d}{s} \right) = \frac{1}{1 + \frac{1}{\ln 2} \ln \left\{ \frac{1 + 3 \left( \frac{s}{d} \right)^2}{1 - 3 \left( \frac{s}{d} \right)^2} \right\}} \quad (\text{Ec. 4.11})$$

Para las pastillas preparadas en este estudio el factor de forma  $C_0$  ( $d/s$ ) = 0.9196. Lo que lleva a la siguiente expresión del factor de corrección  $G = 4.1681 \cdot t$ . En base a estos resultados podemos establecer la Ecuación 4.12 para la conductividad de nuestros materiales.

$$\sigma = \frac{1}{4.1681 \cdot t} \cdot \frac{I}{\Delta E} \quad (\text{Ec. 4.12})$$

Para un valor típico de espesor  $t = 0.025$  cm, el valor del factor de corrección para la expresión de la conductividad sería de 9.6.

En el presente trabajo experimental las pastillas son preparadas a partir de cada uno de los copolímeros de la serie SPAN tal como se obtienen tras el protocolo de síntesis y purificación. Los ensayos se repiten para la fracción insoluble recuperada de cada copolímero tras los ensayos de solubilidad en disoluciones tamponadas., y que corresponden a polímeros equilibrados a los respectivos valores de pH.

La pastilla es preparada a partir de 30 mg de muestra, empleando un pastillero de acero, que es sometido durante al menos 10 min a 45 MPa de presión. El dispositivo experimental empleado fue el modelo S-302-4 de la casa Lucas Labs, equipado con un cabezal de cuatro puntas equidistantes de carburo de tungsteno. Varias fuentes de potencial fueron empleadas individualmente o conectadas en serie para alcanzar diferencias de potencial próximas a 75 V (medido con un multímetro). La corriente generada fue tomada en un registrador X-Y empleando un potencióstato Wenking para alcanzar elevadas sensibilidades.

### *2.3.3. Elaboración de curvas de calibrado para la oxidación de Ascorbato*

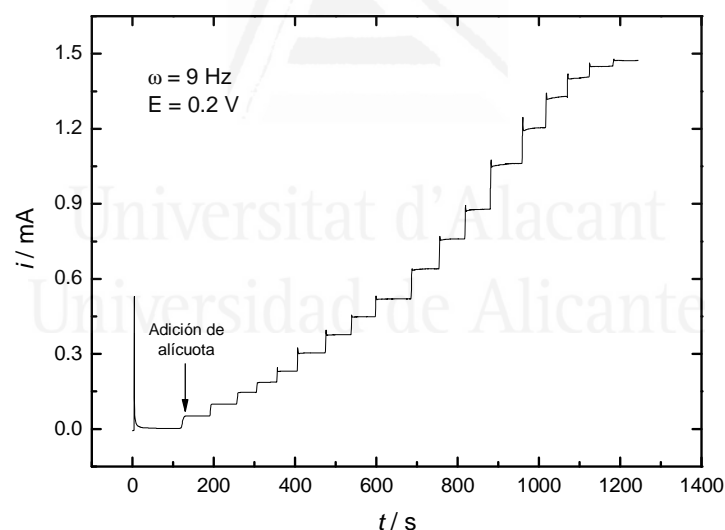
El estudio de la cinética de la oxidación de ascorbato a pH neutro sobre películas de copolímeros sulfonados (PANI-co-ABSA<sub>1</sub>) requieren la elaboración de curvas de calibrado corriente (*i*) frente a concentración ([AH]) a los potenciales de interés, empleando el electrodo rotatorio.

La forma más directa de realizar este estudio consiste en llevar a cabo una cronoamperometría durante la que se van añadiendo alícuotas de una disolución concentrada de ascorbato con micro-pipeta, hasta cubrir el intervalo de concentraciones deseado. Antes de la adición de una nueva alícuota es necesario esperar hasta que se haya alcanzado la una meseta estable (corriente límite) para la alícuota anterior.

La cronoamperometría es una de las técnicas más sencillas que pueden realizarse en un sistema electroquímico. Comienza con un pulso de potencial, desde un valor de reposo o bien desde circuito abierto (ningún potencial aplicado) hasta el potencial de interés y se registra la corriente circulada por el sistema a medida que pasa el tiempo.

La adición de alícuotas para como método para modificar la concentración de la disolución de trabajo requiere seguir ciertas pautas. Es conveniente partir de una disolución tan concentrada como sea posible, de manera que el efecto de dilución acumulada al cabo del experimento en la célula electroquímica sea poco relevante. En cualquier caso, puede tenerse en cuenta el efecto de dilución asumiendo la aditividad de los volúmenes. Otro factor fundamental es tamponar adecuadamente la disolución concentrada para así evitar cambios en el pH, que introducirían errores muy significativos en sistemas tan sensibles a esta variable como son los polímeros conductores.

A continuación se muestra un perfil cronoamperométrico típico para los experimentos de adición de alícuotas de una disolución 0.45 M de ascorbato a pH neutro (Figura 4.2), en una disolución inicialmente libre de analito. La curva de calibrado se obtiene al representar las sucesivas corrientes límite en función de la concentración de la disolución.



**Figura 4.2.** Perfil cronoamperométrico para un experimento de adición de alícuotas de 0.45 M  $\text{AH}^-$  pH 7, empleando un RDE modificado con PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> rotando a 9 Hz, para un potencial de 0.2 V.

## 2.4. Reactivos y disoluciones

### *2.4.1. Reactivos y materiales empleados*

Los reactivos empleados en el presente trabajo proceden fundamentalmente de dos proveedores y fueron empleados sin purificación adicional:

*Sigma-Aldrich:* Anilina<sup>1</sup>, ácidos 2- y 4-aminobencenosulfónicos, Trizma base, ftalato monoácido de potasio,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , HBr (48 %),  $\text{Br}_2$  (liq, Fluka), hexafluorofosfato de ferricinio, ácido ferrocencarboxílico, Cytochrome C (bovine heart)<sup>2</sup>, ácido L-ascórbico,  $\text{NaNH}_2$ , 4-fluoro-3-nitrobenzotrifluoruro, 1-[3-(dimetilamino)propil]-etilcarbodiimida hidrocloreto<sup>2</sup>, sal sódica del ácido 4-(2-hidroxietil)-1-piperazinetanosulfónico,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{NaBH}_4$ , Nafion (5% en alcoholes alifáticos), PVP ( $4 \cdot 10^4$  Da),  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x (\text{H}_2\text{O})$  (38 % Pt).

*Merck:*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%), HCl (36 %),  $\text{NH}_3$  (25 %),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85 %),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %),  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , NaOH, KCl, NaCl,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$ , DMSO, Etilenglicol, Metanol, Acetona.

*Otros proveedores:*

*Air Liquid:*  $\text{N}_2$  (g),  $\text{H}_2$  (g),  $\text{NH}_3$  (g)<sup>3</sup>

*Cabot International:* Vulcan XC-72R

*Electrodos y suspensiones de pulido:*

Los electrodos empleados son hilo de Pt (*Platexis*, 99.95 %), disco de Pt 1cm (*Heraeus*), varillas Carbón Vítreo 3 mm diámetro (*LeCarbone Lorraine*, CV25), *Indium Tin Oxide* (*Delta Technologies*). Los electrodos de referencia de Ag/AgCl y calomelanos empleados ocasionalmente son de fabricación casera.

Las suspensiones de diamante y de alúmina fueron suministradas por *Buehler*.

(<sup>1</sup>) La anilina fue destilada antes de ser usada y almacenada a bajas temperaturas (5 °C)

(<sup>2</sup>) El Citocromo C y la carbodiimida hidrocloreto (DEC) fueron almacenados a temperaturas por debajo de cero desde su recepción (-18 °C).

(<sup>3</sup>) Especificaciones completas: Amoniaco N36-99.9996%, ppm  $\text{H}_2\text{O}$  < 400.

### 2.4.2. Preparación de disoluciones

Todas las disoluciones fueron preparadas con agua ultra-pura (18.2 MΩ·cm) proporcionada por un sistema *Elga Labwater Purelab Ultra*.

Las disoluciones tamponadas del presente estudio fueron preparadas con distintos aniones en función del pH deseado: pH 1.3 y 2 con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (no tamponadas), pH 3, 4 y 5 (ftalato), 6 y 7 (fosfato), 8 (TRIS), 9 (tetraborato) y 10 (carbonato) con concentraciones 0.1 M del anión correspondiente. En todos los casos el pH deseado se alcanza con ayuda de un pH metro, empleando disoluciones valorantes, 5 M HCl y 5 M NaOH, con el fin de ajustar correctamente el pH sin apenas dilución de la disolución tamponada. En el estudio voltamétrico con el pH en todos los casos se añadió Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para una concentración final 0.5 M de anión sulfato, con el objetivo de mantener la fuerza iónica del medio aproximadamente constante.

En los estudios de solubilidad, el tampón de pH 12 fue preparado con fosfato, al igual que en el estudio de derivatización con FNBT. En cambio para la modificación de electrodos con capas de SPAN se empleó una disolución 1 M NH<sub>4</sub>OH (pH 12)

En el estudio voltamétrico con la fuerza iónica se prepararon 6 electrolitos de fuerza iónica decreciente, a partir de una disolución concentrada de KCl. Las concentraciones elegidas son: 3.16, 1.0, 0.32, 0.1, 0.032 y 0.01 M. La caracterización se realiza por duplicado fijando dos valores de pH distintos. Los valores elegidos son 3 y 6, ya que permiten contrastar el efecto de los aniones fijos en función de la existencia y ausencia del dopado extrínseco, respectivamente. El pH se fija añadiendo gota a gota pequeños volúmenes de disoluciones diluidas de HCl y NaOH, con el objetivo de no falsear los resultados a la fuerza iónica más baja. Al tratarse de medios no tamponados el pH de las distintas disoluciones debe ser controlado tras cada experimento y reajustado en caso de ser necesario. En el estudio UV-Vis-NIR, la labilidad del ITO a la presencia de cloruros hace necesario cambiar el tipo de sal, las alternativas propuestas son NaClO<sub>4</sub> y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## ***Capítulo V:***



# ***Conclusiones generales***



## Capítulo V: Conclusiones generales

En este capítulo se realiza un breve compendio de las principales conclusiones del trabajo de investigación, previamente resaltadas en los capítulos I, II y III.

1) Los resultados del presente capítulo demuestran que la relación de monómeros ANI/ABSA en la mezcla de síntesis permite ejercer un buen control sobre el grado de sulfonación del copolímero obtenido, independientemente de si la oxidación es electroasistida o si se realiza mediante el uso de un agente químico. La incorporación del grupo sulfónico influye en las propiedades micro y macroscópicas del material.

2) A nivel microscópico la presencia del anión sulfonato facilita la reducción de la pernigranilina base para dar emeraldina sal (mecanismo) y aumenta el pKa de todas las estructuras de la polianilina en varias unidades (efecto Donnan).

3) Las técnicas espectroscópicas *in situ* (UV-Vis-NIR, FTIR y EPR) revelan la formación de polarones libres durante la oxidación inicial de la leucoemeraldina que en concentraciones elevadas dan lugar a otro tipo de estructuras portadoras de carga. La estructura polarónica es la formación más característica en el caso de la PANI, mientras que para grados de sulfonación elevados los bipolarones pasan a ser las estructuras más favorecidas. Estas técnicas muestran la estabilización de una cierta población de portadores de carga en el extremo anódico del barrido en presencia del anión sulfonato, así como una tendencia a la mayor localización de los portadores a pH poco ácidos y neutros (6-7).

4) La presencia de unos pocos dominios auto-dopados tiene una notable influencia sobre el mecanismo global de oxidación/reducción del polímero. Esto es especialmente relevante en el caso del copolímero PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub> que posee un nivel de auto-dopado comparable al PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> en electrolitos con fuerza iónica baja. Las imágenes de SEM muestran una estructura fibrilar en el PANI-co-2ABSA<sub>0.1</sub>, lo que unido al similar comportamiento voltamétrico observado para el PANI-co-4ABSA<sub>0.1</sub>, permite sugerir la formación de una estructura polimérica en que el ABSA se acumula en forma de ramificación monomérica superficial en las fibras. Esta configuración



generaría un efecto de membrana aniónica que permitiría explicar el grado anormalmente elevado de auto-dopado.

5) En los copolímeros de síntesis química, serie SPAN, el Análisis Elemental y la espectroscopía FTIR de transmisión permiten obtener con razonable fiabilidad el grado de sulfonación global del material. Las síntesis realizadas con relaciones ABSA/ANI entre 0.25 y 4 permite la obtención de copolímeros con grados de sulfonación comprendidos entre el 10 y el 40 % -porcentaje de anillos sulfonados incluidos en el copolímero-. El análisis XPS muestra una tendencia al enriquecimiento superficial en ABSA de las estructuras poliméricas, que podría venir dado por el gradual empobrecimiento del medio de reacción en anilina -monómero más reactivo- a medida que procede la polimerización.

6) El estudio voltamétrico con el pH muestra un autodopado significativo a partir del 15 % de sulfonación y óptimo a partir del 27 %. Esto no impide la gradual pérdida en la cantidad de polímero electroactivo, lo que es debido en parte a la solubilización de una fracción de las cadenas.

7) El estudio mediante FTIR *in situ* de la PANI sintetizada químicamente, junto con la serie SPAN, revela que los portadores son esencialmente idénticos a los obtenidos para los copolímeros electroquímicos de la serie PANI-co-2ABSA. La principal diferencia reside en que en la PANI química la estructura polarónica no alcanza la misma extensión de deslocalización resonante, lo que sugiere que la linealidad del polímero químico es menor. Podemos concluir que el copolímero preparado químicamente presenta una mayor cantidad de defectos en comparación con el preparado electroquímicamente.

8) Las propiedades macroscópicas analizadas (solubilidad acuosa y conductividad eléctrica) presentan una marcada dependencia con el grado de sulfonación. Al 20 % de sulfonación la SPAN es totalmente insoluble, mientras que por encima del 30 % el copolímero se solubiliza por completo a pH 12. Para grados de sulfonación intermedios, la solubilización es parcial, indicando la heterogeneidad del material. El rápido ascenso de la solubilidad observado en la región de pH 9-10 sugiere que en esa región se encuentra el pKa de la emeraldina sal. Tras la desprotonación de los aminos secundarios

la estructura queda con carga neta negativa, lo que le confiere la buena solubilidad observada.

9) Para un 15 % de sulfonación, la conductividad eléctrica a pH neutro mejora en un orden de magnitud a la medida para la PANI ( $10^{-4}$  S/cm), mientras que el valor a pH ácido es comparable en ambos casos (0.6 - 0.7 S/cm). Por encima de un 25 % de sulfonación se obtienen las máximas conductividades a pH 7, con valores que ascienden hasta  $1.7 \cdot 10^{-3}$  S/cm. No obstante, alcanzar este límite implica asimismo un descenso de un orden de magnitud en la conductividad a pH ácido, debido a las restricciones en la deslocalización y transferencia electrónica entre cadenas introducidas por el grupo sulfónico. Conductividades del orden de  $10^{-4}$  S/cm ya suponen la práctica desaparición de la electroactividad del polímero.

10) El almacenamiento a largo plazo de SPAN en disoluciones 1 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  dan lugar a polímeros envejecidos. Este fenómeno consiste fundamentalmente en la formación de segmentos tipo poli-fenacina y es operado por la sustitución nucleófila con  $\text{NH}_3$  seguida de una reoxidación con  $\text{O}_2$  y ciclación.

11) Electrodo de GC recubierto con SPAN envejecida son altamente eficientes para la adsorción de un complejo organometálico como el ferroceno, a partir de disoluciones de  $\text{FcPF}_6$  de pH neutro. Tanto el ferroceno, Fc, como el ferricinio,  $\text{Fc}^+$ , pueden ser adsorbidos en la capa de polímero. Mientras el  $\text{Fc}^+$  resulta más fuertemente adsorbido, debido probablemente a su interacción electrostática con el anión sulfonato en el esqueleto poimérico, el Fc es adsorbido en mayores cantidades.

12) La pérdida del par  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  adsorbido durante largas series de ciclado voltamétrico puede ser evitado fijando el límite anódico del barrido en 0.47 V, sin embargo, la adsorción resulta labilizada al alcanzar potenciales superiores.

13) Electrodo de GC recubierto con SPAN-Fc realizan eficientemente la transferencia de carga al Citocromo C en disolución de pH neutro gracias a la mediación mediante el  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  adsorbido. En ausencia de Fc adsorbido, el recubrimiento de SPAN es incapaz de producir dicha transferencia.

14) Se ha desarrollado una ruta post-sintética para la incorporación de grupos amino adicionales al esqueleto de los polímeros tipo PANI, empleando condiciones de reacción suaves. En un primer paso se lleva a cabo la bromación a temperatura ambiente, mediante sustitución electrófila aromática con  $\text{Br}_2$ , con el objetivo de introducir grupos salientes en una fracción de las unidades de repetición del polímero. A este paso le sigue la aminación mediante sustitución nucleófila aromática con  $\text{NH}_3$  en un medio extremadamente alcalino a  $-35\text{ }^\circ\text{C}$ . El grado de bromación individual de los anillos controla la extensión de la modificación final del polímero, ya que la reacción con amoníaco ocurre de manera cuantitativa en tan solo 1 h. El polímero resultante de este proceso es denominado APAN.

15) El uso de los grupos amino adicionales como puntos de anclaje para la derivatización del polímero ha sido empleado con éxito para dos reacciones diferentes: i) la sustitución nucleófila sobre FNBT y ii) la formación de un enlace peptídico con  $\text{FcCOOH}$ , mediante el uso de una carbodiimida. Sin embargo, no se ha intentado cuantificar la eficiencia de estas reacciones.

16) La caracterización electroquímica de APAN-Fc muestra resultados decepcionantes, dada el rápido descenso de la señal propia del mediador. Se sugiere que la labilidad del enlace peptídico en medio fuertemente ácido es la principal causa, mientras que el aislamiento eléctrico debido al desdopado del polímero podría explicar el comportamiento observado por encima de pH 4.

17) La oxidación electrocatalítica del anión ascorbato sobre películas electropolimerizadas de PANI-co-2ABSA<sub>1</sub>. La cinética del proceso se ajusta con precisión al modelo propuesto por Bartlett, basado en un mecanismo de reacción de tipo Michaelis-Menten.

18) Un estudio de la dependencia de los parámetros cinéticos con el potencial revela que el copolímero PANI-co-2ABSA<sub>1</sub> presenta la principal desventaja de una velocidad de regeneración electrónica,  $k'_E$ , con respecto a la de las capas de un material compuesto PANI-PVS. Este resultado apunta directamente a una inferior conductividad en el copolímero, debida probablemente a efectos estéricos del anión sulfonato unido directamente al esqueleto polimérico. Un análisis detenido del comportamiento de  $k'_E$

con el potencial sugiere que el polímero no es desdopado totalmente al potencial más elevado ( $0.25 \text{ V SCE} \equiv 0.49 \text{ V NHE}$ ), a pesar de estar de lleno en la región de predominancia de la forma pernigranilina. Esta observación es coherente con algunos resultados procedentes del estudio espectroscópico *in situ*, donde se sugiere que la estabilización de los polarones a elevados potenciales anódicos gracias a la presencia del anión sulfonato.

19) Un estudio del desplazamiento del potencial de inicio de la onda de oxidación catalítica con el pH revela que las estructuras quinonaimina en segmentos pernigranilina son los verdaderos sitios activos para la oxidación del ácido ascórbico/anión ascorbato. La caída dramática en la corriente límite catalítica por encima de pH 4 ha sido interpretada como una consecuencia de la desprotonación del ácido ascórbico, relacionada con la aparición de una repulsión electrostática entre el analito y los aniones sulfonato presentes en el polímero.

20) La reducción con EG a temperaturas de tan solo  $80^\circ\text{C}$  durante 2h30min permite preparar catalizadores soportados sobre PANI/Vulcan con una eficiencia próxima al 100% en la reducción e inmovilización del Pt. Los catalizadores preparados con un porcentaje másico del 50% en Pt presentan una óptima distribución de las partículas sobre el soporte, con una dispersión estrecha de tamaños (2-3 nm) y un nivel de agregación bajo, atribuido comúnmente al agente surfactante PVP, independientemente del soporte empleado. A  $60^\circ\text{C}$  el EG no es capaz de reducir el precursor de Pt (IV) a Pt (0).

21) La actividad por gramo de fase activa propia del catalizador Vulcan-Pt<sub>50</sub> supera en un orden de magnitud a la de los catalizadores preparados sobre polímeros conductores (180 frente a 12-26 mA/mg<sub>Pt</sub>). El rendimiento de los catalizadores poliméricos puede llegar a duplicarse mediante un protocolo de limpieza electroquímico ciclando hasta 1.2 V durante 10 min. A tiempos superiores la actividad disminuye debido a la sinterización de las partículas de Pt.

22) El anormalmente elevado efecto Stark electroquímico observado para el polímero PANI(EG)-Pt<sub>50</sub> sugiere una mayor resistencia al envenenamiento, respecto a otros electrodos de Pt, tanto en forma de macroelectrodos como de nanopartículas soportadas. De forma tentativa es posible relacionar este fenómeno con un efecto sinérgico entre la

PANI y las partículas nanométricas de Pt. Es posible que éste se deba a un aumento de la densidad de especies oxigenadas en la superficie del Pt como resultado de una estrecha interacción con el polímero, facilitando así la oxidación del CO a CO<sub>2</sub>.

23) El uso de BH permite llevar a cabo síntesis de catalizadores a temperatura ambiente, haciendo prescindible el uso de agente surfactante. El uso de un exceso molar 50:1 de oxidante no permite alcanzar la reducción de todo el Pt inmovilizado al estado metálico. Las partículas mantienen tamaños comparables a los obtenidos con EG (2.5-4 nm). El uso medio acuoso y la presencia de aniones sulfonato en la estructura polimérica optimizan la dispersión de las partículas en la matriz polimérica.

24) El contacto íntimo de las partículas metálicas con la matriz polimérica ocasiona la segmentación de las cadenas del polímero, lo que puede llegar a ocasionar el aislamiento parcial de la fase activa y el envenenamiento de su superficie con los subproductos originados en la hidrólisis del polímero. Esta es la hipótesis más probable a la vista de los resultados del análisis FTIR y explicaría la escasa actividad catalítica de los catalizadores poliméricos en todos los casos.

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

# Glosario

## GLOSSARY

|       |  |   |
|-------|--|---|
| 2ABSA | <i>2-Aminobenzenesulfonic acid</i>                   | 2-Acido aminobencenosulfónico               |
| 4ABSA | <i>4-Aminobenzenesulfonic acid</i>                   | 4-Acido aminobencenosulfónico               |
| ADPA  | <i>Aminodiphenylamine</i>                            | Aminodifenilamina                           |
| ANI   | <i>Aniline</i>                                       | Anilina                                     |
| APAN  | <i>Aminated Polyaniline</i>                          | Polianilina aminada                         |
| APS   | <i>Ammonium persulfate</i>                           | Peroxodisulfato amónico                     |
| BH    | <i>Borohydride</i>                                   | Borohidruro                                 |
| BPAN  | <i>Brominated Polyaniline</i>                        | Polianilina bromada                         |
| CB    | <i>Carbon black</i>                                  | Negro de Carbón                             |
| DEC   | <i>1-[3-(dimethylamino)propyl]-ethylcarbodiimide</i> | 1-[3-(dimetilamino)propil]-etilcarbodiimida |
| DMF   | <i>Dimethylformamide</i>                             | Dimetilformamida                            |
| DMFC  | <i>Direct Methanol Fuel Cell</i>                     | Pila de Combustible de Metanol Directo      |
| DTGS  | <i>Deuterated Triglicine Sulfate</i>                 | Sulfato de Triglicina Deuterado             |

|         |  |   |
|---------|--|---|
| EB / ES | <i>Emeraldine Base / Emeraldine Salt</i>                 | Emeraldina Base / Emeraldina Sal            |
| EG      | <i>Ethylenglycol</i>                                     | Etilenglicol                                |
| EPR     | <i>Electronic Paramagnetic Resonance</i>                 | Resonancia Paramagnética Electrónica        |
| EQCM    | <i>Electrochemical Quartz Crystal Microbalance</i>       | Microbalanza de Cuarzo                      |
| FNBT    | <i>4-Fluoro-3-nitrobenzotrifluoride</i>                  | 4-Fluoro-3-nitrobenzotrifluoruro            |
| FTIR    | <i>Fourier Transform Infrared</i>                        | Infrarrojo con Transformada de Fourier      |
| FWHM    | <i>Full Width at Half Maximum</i>                        | Anchura a media altura                      |
| GC      | <i>Glassy Carbon</i>                                     | Carbón Vítreo                               |
| GSE     | <i>Gaseous Secondary Electron</i>                        | Electrón Secundario Gaseoso                 |
| HEPES   | <i>4-(2-hydroxyethyl)-1-Piperazineethanesulfonic Ac.</i> | 4-(2-hidroxietil)-1-piperazinetanosulfónico |
| HOMO    | <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>                | Orbital molecular lleno de mayor energía    |
| ICP     | <i>Intrinsically Conducting Polymers</i>                 | Polímeros Conductores intrínsecos           |
| ITO     | <i>Indium Tin Oxide</i>                                  | Óxido de Estaño dopado con Indio            |
| LB / LS | <i>Leucoemeraldine Base / Leucoemeraldine Salt</i>       | Leucoemeraldina Base /Leucoemeraldina Sal   |
| LUMO    | <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>               | Orbital molecular vacío de menor energía    |
| MCT     | <i>Mercury Cadmium Telluride</i>                         | Telururo de cadmio y mercurio               |
| NBT     | <i>Nitrobenzotrifluoride</i>                             | Nitrobenzotrifluoruro                       |
| NHE     | <i>Normal Hydrogen Electrode</i>                         | Electrodo Normal de Hidrógeno               |
| NMP     | <i>N-methylpyrrolidone</i>                               | N-metilpirrolidona                          |
| PANI    | <i>Polyaniline</i>                                       | Polianilina                                 |
| PB / PS | <i>Pernigraniline Base / Pernigraniline Salt</i>         | Pernigranilina Base / Pernigranilina Sal    |
| PBD     | <i>Probe Beam Deflection</i>                             | Deflectometría por Gradiente Concentración  |
| PBS     | <i>Phosphate Buffer Solution</i>                         | Disolución tampón de fosfato                |
| PEMFC   | <i>Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell</i>            | Pila de Combust. de Membrana Ionomérica     |
| POPD    | <i>Poly(o-phenylenediamine)</i>                          | Poli(o-fenilendiamina)                      |
| PPy     | <i>Poly(pyrrole)</i>                                     | Polipirrol                                  |

|            |  |   |
|------------|--|---|
| PVP        | <i>Poly(vinylpyrrolidone)</i>                | Polivinilpirrolidona                      |
| PVS        | <i>Poly(vinylsulfonate)</i>                  | Polivinilsulfonato                        |
| RDE        | <i>Rotating Disc Electrode</i>               | Electrodo de Disco Rotatorio              |
| RHE        | <i>Reversible Hydrogen Electrode</i>         | Electrodo Reversible de Hidrógeno         |
| SCE        | <i>Saturated Calomel Electrode</i>           | Electrodo de Calomelanos Saturado         |
| SEM        | <i>Scanning Electron Microscopy</i>          | Microscopía Electrónica de Barrido        |
| SPAN       | <i>Sulfonated Polyaniline</i>                | Polianilina sulfonada                     |
| TEM        | <i>Transmission Electron Microscopy</i>      | Microscopía Electrónica de Transmisión    |
| TGA        | <i>ThermoGravimetric Analysis</i>            | Análisis Termogravimétrico                |
| TNP        | <i>3-Trifluoro-2-nitrophenol</i>             | 3-Trifluoro-2-nitrofenol                  |
| UV-Vis-NIR | <i>Ultraviolet-Visible-Near Infrared</i>     | Ultravioleta-Visibe-Infrarrojo cercano    |
| XPS        | <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>      | Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos-X |
| XRD        | <i>X-Ray Diffraction</i>                     | Difracción de Rayos X                     |
| WE, RE, CE | <i>Working-Reference-Counter --Electrode</i> | Electrodo de Trabajo-Referencia-Contra    |

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante





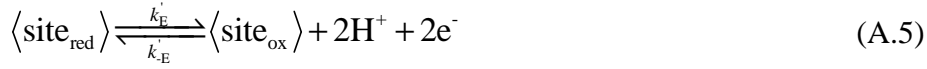
# Appendix

In this appendix the main steps in the mathematical development of the Michaelis-Menten reaction model introduced in Chapter II (Section 4.2) are presented. Special attention is paid to outline the different assumptions made.

The initial conditions for the development of the model are two: i) the reaction takes place at the surface of the active layer, therefore, the thickness of this layer together with the diffusion rate of the analyte in such a layer are not important for the model; ii) the analyte concentration is decreased in the proximity of the electrode with respect to that of the bulk solution, this is due to the existence of a stagnant layer of solution where forced mass transport no longer operates and, therefore, diffusion of the analyte within it has to be taken into account. This is the so-called concentration polarization.

The complete reaction can be described by the following sequence of simple steps:





where  $\text{AH}^-$  represents ascorbic acid in its monoanionic deprotonated form, since this is the actual form of the analyte at pH 7.  $P$  represent the product of the reaction, which is dehydro-L-ascorbic acid. Subscripts  $0$  and  $\text{bulk}$  identify the location of the molecule, whether it is at the surface of the active layer or in the bulk solution, respectively.  $\langle \text{site}_{\text{ox}} \rangle$  and  $\langle \text{site}_{\text{red}} \rangle$ , stand for the active and inactive forms of the reaction sites in the polymer.  $\langle \text{AH}^- \rangle$  represents the reaction complex formed between the substrate and the reaction site typical of a Michaelis-Menten type mechanism,  $\langle P \rangle$  has the analogous meaning for the case of the product still attached to the reaction site. Finally, Equation A.5 has been adjusted after the observations in the present study.

A first simplification can be obtained, just by considering that the product of the reaction (dehydro-ascorbic acid) does not cause inhibition. Thus, the backward reaction in Equation A.4 can be disregarded, as well as the diffusion of the molecule from the electrode back to the solution (Equation A.6). Furthermore, it is of general application to assume that in all the studies the oxidation potential is set to sufficiently large values such that Equation A.5 lies totally to the right. Consequently, Equations A.4 and A.5 are simplified to the forward direction and  $k_{-3}$  and  $k'_{-E}$  will not longer appear in the subsequent development.

After these initial considerations, it is possible to obtain an equation for the inverse of the flux of the analyte,  $j$ , which takes into account all possible rate limiting steps. As detailed in reference [36] in Chapter II, this can be achieved after some algebra assuming the steady state approach, which leads to the following expression:

$$\frac{1}{j} = \left( 1 - \frac{j}{k'_D [\text{AH}^-]_{\text{bulk}}} \right) \left\{ \frac{1}{k'_E \Gamma_{\text{site}}} + \frac{1}{k_{\text{cat}} \Gamma_{\text{site}}} \right\} + \frac{K_M}{k_{\text{cat}} \Gamma_{\text{site}} [\text{AH}^-]_{\text{bulk}}} + \frac{1}{k'_D [\text{AH}^-]_{\text{bulk}}} \quad (\text{A.7})$$

Two new constants are already present in this equation, which in fact arise from a carefully chosen rearrangement of the single step rate constants presented in equations

A.2 to A.4. The catalytic rate constant,  $k_{\text{cat}}$ , and the Michaelis constant,  $K_M$ , whose units are  $\text{s}^{-1}$  and  $\text{mol cm}^{-3}$ , respectively, can be expressed as:

$$k_{\text{cat}} = \left( \frac{1}{k_2} + \frac{k_{-2}}{k_2 k_3} + \frac{1}{k_3} \right)^{-1} \quad (\text{A.8})$$

$$K_M = k_{\text{cat}} \left( \frac{1}{k_1} + \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_1 k_2 k_3} \right) \quad (\text{A.9})$$

These constants have a well established significance in the context of enzymatic kinetics and find a straightforward application under the model chosen in the present work. The rate limiting steps A.2 to A.4 can be rewritten using the new constants, leading to Equations 2.7 and 2.8 as presented in Chapter II (Section 4.2).

Despite its general validity, equation A.7 is not useful for rapid diagnosis of the validity of the model when using experimental data. Further rearrangements are, thus, necessary and some mathematical artefacts have to be applied in order to obtain a more suitable form of the equation. A detailed explanation of this development can be found in the work by Lyons et al. [36] (Chapter II). It leads to a new form of Equation A.7, where the flux has already been substituted by the current intensity,  $j = (i/nFA)$ :

$$i = nFA \left\{ \frac{k'_{\text{ME}} K_{\text{ME}} [\text{AH}^-]_{\text{bulk}}}{\left( K_{\text{ME}} + [\text{AH}^-]_{\text{bulk}} \right) \left( 1 - \frac{i}{nFA k'_{\text{D}} [\text{AH}^-]_{\text{bulk}}} \right)} \right\} \quad (\text{A.10})$$

Equation A.10 has the desired form of the Hanes equation, which enables fast analysis of experimental data and in optimum conditions can yield the values for the three constants from a single plot [36] (Chapter II). It must be pointed out that, in order to reach this expression two new constants have been defined, which can be referred to as effective constants, with units already stated in Chapter II (Section 4.2):

$$K_{ME} = \left( \frac{K_M}{k_{cat}} + \frac{\Gamma_{site}}{k'_D} \right) \left( \frac{1}{k'_E} + \frac{1}{k_{cat}} \right)^{-1} \quad (A.11)$$

$$k'_{ME} = \left( \frac{K_M}{k_{cat} \Gamma_{site}} + \frac{1}{k'_D} \right)^{-1} \quad (A.12)$$

The value of the mass transfer rate constant,  $k'_D$ , depends on the nature of the analyte and the solvent through the diffusion coefficient value,  $D$ , and of the conditions selected for the analysis through the rotation rate applied,  $\omega$  as described in Equation 2.15 in Chapter II (Section 4.2). Therefore, as soon as  $D$  is determined,  $k'_D$  can be estimated. The value of  $D$  can be used from the literature or obtained from a preliminary rotation speed study, as already explained in Chapter II.

With the estimation of  $k'_D$  only two kinetic constants remain unknown, this is the reason why an alternative resolution to the one proposed in reference [36] (Chapter II) is undertaken here. As already shown by Bartlett and Wallace [35] (Chapter II), the non-linear fitting of the calibration curve with a suitable software can give good estimations for the effective constants which are kept as adjustable parameters. To perform this analysis, an explicit dependence of the current as a function of the ascorbate concentration must be obtained from Equation A.10. This implies the resolution of a quadratic equation for the current that, in turn, leads to two possible solutions as shown in the following expression:

$$i = nFA \left[ \frac{k'_D}{2} \left\{ \left( K_{ME} + [AH^-]_{bulk} \right) \pm \sqrt{\left( K_{ME} + [AH^-]_{bulk} \right)^2 - \left( \frac{4K_{ME}k'_{ME}[AH^-]_{bulk}}{k'_D} \right)} \right\} \right] \quad (A.14)$$

Experience from these authors teaches that only the negative root leads to a real solution. This is, therefore, the final form as presented in Equation 2.10 in Chapter II (Section 4.2) and the one to be used in the analysis of the experimental data.



