



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Esta tesis doctoral contiene un índice que enlaza a cada uno de los capítulos de la misma.

Existen asimismo botones de retorno al índice al principio y final de cada uno de los capítulos.

[Ir directamente al índice](#)

Para una correcta visualización del texto es necesaria la versión de [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriores

Aquesta tesi doctoral conté un índex que enllaça a cadascun dels capítols. Existeixen així mateix botons de retorn a l'índex al principi i final de cadascun dels capítols .

[Anar directament a l'índex](#)

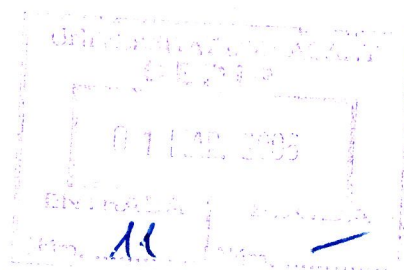
Per a una correcta visualització del text és necessària la versió d' [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriors.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Física

Ap. Correos 99-E-03080 ALICANTE – Telf. 96 5903539 – Teles 66616 UDEA – Telefax 96 5903537



***Electropolimerización de los isómeros
del ácido aminobenzoico en
medio acuoso***

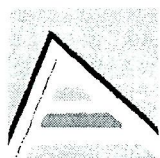
ABDELGHANI BENYOUCEF



UNIVERSIDAD DE ALICANTE 2006



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Física

Ap. Correos 99-E-03080 ALICANTE – Telf. 96.5903539 – Teles 66616 UDEA – Telefax 96 5903537

Dña. Emilia Morallón Núñez, Profesora titular del Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante y D. Francisco José Huerta Arráez Profesor titular del Departamento de Ingeniería Textil y Papelera de la Universidad Politécnica de Valencia.

CERTIFICAN :

Que el trabajo que con el título “*Electropolimerización de los isómeros del ácido aminobenzoico en medio acuoso*”, presenta el licenciado D. ABDELGHANI BENYOUCEF para aspirar al grado de Doctor, ha sido realizado en el Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante bajo nuestra dirección

Para que conste a los efectos oportunos, se firma el presente certificado en Alicante, a 25 de Enero de 2006


Dña. Emilia Morallón Núñez


D. Francisco J. Huerta Arráez



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Agradecimientos



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Agradecimientos

Universitat d'Alacant

Universidad de Alicante

Deseo expresar mi agradecimiento a la Dra. Dña. Emilia Morallón Núñez y al Dr. D. Francisco José Huerta Arráez por sus precisas observaciones y su acertada dirección en la realización de este trabajo

También quiero manifestar mi gratitud al Dr. D. José. L. Vázquez Picó por haberme dado la oportunidad de trabajar en este departamento

A todos y cada uno de mis compañeros de departamento deseo agradecer su apoyo y amistad

Así mismo quiero expresar mi gratitud a toda mi familia y muy especialmente a mi madre, a mi padre y a mi amor Timoucha



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Índice



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo - 1 Fundamentos

1-1- Introducción	19
1-2- Constitución y estructura de los polímeros	20
1-3- Conductividad	22
1-4- El dopado	24
1-5- Copolimerización.....	27
1-6- Estructura molecular de los polímeros	28
1-6-A- Polímeros lineales	28
1-6-B- Polímeros ramificados	28
1-6-C- Polímeros entrecruzados	29
1-6-D- Polímeros reticulados	29
1-7- Síntesis de polímeros conductores	30
1-8- Métodos de obtención de películas poliméricas a partir de Anilina y sus derivados	30
1-8-A- Síntesis electroquímica.....	31
1-8-B- Mecanismo de polimerización de la Anilina.....	32
1-8-C- Polianilinas modificadas.....	35
1-9- Antecedentes en la polimerización del ácido aminobenzoico y objetivos de la investigación	38
1-10- Estructura de la tesis	40
1-11- Bibliografía	42

Capítulo - 2 Técnicas de caracterización	
2-1- Voltametría cíclica	51
2-1-A- Pretratamiento para la limpieza de los electrodos de platino.....	53
2-1-B- Pretratamiento para la limpieza de los electrodos de oro.....	54
2-1-C- Pretratamiento para la limpieza de los electrodos de Grafito y Carbón Vítreo	54
2-1-D- Cálculo de cargas voltamétricas.....	55
2-2- Espectroscopía FT-IR	56
2-3- Microscopía electrónica de barrido	60
2-4- Disoluciones y reactivos	61
2-5- Bibliografía	62
Capítulo - 3 Electropolimerización sobre superficies de platino	
3-1- Caracterización voltamétrica de los electrodos de platino	65
3-2- Voltagrama del primer ciclo para los tres isómeros en ácido perclórico.....	67
3-3- Caracterización voltamétrica de los polímeros obtenidos a distintos potenciales límite	70
3-3-A- Síntesis y caracterización voltamétrica del Poli(2-ABA).....	70
3-3-B- Síntesis y caracterización voltamétrica del Poli(3-ABA).....	73
3-3-C- Síntesis y caracterización voltamétrica del Poli(4-ABA).....	76
3-4- Caracterización de los polímeros mediante espectroscopía <i>FT-IR in situ</i>	79
3-4-A- Caracterización <i>FT-IR</i> del Poli(2-ABA).....	79
3-4-B- Caracterización <i>FT-IR</i> del Poli(3-ABA).....	84
3-4-C- Caracterización <i>FT-IR</i> del Poli(4-ABA).....	86

3-5- Caracterización de los polímeros mediante microscopía electrónica de barrido	91
3-6- Estudio del efecto del anión del electrolito soporte.....	93
3-6-A- <i>Electrolito ácido sulfúrico</i>	93
3-6-B- <i>Electrolito ácido clorhídrico</i>	98
3-7- Comportamiento de los polímeros en medios de distintos pHs	102
3-7-A- <i>El efecto del pH sobre Poli(2-ABA)</i>	102
3-7-B- <i>El efecto del pH sobre Poli(3-ABA)</i>	104
3-7-C- <i>El efecto del pH sobre Poli(4-ABA)</i>	105
3-8- Efecto de la concentración de ácido aminobenzoico en la electropolimerización	106
3-8-A- <i>Influencia de la concentración del 2-ABA</i>	106
3-8-B- <i>Influencia de la concentración del 3-ABA</i>	107
3-8-C- <i>Influencia de la concentración del 4-ABA</i>	108
3-9- Copolimerización de los ácidos aminobenzoicos con anilina.....	110
3-9-A- <i>Síntesis de los copolímeros</i>	110
3-9-B- <i>Caracterización de los copolímeros mediante espectroscopía FT-IR in-situ</i>	117
3-9-C- <i>Comportamiento de los copolímeros en medios de distintos pHs</i>	122
3-9-D- <i>Caracterización de los copolímeros mediante microscopía electrónica de barrido</i>	124
3-10- Conclusiones	126
3-11- Bibliografía.....	127

Capítulo - 4 Electropolimerización sobre superficies de oro	
4-1-	Caracterización voltamétrica de los electrodos de oro131
4-2-	Caracterización voltamétrica de los polímeros de ABA133
4-2-A-	Oxidación del ácido 2-aminobenzoico.....133
4-2-B-	Oxidación del ácido 3-aminobenzoico.....135
4-2-C-	Oxidación del ácido 4-aminobenzoico.....137
4-2-D-	Comparación de la oxidación de los isómeros del ácido aminobenzoico sobre oro139
4-3-	Caracterización de los polímeros mediante espectroscopía FT-IR <i>in situ</i>140
4-3-A-	FT-IR de Poli(2-ABA).....140
4-3-B-	FT-IR de Poli(3-ABA).....143
4-3-C-	FT-IR de Poli(4-ABA).....144
4-4-	Caracterización de los polímeros mediante microscopía electrónica de barrido147
4-5-	Comportamiento de los polímeros obtenidos a diferentes pHs149
4-6-	Conclusiones152
4-7-	Bibliografía153
Capítulo - 5 Electropolimerización sobre superficies de grafito y carbón vítreo	
5-1-	Caracterización voltamétrica de los electrodos de grafito y carbón vítreo.....157
5-2-	Caracterización voltamétrica de los polímeros del ácido aminobenzoico159
5-2-A-	Electropolimerización sobre electrodos de grafito.....159
5-2-B-	Electropolimerización sobre electrodos de carbón vítreo163

5-3- Copolimerización electroquímica de anilina y ácido aminobenzoico	
sobre grafito	166
5-3-A- Oxidación de anilina	166
5-3-B- Oxidación de 2-ABA con ANI.....	167
5-3-C- Oxidación de 3-ABA con ANI.....	169
5-3-D- Oxidación de 4-ABA con ANI.....	170
5-4- Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido de los	
polímeros y Copolímeros obtenidos	172
5-5- Conclusiones.....	176
5-6- Bibliografía	177

Capítulo - 6

Conclusiones

6-1- Conclusiones generales.....	181
----------------------------------	-----

Apéndice – 1 Algunas aplicaciones de los polímeros conductores

1-1- Baterías	185
1-2- Aplicaciones biomédicas	186
1-2-A- Músculos artificiales	186
1-2-B- Nervios artificiales.....	187
1-3- Sensores.....	188
1-4- Aplicaciones debidas al electrocromismo.....	189
1-4-A- Ventanas inteligentes	189
1-4-B- Espejos inteligentes	190
1-4-C- Filtros ópticos.....	190
1-4-D- Detección de fraudes	190

Índice

1-4-E- Pantallas planas y dispositivos de visualización.....	190
1-5- Escudos electromagnéticos.....	191
1-6- Recubrimiento anti-corrosión.....	191
1-7- Membranas para depuración de aguas.....	191
1-8- Aplicaciones analíticas.....	192
1-9- Bibliografía	193

Apéndice – 2

2-1- Espectros de transmisión	197
2-2- Tabla de las frecuencias (FT-IR)	198
2-3- Publicaciones	199



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo - 1



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



1-1- Introducción

Un polímero es un compuesto químico, natural o sintético, que consiste esencialmente en unidades estructurales idénticas repetidas (del griego *poli-* que significa varios y *-meros* que significa unidad). Hasta la producción del poliestireno completamente sintético la obtención de polímeros se basaba en modificaciones de polímeros naturales, como la viscosa-rayón o el acetato de celulosa. No fue hasta 1935 (con la llegada del nylon-66) cuando la química de polímeros empezó a cambiar el mundo hasta el punto en que lo ha hecho [1]. Los polímeros se caracterizan, en general, por ser materiales aislantes, pero desde hace unos treinta años se ha logrado sintetizar polímeros que son buenos conductores de la electricidad, tan buenos que incluso se han denominado metales sintéticos. Los polímeros conductores reúnen las propiedades eléctricas de los metales y las ventajas de los plásticos que tanta expectación despertaron en los años cuarenta. Una vez demostrada la posibilidad de conducir la electricidad de los polímeros la idea se difundió rápidamente. La conductividad eléctrica de los polímeros se basa en la adición de ciertas cantidades de otros productos químicos fenómeno que se conoce como dopado, pero también a la presencia de dobles enlaces conjugados que permiten el paso de un flujo de electrones.

En 1977 se sintetizó el primer plástico conductor y se descubrió accidentalmente que los polímeros también pueden presentar conductividad eléctrica; al intentar sintetizar un poliacetileno (polvo de color oscuro) se obtuvo una película brillante y plateada, como consecuencia de la adición de una sobredosis de catalizador, y que al ser dopada con yodo aumentaba su conductividad eléctrica en más de mil

millones de veces. Los descubridores de los polímeros conductores Alan J. Heeger, Alan G. McDiarmid y Hideki Shirakawa recibieron el premio Nobel de Química del año 2000 por tal avance. En 1981 se fabricó la primera batería con electrodos de plástico conductor. Posteriormente se ha conseguido igualar la conductividad de los polímeros a la del cobre y fabricar la primera batería recargable de plásticos. Desde entonces se ha comprobado que más de cien polímeros y derivados son capaces de conducir la corriente eléctrica.

La aparición de los polímeros conductores intrínsecos como materiales que integran propiedades de los plásticos (ligereza, procesado a baja temperatura, ausencia de corrosión, etc.) y propiedades de los metales (conductividad eléctrica, blindaje electromagnético, etc.) ha supuesto una auténtica revolución en el campo de los nuevos materiales. De hecho, sus variadas aplicaciones en la industria revelan una progresiva aceptación por parte de mercados importantes como el electrónico y el de telecomunicaciones, entre otros. Los polímeros conductores intrínsecos son plásticos que, presentando las ventajas de otros plásticos convencionales como el polietileno o el polimetacrilato, es decir, ligereza, versatilidad y facilidad de procesado, incluyen además la capacidad de conducir la corriente eléctrica cuando son sometidos a procesos electroquímicos de oxidación y reducción.

Las propiedades eléctricas de los polímeros conductores sintetizados electroquímicamente dependen fuertemente de variables experimentalmente accesibles, como el potencial aplicado y el pH del medio externo. En las transiciones redox, la conductividad de los polímeros puede variar entre varios ordenes de magnitud, pasando de valores típicos de aislantes a otros propios de los conductores [2].

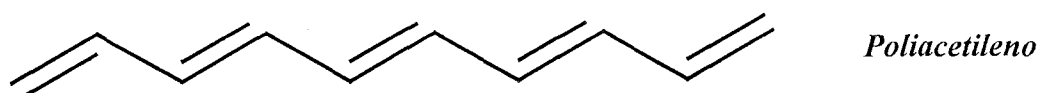
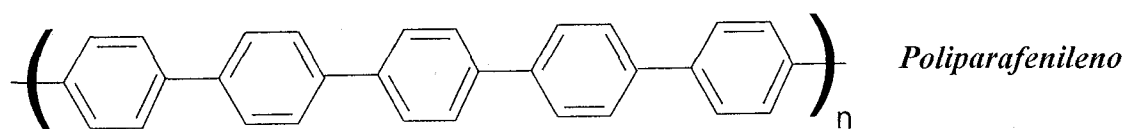
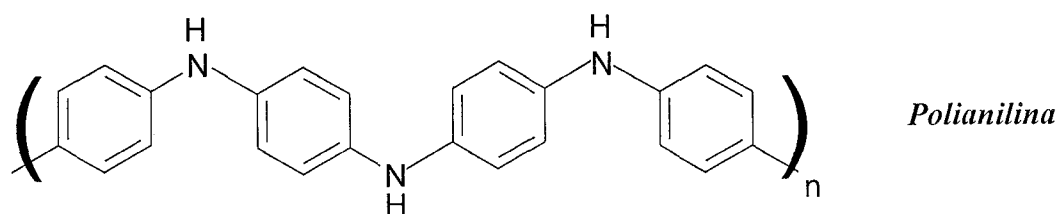
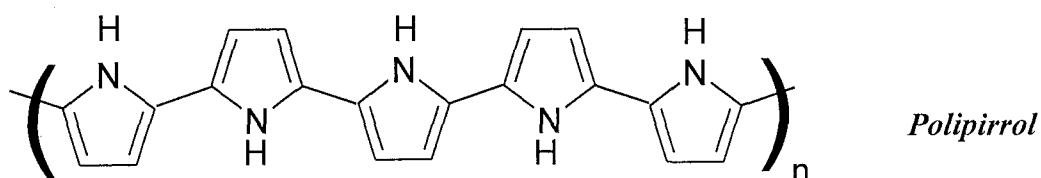
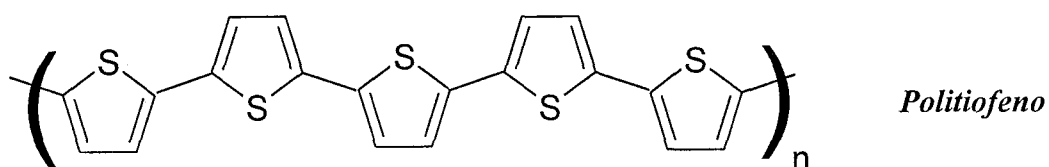
1-2- Constitución y estructura de los polímeros

Los polímeros utilizados como conductores están constituidos principalmente por átomos de carbono e hidrógeno, dispuestos en unidades monoméricas repetidas, como cualquier otro polímero. Además en general estas unidades suelen llevar algún heteroátomo como nitrógeno o azufre [3]. El fenómeno de la conducción eléctrica en el polímero conductor depende en gran medida del dopado al que se somete al polímero. Esto es, su estructura se modifica con átomos que no pertenecen a la estructura original del polímero con el fin de crear las condiciones necesarias para transportar carga

El proceso básico de transmisión de electricidad consiste en que las cadenas del polímero formadas por enlaces de carbono simples y dobles alternadas C-C=C-C=C-C son capaces de transportar carga a lo largo de ellas. Cuando una cadena se termina, es necesario que traspase la corriente a la siguiente cadena[4], lográndose esto a través del elemento que dopa el polímero.

Los polímeros que más atención han recibido por sus especiales características son: poliparafenileno, politiofeno, polipirrol y polianilina (esquema 1.1). Entre ellos destaca el poliacetileno que presenta la mayor conductividad, correspondiente a una cuarta parte de la del cobre a igualdad de volumen y el doble que la de éste a igualdad de peso, pero tiene el inconveniente de su baja estabilidad química.

Esquema 1.1) Ejemplos de las estructuras de algunos polímeros conductores:



1-3- Conductividad

La conductividad es una propiedad intrínseca de un material, y la diferencia entre buenos aislantes y buenos conductores es muy clara, como comparación podemos decir que buenos aislantes como el teflón o el poliestireno poseen conductividades muy cercanas a los $10^{-15} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, mientras que los buenos conductores como el cobre y la plata tienen conductividades de casi $10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (figura 1.1). En general, las propiedades eléctricas dependen del tipo de polímero [5], la forma de obtención y su estado de oxidación.

La conducción eléctrica se debe al movimiento de electrones por lo que es necesario que los electrones se muevan lo más libremente posible por el material polimérico. En los sólidos conductores los electrones se mueven por estados discretos de energía denominados bandas (procedente de la extensión de la Teoría de Orbitales Moleculares a toda la red sólida-cristalina). Sólo son capaces de conducir la electricidad aquellos sólidos cuya última banda esté semillena (buen conductor o conductor metálico) o estando vacía se encuentre energéticamente cerca de la última llena (semiconductor). Si el salto entre la banda llena y la banda vacía es energéticamente grande tenemos un material que es aislante.

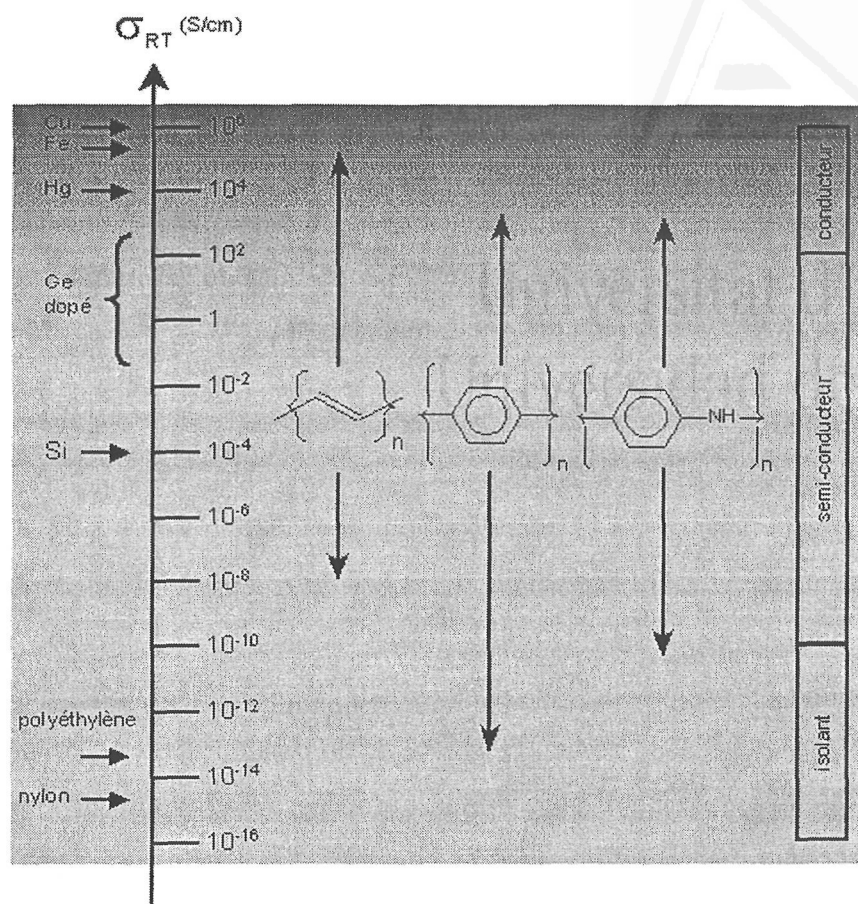


Figura 1.1 Conductividad eléctrica de diversos materiales

De acuerdo con su estructura química, los polímeros conductores se pueden clasificar en categorías relacionadas con los posibles modos de propagación de la carga a través de los mismos. Se pueden, por tanto, distinguir las siguientes clases principales

- Polímeros redox
- Polímeros conductores

Los polímeros redox contienen grupos electroactivos localizados espacialmente, que pueden ser oxidados o reducidos, mientras que la transformación electrónica en los polímeros conductores normalmente conduce a la reorganización de los enlaces de la molécula. Esta es la principal diferencia entre ambos; los polímeros conductores poseen un sistema electrónico π conjugado que se extiende a lo largo del

esqueleto polimérico, mientras que los polímeros redox, el esqueleto no está conjugado. Además, las películas de polímeros conductores presentan algunas peculiaridades comparadas con los polímeros redox. Su conductividad es mucho mayor en estado oxidado que en estado reducido o que la observada en películas de polímeros redox. Tanto el proceso de transporte de carga a través de la cadena polimérica como la transferencia electrónica son muy rápidas [6] y las energías de activación son pequeñas en comparación con las de las películas de polímeros redox.

1-4- El dopado

El dopado consiste en la inserción de átomos distintos de los de la estructura original alterando así el perfil energético de las bandas captando (conductividad tipo n) o cediendo electrones (conductividad tipo p). Una vez dopado el polímero y convertido en polímero conductor se produce una relajación de la estructura polimérica debido a la introducción de cargas. Este cambio favorece la formación de islas de carga (tanto positivas como negativas) llamadas solitones (ondas aisladas que se propagan sin disipar energía sobre regiones cada vez más grandes del espacio; exhiben propiedades de partícula porque en cada instante su energía se encuentra confinada en una región del espacio limitada y finita), polarones (objetos que resultan cuando un electrón de la banda de conducción deforma la red cristalina de un aislante o un semiconductor, es el mismo efecto que produciría un hueco en la banda de valencia) y bipolarones. Estas islas crean nuevas bandas de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia, que son en último término los responsables de la conducción en los polímeros. Las moléculas dopantes no reemplazan átomos del polímero, sino que actúan como meros compensadores de carga, garantizando, en todo momento, la electroneutralidad del polímero.

Los polímeros conductores poseen una amplia gama de conductividades cuya razón no se ha podido demostrar, si bien se conocen bastante bien algunos factores que afectan a la conductividad:

- Nivel de dopado
- Asimetría del polímero (Presencia de defectos, reticulaciones, etc)
- Dirección espacial en que se produce el movimiento de cargas

Por ejemplo en el poliacetileno dopado, la conductividad aumenta más de mil veces a lo largo de la cadena que en la dirección perpendicular a ellas. El hecho de que las cadenas estén paralelamente alineadas también es un factor que hace que aumente la conductividad. Esta alineación se realiza antes de dopar el polímero estirando las delgadas películas con el fin de estirar las fibras. La pureza también es otro factor determinante en cuanto a conductividad se refiere, ya que las impurezas (que no dopantes) pueden entorpecer el movimiento de los electrones llegando incluso a cortar el paso a través de las cadenas.

Es importante hacer notar que la necesidad del dopado no significa que los polímeros son materiales semiconductores, no es así. En cuanto a conductividad se refiere los polímeros se mueven en un rango similar al de los metales, como ya hemos citado antes. Respecto a la variación de ésta respecto a la temperatura, en lo que a semiconductores se refiere, la conductividad aumenta con la temperatura, mientras que en los polímeros disminuye al aumentar ésta, (figura 1.2).

Para ilustrar las consecuencias del dopado sobre las propiedades geométricas, electrónicas y ópticas de las moléculas, vamos a aplicar este principio a la polianilina (PANI). La Emeraldina base posee una conductividad de $\sim 10^{-10}$ S cm^{-1} , (por lo tanto es aislante).

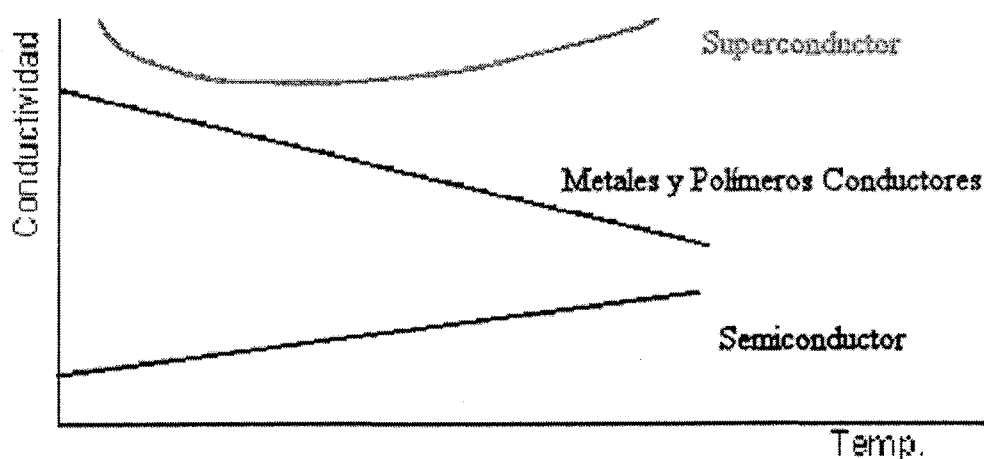
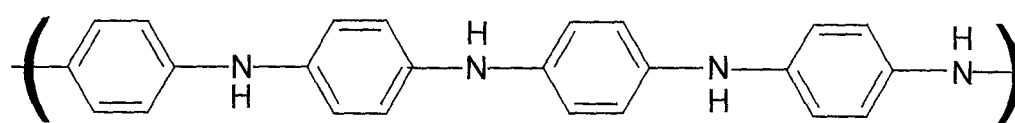


Figura 1.2. Variación de la conductividad con la temperatura para diferentes tipos de materiales.

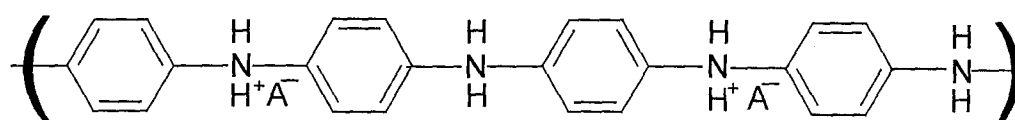
Si se produce una reacción ácido-base para dopar este polímero, poniendo la Emeraldina en presencia de una disolución ácida, se produce la transferencia de protones (H^+) (Esquema 1.2).

La reacción va acompañada de un cambio interno en la estructura de la molécula que posee conductividad cercana a la de un metal ($\sim 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ por lo tanto conductor).

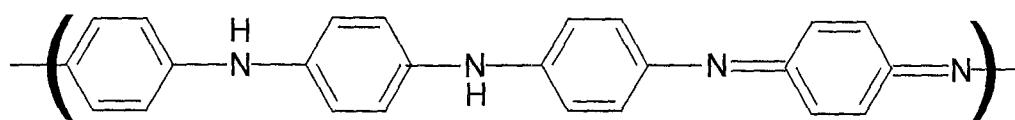
Como lo indica el espectro de absorción de las dos especies, el cambio de la estructura de la molécula se traduce también en una modificación de las propiedades electrónicas y ópticas (cambio de color; la Emeraldina pasa del azul “forma neutra” al verde “forma protonada”).



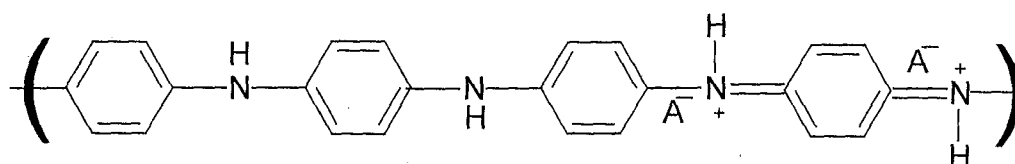
Leucoemeraldina base -Aislante-



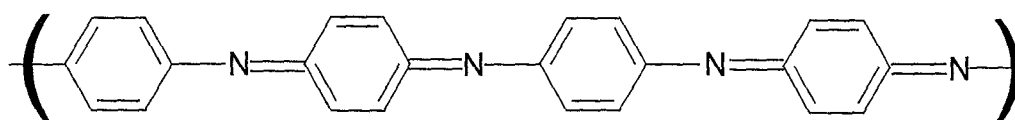
Leucoemeraldina sal -Aislante-



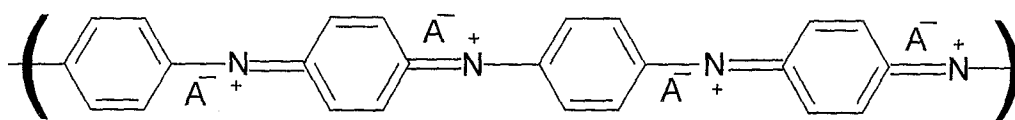
Emeraldina base -Aislante-



Emeraldina sal -Conductor-



Pernigranilina base -Aislante-



Pernigranilina sal -Aislante-

Esquema 1.2. Modelo actualmente aceptado de las diferentes estructuras de la PANI

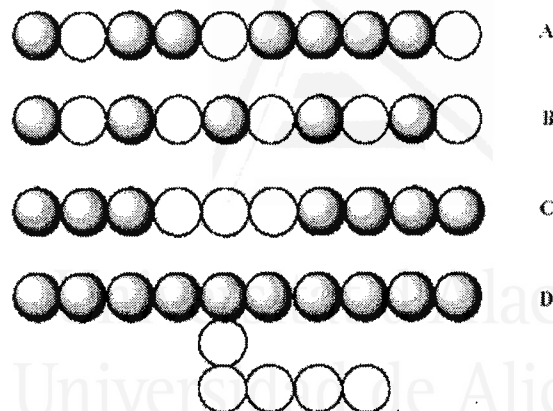
1-5- Copolimerización

Los homopolímeros a menudo no presentan las propiedades adecuadas o deseadas para alguna aplicación específica. Éste es el caso de la polianilina que es insoluble en disolventes comunes. Generalmente se piensa que si se mezclan físicamente dos homopolímeros, el polímero resultante (*blend o aleación polimérica*) reunirá las propiedades más interesantes de los dos. Esto no siempre es así, y lamentablemente, la mayoría de las veces el material adquiere las cualidades más pobres de ambos homopolímeros. Una forma de solucionar esto es tratar de sintetizar cadenas de polímeros que tengan más de un monómero en su estructura y examinar su comportamiento. Si elegimos dos monómeros adecuados, que se incorporen a la cadena por el mismo mecanismo (radicalario o iónico) será más fácil obtener un polímero que exhiba mejores cualidades. Este proceso es conocido como copolimerización.

Cuando copolimerizamos dos monómeros resulta una serie de estructuras que difieren en la disposición de cada monómero en la cadena final. Existen cuatro clases principales de estas estructuras, que se muestran en la figura 1.3:

- 1- Copolímeros estadísticos o al azar: Aparecen cuando la propagación de la cadena es irregular y las unidades de cada monómero se incorporan al polímero en un modo aleatorio y en consecuencia con una distribución desordenada de los mismos.
- 2- Copolímeros alternantes: Se obtienen cuando cantidades equimolares de los dos monómeros se encuentran presentes en la cadena en forma alternada.
- 3- Copolímeros en bloques: El polímero está compuesto por largas secuencias o bloques de un monómero unido a bloques del otro monómero. Estos bloques tienen longitudes irregulares y desiguales.
- 4- Copolímeros injertados: Es un polímero no lineal o copolímero en bloque ramificado que se obtiene uniendo cadenas de un monómero a la cadena principal de otro homopolímero

Figura 1.3. Representación esquemática de distintos tipos de polímeros, A) al azar, B) alternado, C) en bloques y D) injertado.



1-6- Estructura molecular de los polímeros

Las características físicas de un polímero no sólo dependen del peso molecular y de la forma, sino que también dependen de las diferencias en la estructura de las cadenas moleculares. Las técnicas modernas de síntesis de polímero permiten un gran control sobre varias posibilidades estructurales. En esta sección se discuten varias estructuras moleculares, entre ellas las lineales, ramificadas, entrecruzadas y reticuladas, y también varias configuraciones isoméricas [7,8].

1-6-A- Polímeros lineales

En un polímero lineal las unidades monoméricas se unen unas a otras formando cadenas sencillas. Estas largas cadenas son flexibles y se comportan como una masa de fideos, esquematizada en la figura 1.4.a, donde cada círculo representa una unidad monomérica. Las cadenas de los polímeros lineales pueden unirse entre si por fuerzas de Van der Waals. Polietileno, cloruro de polivinilo, poliestireno, poli(metacrilato de metilo), nilón y fluorocarbonos son algunos polímeros de estructura lineal.

1-6-B- Polímeros ramificados

Se sintetizan polímeros cuya cadena principal está conectada lateralmente con otras cadenas secundarias, como está esquematizado en la figura 1.4.b. Son los llamados polímeros ramificados. Los ramas, que forman parte de la cadena molecular principal, son el resultado de las reacciones locales que ocurre durante la síntesis del polímero. La eficacia del empaquetamiento de la cadena se reduce con las ramificaciones y, por tanto, también disminuye la densidad del polímero.

1-6-C- Polímeros entrecruzados

En los polímeros entrecruzados, cadenas lineales adyacentes se unen transversalmente en varias posiciones mediante enlaces covalentes, como está representado en la figura 1.4.c. El entrecruzamiento se realiza durante la síntesis o por reacciones químicas irreversibles que normalmente ocurren a elevada temperatura. A menudo el entrecruzamiento va acompañado por la adición mediante enlace covalente de átomos o moléculas a las cadenas. Muchos de los materiales elásticos de caucho están entrecruzados.

1-6-D- Polímeros reticulados

Las unidades monoméricas trifuncionales, que tienen tres enlaces covalentes activos, forman redes tridimensionales figura 1.4.d, en lugar de las cadenas lineales generadas por las unidades monoméricas bifuncionales. Los polímeros compuestos por unidades trifuncionales se denominan polímeros reticulados. Un polímero entrecruzado, prácticamente, se puede clasificar como polímero reticulado. Estos materiales tienen propiedades mecánicas y térmicas específicas. Los polímeros epoxy y los fenol-formaldehído pertenecen a este grupo.

Conviene recordar que algunos polímeros no pertenecen a un solo grupo. Por ejemplo, un polímero predominantemente lineal puede tener algún número limitado de ramas y de entrecruzamiento o de reticulación bidimensional.

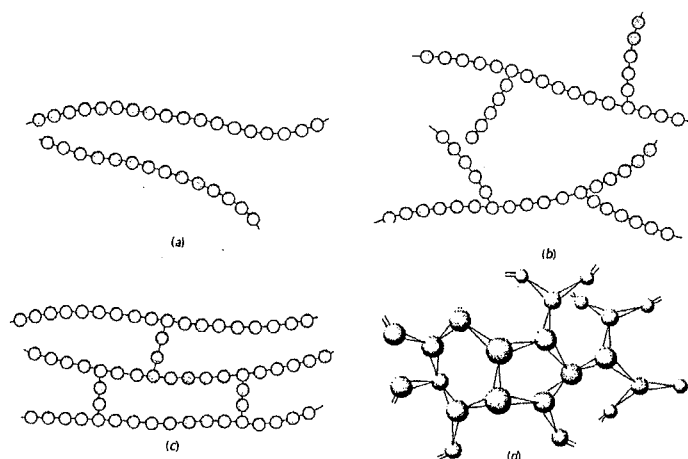


Figura 1.4 Representación esquemática de estructuras moleculares: (a) lineal, (b) ramificada, (c) entrecruzada y (d) reticulada (tridimensional). Los círculos representan unidades monoméricas.

1-7- Síntesis de los polímeros conductores

Hoy en día los polímeros conductores se sintetizan y dopan tanto por medio químicos como por medios electroquímicos. Siguiendo con el ejemplo del poliacetileno, su síntesis química consiste en hacer pasar acetileno ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) por un recipiente de vidrio cuyas paredes están recubiertas del catalizador, en cinco minutos se forma una película del grosor de una hoja de papel que se despega de las paredes del recipiente y se lava con agua. Si la película se hace pasar a través de una disolución de yodo quedará dopado de forma *p*, pero si se hace pasar por sodio metálico en mercurio tendremos un dopado tipo *n*.

Empleando técnicas electroquímicas la síntesis y el dopado se producen simultáneamente. Se introducen los electrodos en una disolución que contenga el dopante y el monómero que más tarde constituirá el polímero. Para el dopado *p* se extraen electrones de los monómeros adyacentes al electrodo positivo, así la polimerización se produce sobre el electrodo. Al crecer en estado oxidado el polímero incorporará iones negativos para mantener su electroneutralidad.

Pero también se puede dopar un polímero después de haberlo sintetizado por medios químicos. Se hace uniendo el polímero a un electrodo sumergido en una disolución que contenga el ión dopante y realizando ciclos de oxidación/reducción. Con la mejora de la estructura (defectos), los métodos de dopado y el control de la pureza se ha conseguido superar la conductividad de metales por ejemplo la del cobre [9-11], tanto en relación al volumen, como al peso.

1-8- Métodos de obtención de películas poliméricas a partir de Anilina y derivados

Como ya hemos mencionado, una de las ventajas de la polianilina es su facilidad de producción. Principalmente puede obtenerse por métodos químicos y electroquímicos en condiciones ácidas. La síntesis electroquímica presenta la ventaja de obtener el material depositado sobre un soporte, lo que permite su caracterización usando técnicas *in-situ*. Además, el producto obtenido es relativamente limpio y de alta pureza. La síntesis química, no obstante, presenta la posibilidad de obtener grandes cantidades de polímero.

1-8-A- Síntesis electroquímica

La polimerización electroquímica consiste en la oxidación anódica de anilina en un electrodo inerte para formar películas de PANI. Como ya hemos mencionado, este método es ventajoso porque puede combinarse con otras técnicas tales como Espectroscopía Ultravioleta-Visible [12-16], Espectroscopía Infrarroja [17-25], Espectroscopía Raman [26-30], Elipsometría [31], Deflectometría por gradiente de concentración (PBD) [32], Microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM) [33] y Conductimetría [34] para caracterizar *in-situ* el depósito sobre el sustrato.

La oxidación anódica de la anilina se ha llevado a cabo mayoritariamente sobre electrodos de Platino o Carbón Vítreo [35,36]. Aunque también se conocen polimerizaciones sobre Oro, Hierro, Cobre, Grafito, y electrodos ópticamente transparentes (OTE), entre otros [37-39]. Estos últimos electrodos se obtienen por depósito físico de vapor de óxido de estaño (dopado con indio o fluoruro), oro o platino sobre cuarzo o cualquier material ópticamente transparente.

Hay diferentes modos electroquímicos de polimerización tales como el potencioestático, el galvanostático o el modo potenciodinámico, siendo este último el más usado. Generalmente, el potencial se varía en forma cíclica a una velocidad que se puede variar desde 10 a 200 *mV/s* de acuerdo a las necesidades hasta que la película de polímero alcance el espesor deseado. El método potenciodinámico es el más aceptado porque el ciclado de potencial produce polímeros más homogéneos como se ha demostrado por microscopía de barrido electrónico [40].

Además del método de polimerización empleado, otros factores afectan las propiedades de la película polimérica. El factor principal es la acidez de la solución, ya que para obtener películas electroactivas hay que llevar a cabo la polimerización en un medio fuertemente ácido [41]. Otros factores que afectan las propiedades del polímero son: el tipo de anión utilizado [42], la concentración del mismo [43], la concentración de anilina, la presencia de cationes alcalinos que afectan la velocidad de crecimiento de la película [44], la presencia de aditivos tales como las aminas aromáticas que aceleran la velocidad de crecimiento y afectan la morfología del polímero [45,46] y la temperatura [47,48].

Varios autores investigaron la influencia del tipo de anión sobre la velocidad de polimerización y las propiedades de la película como la morfología y su respuesta electroquímica. La velocidad de crecimiento de la película fue estudiada por Desilvestro y Scheifele [46] quienes obtuvieron el siguiente orden: $\text{H}_2\text{SO}_4 \gg \text{HCl} > \text{HNO}_3 \gg \text{HClO}_4 \cong \text{CF}_3\text{COOH}$. Estos autores clasificaron a los aniones en dos tipos. La primera clase involucra a $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$ y $[\text{CF}_3\text{COO}]^-$ los cuales producen polímeros con estructura compacta (fibrilar) y la segunda contiene a $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{NO}_3]^-$ y $[\text{Cl}]^-$ los cuales influyen en la polimerización dando materiales con estructura abierta (granular). Wang y col. [49] también hicieron una clasificación de la velocidad de polimerización en distintos ácidos encontrando el siguiente orden: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 \cong \text{HF} \gg \text{HBF}_4 \cong \text{HClO}_4$, mientras, Zotti y col. [44] encontraron el siguiente orden: $\text{H}_2\text{SO}_4 \gg \text{HCl} \cong \text{HNO}_3 \gg \text{HClO}_4 > \text{HBF}_4 > \text{CH}_3\text{COOH}$. Por su parte Duic y col. [50] obtuvieron el siguiente orden: $\text{H}_2\text{SO}_4 \gg \text{HCl} \approx \text{HNO}_3 \gg \text{HClO}_4$.

1-8-B- Mecanismo de polimerización electroquímica de la anilina

Existen hasta hoy controversias acerca de los pasos de iniciación y propagación en la polimerización de anilina. Se han generado discrepancias acerca de cuál es el iniciador de la polimerización. Algunos autores mencionan el catión radical de la anilina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2^{\bullet+}$), producido por pérdida de un electrón de la misma [51], mientras que otros citan el catión nitrenio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^+$) [52,53], que se produce por la oxidación y desprotonación de la anilina, como el iniciador de la reacción. La existencia del iniciador nitrenio ha sido confirmada por espectroelectroquímica en estudios de Genies y Lapkowski [54].

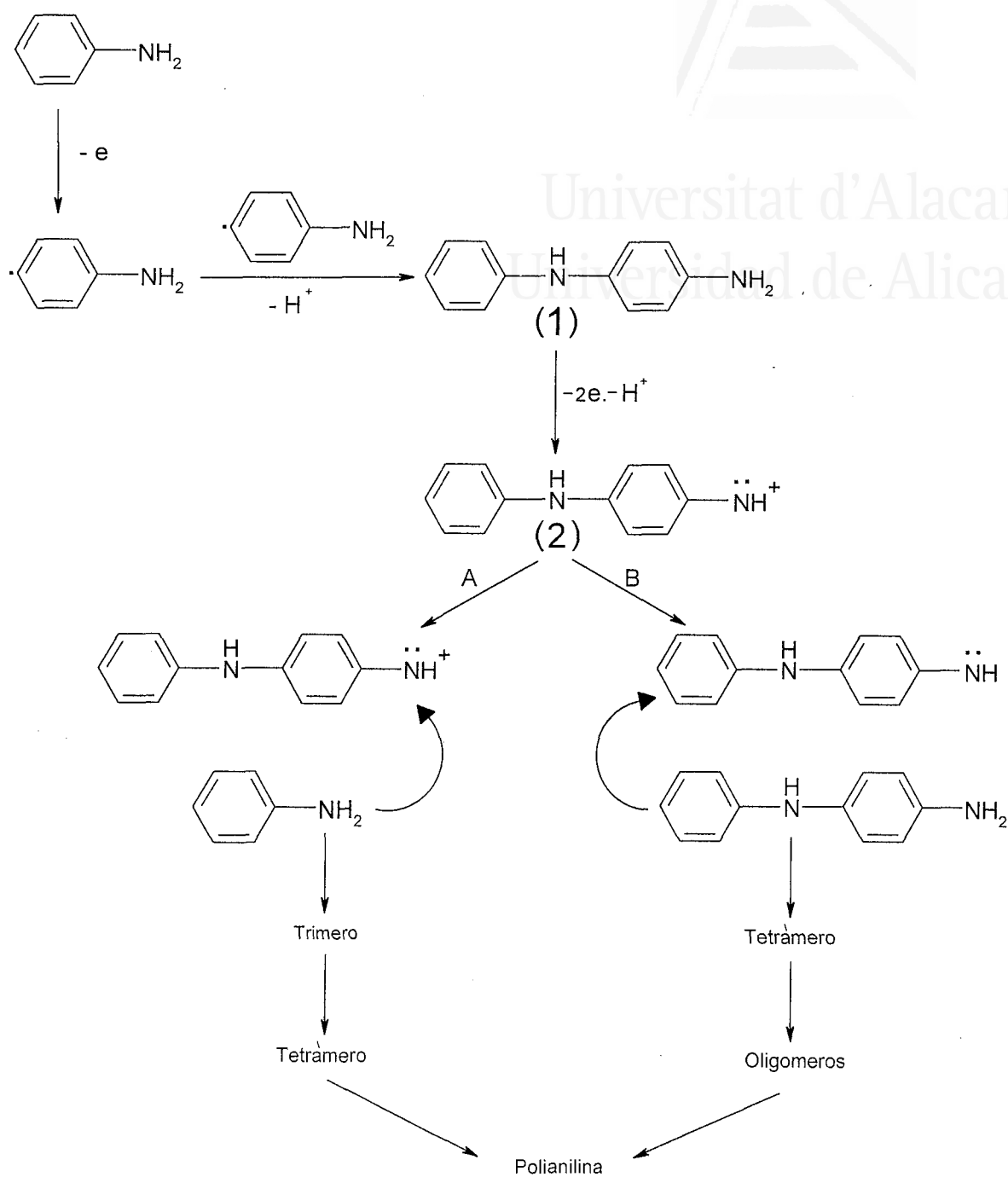
La mayoría de los autores coinciden en que el siguiente paso es la formación del dímero (*p*-aminodifenilamina) (1) debido al ataque electrofílico del iniciador (anilinio o nitrenio) a otra molécula neutra de anilina (*Esquema 1.4*).

El mecanismo de propagación permanece aún en debate. La teoría que sugería que la propagación ocurría por oxidación y acoplamiento sucesivos del dímero y oligómeros de anilina ha sido revocada por estudios de Oyama y col [55-57]. Estos autores estudiaron la polimerización del dímero *p*-aminofenilendiamina y sugirieron un mecanismo diferente al de la anilina y que las propiedades de los polímeros difieren

significativamente. Por ejemplo, el peso molecular de la poli(*p*-aminodifenilamina) se encontraba en el intervalo entre 2800 y 30000 daltons mientras que el de la PANI tomaba valores alrededor de 80000 daltons [58]. Se sugiere que el dímero es oxidado en un proceso de dos electrones y deprotonado para dar el correspondiente catión nitrenio intermediario (2), el cual ataca electroquímicamente a otra molécula de anilina o a otra molécula de *p*-aminodifenilamina [59].

El paso A (esquema 1.4) es predominante al comienzo de la polimerización porque la concentración de anilina es mucho mayor que la de los oligómeros, y porque la dificultad de oxidar las especies presentes sigue el orden Anilina > Dímero > Trímero > Oligómeros > Polímero.

El paso B es más importante en etapas más avanzadas de la polimerización cuando ha disminuido la concentración de anilina y el dímero es la especie presente que puede ser atacada. Esto explica por qué el dímero es el intermediario dominante en las primeras etapas de polimerización [60].



Esquema 1.4. Mecanismo de polimerización de la anilina

1-8-C- Polianilinas modificadas

La polianilina, como la mayoría de los polímeros conductores, presenta algunas desventajas importantes desde el punto de vista tecnológico. La principal radica en su bajo nivel de procesabilidad ya que ésta, en su forma conductora, es insoluble en todos los disolventes comunes conocidos, siendo sólo soluble en ácidos concentrados [61]. Sólo es posible obtener dispersiones de la polianilina base (no conductora) en disolventes tales como la N-metil,2-pirrolidona (NMP) [62] o en N,Ndimetilformamida (DMF). Además, la miscibilidad de la PANI con otros polímeros es muy pobre. Estas desventajas (baja solubilidad y miscibilidad) se deben a las fuertes interacciones del tipo $\pi-\pi$ y puente de hidrógeno entre las cadenas del polímero. Otra de las desventajas que presenta la polianilina es que sólo conduce en su estado dopado, por lo tanto el intervalo de *pH* de trabajo está condicionado sólo hasta valores de *pH* por debajo de 3. Por encima de estos valores la electroactividad del polímero es nula. Resulta por lo tanto interesante aumentar la solubilidad y consecuentemente la procesabilidad de la PANI.

Una de las forma de aumentar la solubilidad de estos polímeros es la unión covalente de diferentes grupos funcionales a la cadena polimérica. Esta modificación rompe las interacciones entre las cadenas dando solubilidad al polímero. En estos casos el grupo modificante le confiere a la PANI propiedades adicionales. Existen diferentes maneras de introducir estas funcionalidades en el polímero tales como las reacciones de *post*-modificación de la PANI, la homopolimerización de anilinas sustituidas y la copolimerización de anilina con anilinas sustituidas.

Otras maneras de aumentar la solubilidad de la PANI es la producción de mezclas con polímeros aislantes tales como poli(estireno) [63], poli(etileno) [64] o NAFION [65], y la inclusión de surfactantes como contraiones tales como ácido camforsulfónico [66] o ácido dodecibencensulfónico [67,68]. Estos surfactantes aumentan la solubilidad del polímero en disolventes no polares.

- **Reacciones de post-modificación**

El tratamiento del polímero con diferentes reactivos posterior a su síntesis se conoce como reacción de *post*-modificación. La mayoría de las reacciones usadas para modificar la PANI son inherentes a la forma poli(arilamina) y por lo tanto son más

efectivas para el estado más reducido de la misma. Por otro lado, sólo se han realizado algunos estudios sobre la *post*-modificación del polímero en su estado oxidado (quinonaimina) [69,70].

La reacción de *post*-modificación de la PANI más estudiada es la sulfonación para formar la polianilina sulfonada (SPAN) [69-72]. El grupo modificante (SO_3^-) es un grupo que introduce cargas en el polímero. Estas cargas interactúan con solventes polares por interacción ión-dipolo, lo que confiere solubilidad al polímero en varios de estos disolventes. Además, el (SO_3^-) actúa también como dopante interno (autodopante) por ser un grupo aniónico.

La introducción de grupos funcionales, como dijimos antes, confiere a la PANI las propiedades de los grupos modificantes aumentando generalmente la solubilidad. No obstante, la conductividad y la electroactividad del polímero modificado disminuyen significativamente respecto de los valores obtenidos para la PANI sin modificar.

La reacción de las arilaminas secundarias en condiciones de diazotación produce arilnitrosaminas. Sin embargo, se conoce que las arilnitrosaminas son sensibles a la acción de los ácidos, los cuales las hidrolizan dando arilaminas. Por lo tanto, es posible regenerar la arilamina original. Este procedimiento, que se ha usado para purificar aminas secundarias [73], sería un método posible de *post*-modificación reversible.

- **Homopolimerización de anilinas sustituidas**

Otra alternativa para la obtención de polianilinas modificadas es la homopolimerización de derivados de anilina. Estos compuestos llevan el grupo sustituyente en el monómero. Se han investigado las polimerizaciones de derivados de anilinas tales como las alquilanilinas [74], alcoxianilinas [75] y otros derivados [76].

El porcentaje de modificación de la PANI cuando se polimerizan derivados sustituidos es del 100%. Es decir hay un grupo modificante por cada molécula de anilina en el polímero. Esto aumenta notablemente la solubilidad del material, pero el polímero obtenido tiene valores de conductividad muy bajos y electroactividad casi nula. Es decir estamos en un extremo de mucha solubilidad y poca (o nula) conductividad, lo que a fines prácticos no es de demasiada ayuda, ya que el polímero

que obtendríamos no tendría las propiedades de la PANI sino las que le confiere el grupo modificante.

Por otro lado, la homopolimerización de anilinas sustituidas con grupos desactivantes no es posible. Por tal motivo, el modo de introducir estos grupos en la cadena polimérica consiste en copolimerizar las anilinas sustituidas con anilina. La copolimerización es además una alternativa para equilibrar el aumento de solubilidad con la pérdida de conductividad.

- **Copolimerización de la anilina**

Como mencionamos anteriormente, la copolimerización de anilina con anilinas sustituidas que contengan los grupos modificantes adecuados nos permitiría controlar el grado de modificación de la PANI obtenida. La variación de la relación entre anilina y el derivado sustituido en la disolución de polimerización produciría polímeros con diferentes cantidades de anilina. De esta manera, obtendríamos una serie de polímeros con diferentes grados de modificación, lo que se traduciría en una variación gradual de las propiedades del copolímero (solubilidad, conductividad, etc).

Si se usan derivados de anilina que contengan grupos aniónicos, como SO_3^- , se puede aumentar la solubilidad del copolímero y ampliar el intervalo de electroactividad del polímero resultante por efecto de autodopado. No obstante, la conductividad del material modificado disminuye respecto de la PANI por efecto inductivo (causado por los grupos atractores de electrones) y estérico, (causado por el tamaño de los grupos modificantes). Las SPAN son también sintetizadas por copolimerización de anilina con derivados sulfonados [77].

Otro de los monómeros que puede cumplir con las propiedades anteriores en la copolimerización con anilina es el ácido aminobenzoico. La introducción de grupos $-\text{COO}^-$ debería aumentar notablemente la solubilidad del polímero y además debería ampliar el intervalo de electroactividad del material (en función del pH) por causa del efecto de autodopado. Por tales motivos se ha estudiado la copolimerización de anilina con ácido aminobenzoicos por polimerización química [78], electroquímica [79] y polimerización en emulsión inversa [80].

1-9- Antecedentes en la polimerización del ácido aminobenzoico y objetivos del trabajo

Como se ha mencionado anteriormente, el estado de oxidación de los polímeros conductores puede alternarse de forma reversible entre sus formas conductora y aislante a través de procesos de oxidación/reducción electroquímica. Este tipo de reacciones inducen el intercambio de contra-iones con el medio electrolítico para mantener la electroneutralidad en el seno de la película polimérica. En concreto, es de sobra conocido que la oxidación electroquímica de la polianilina desde su forma aislante leucoemeraldina hasta la forma conductora emeraldina está asociada a la inserción de aniones desde el seno del medio electrolítico [81]. Se espera que esta capacidad de intercambio iónico pueda aprovecharse en ciertas aplicaciones de la polianilina aunque la pobre procesabilidad del material y el escaso rango de pH donde el polímero es electroactivo y conductor dificultan su desarrollo tecnológico.

Para obtener un material más procesable que, por ejemplo, pudiera disolverse en disolventes habituales o, incluso, en medio acuoso, se necesita modificar la estructura química de la polianilina. Esto puede hacerse mediante la adición de grupos hidrófilos [67,81,82] y existen dos familias de rutas sintéticas que lo han conseguido. Por una lado, se puede preparar una polianilina sin modificar mediante la oxidación química tradicional de anilina y, a posteriori, se puede realizar una post-modificación del polímero [74,83]. La post-modificación de la polianilina obtenida electroquímicamente no es operativa puesto que, al ser obtenida en forma de película, la introducción de los grupos hidrófilos se limita, casi exclusivamente, a la superficie exterior expuesta al medio, quedando el interior del material sin modificar. Una segunda posibilidad es la síntesis directa del material deseado mediante la polimerización (realizada por vía química o electroquímica) del monómero de anilina sustituido en la posición adecuada por el grupo hidrófilo [84-86]. Se ha podido comprobar que ambos procedimientos (post-modificación y polimerización de anilinas sustituidas) producen materiales mucho más solubles, aunque la conductividad de estas polianilinas modificadas disminuye considerablemente, incluso en varios órdenes de magnitud, cuando se comparan con la polianilina original [6,74,86,87].

La modificación de la estructura química de la polianilina también se ha realizado con el objetivo de ampliar el escaso margen de pH en el que este polímero presenta propiedades conductoras. De hecho, se necesita un medio fuertemente ácido para mantener la conductividad debido al alto grado de protonación requerido en los nitrógenos imínicos de la forma emeraldina [88]. Existe una teoría que apunta a que la inserción de grupos ácido en la cadena polimérica podría cambiar el “microambiente” de los centros imínicos, desplazando el pH local a valores muy ácidos y, de este modo, sería posible mantener la conductividad del material en valores adecuados tanto en disoluciones de pH neutro como, incluso, levemente alcalino [86]. Al margen del efecto beneficioso sobre el comportamiento de la conductividad de la polianilina, la introducción de grupos ácido tiene un efecto adicional sobre las propiedades de intercambio iónico de este polímero. Así, las polianilinas sulfonadas o carboxiladas actúan como polímeros autodopantes [6]. En este tipo de materiales, los grupos aniónicos enlazados a la cadena hidrocarbonada son capaces, por sí mismos, de mantener la electroneutralidad de la película cuando esta es oxidada. De este modo, los aniones del electrolito no penetran en la película y el exceso de carga positiva se elimina mediante la expulsión de protones fuera de la matriz polimérica.

A pesar de la extensa información bibliográfica relacionada con la síntesis y caracterización de polianilinas sulfonadas, hay realmente muy pocos artículos que presten atención a sus derivados carboxilados [89-98]. Además, la mayor parte de estos trabajos se dedican al estudio de los materiales formados durante la co-polimerización (química o electroquímica) de anilina y ácido *o*-aminobenzoico [89,90,92,94,98]. La primera información relacionada con la homopolimerización de ácidos aminobenzoicos aparece en los primeros años de la presente década y se lleva a cabo sobre electrodos de ITO y carbón vítreo [95,96]. En estos trabajos se concluye que los homopolímeros de los ácidos aminobenzoicos son materiales poliméricos de cadena corta con un comportamiento voltamétrico distinto al de la polianilina. Desafortunadamente, y debido en parte a la baja velocidad de la reacción de electropolimerización, la caracterización espectroscópica de los homopolímeros no se llevó a cabo, limitándose los estudios a los copolímeros formados con anilina.

Con las premisas expuestas, este trabajo de investigación tiene como objetivos fundamentales los siguientes:

- La síntesis de los homopolímeros de los ácidos *orto*-, *meta*- y *para*-aminobenzoico y su caracterización mediante técnicas microscópicas y espectroscópicas.
- El estudio del efecto de la naturaleza del electrodo y del anión presente en el electrolito soporte, así como el estudio del efecto del pH en la electroactividad de estos materiales.
- La síntesis y caracterización de los copolímeros obtenidos a partir de la oxidación electroquímica de anilina y de los ácidos aminobenzoicos.

1-10-Estructura de la tesis

La tesis se ha organizado en seis capítulos y dos apéndices: Introducción, Experimental, Electropolimerización sobre superficies de Platino, Electropolimerización sobre superficies de Oro, Electropolimerización sobre superficies de grafito y carbón vítreo, y conclusiones.

Para hacer más cómodo el acceso a la lista de referencias bibliográficas, ésta se ha desarrollado por capítulos. De este modo, toda referencia citada en un capítulo se encontrará listada al final de ese mismo capítulo. A continuación se expone un breve resumen de la información que incluye cada uno de los capítulos.

Capítulo 1 : Se ha pretendido que este capítulo sirva como introducción al tema que desarrolla la tesis.

Capítulo 2 : Este capítulo incluye una pequeña revisión de las técnicas experimentales utilizadas (voltametría cíclica, espectroscopia infrarroja y microscopia eléctrica de barrido) y del material empleado en los experimentos.

Capítulo 3 : En este capítulo se estudia la electropolimerización de los tres isómeros del ácido aminobenzoico y de las mezclas del ácido aminobenzoico con anilina sobre un electrodo de platino, caracterizando las películas poliméricas que se forman en cada caso y a cada programa de potencial límite. Adicionalmente, se estudia el efecto del anión del electrolito soporte y el comportamiento de los polímeros a diferentes pHs.

Capítulo 4 : Se estudia la homo-polimerización de los isómeros del ácido aminobenzoico y su co-polimerización con anilina sobre la superficie de un electrodo de oro, aplicando las técnicas de voltametría cíclica y espectroscopía infrarroja.

Capítulo 5 : En este capítulo se examina el comportamiento de las películas poliméricas creadas durante la electropolimerización de los isómeros de ácido aminobenzoico y de las mezclas de ABA con anilina en disolución ácida y sobre los electrodos de grafito y carbón vítreo.

Capítulo 6 : Aquí se exponen las conclusiones generales del trabajo de investigación.

Apéndices : En el primer apéndice se han incluido algunas de las aplicaciones de los polímeros conductores y, en la segunda parte, algunos datos de interés para el trabajo como son los espectros IR de transmisión de los monómeros del ácido aminobenzoico.

1-11-Bibliografía

- 1- H. March, G. S. Whitby, Collected Papers of Wallace Hume Carothers on High Polymeric Substances (Eds), Wiley-Interscience, New York (1940)
- 2- Gregory,R.V. Handbook of Conducting Polymers, 2nd Ed, Eds (T.J.Skotheim., R. L. Elsenbaumer,J.R. Reynolds), (Ed), Marcel Dekker, New York (1998)
- 3- T.A.Skotheim, R.L. Elsenbaumer, and J.R. Reynolds. Handbook of conducting polymers (2nd ed) (Ed), Marcel Dekker, New York (1998)
- 4- H.S.Nalwa. Handbook of organic molecules and polymers (Ed), Wiley, New York (1997)
- 5- A.G.MacDiarmid and A.J.Espstein. Proceedings, European Pyhsical Society industrial Workshop Science and Applications of Conducting Polymers. Lofthus, Norway 29-31 May (1990) (ed. By W.R.Salaneck and D.T.Clark, IOP Publishing)
- 6- W.S.Huang, B.D.Humphrey, and A.G.MacDiarmid.J. Chem.Soc.Faraday Trans. 1 82 (1986) 2385
- 7- F.W.Billmeyer, JR., Textbook of polymer science, (3rd edition), wiley interscience, New York, (1984)
- 8- R.W.Moncrieff, Man-Made Fibres, Newnes- Butterworths. London (1975)
- 9- G.R.Moore, y D.E.Kline, Properties and processing of polymers for Engineers. Prentice- Hall, Inc, Englewood cliffs. NI. (1984)
- 10- S.L.Rosen, Fundamental principles of polymers Materials. 2 nd edition. John Wiley & Sons. New York. (1993)
- 11- A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein en Science and Applications of Conducting Polymers, W. R. Salaneck, D. T. Clark, E. J. Samuelsen (Eds.), Adam Hilger, Bristol, (1990)
- 12- E. M. Genies, M. Lipkowski, J. Electroanal. Chem, 220 (1987) 67

- 13- M. Lipkowski, E. M. Genies, J. Electroanal. Chem. 284 (1990) 127
- 14- G. Zotti, G. Schiavon, Synth. Met. 30 (1989) 1989
- 15- D. E. Stiwell, S. M. Park, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 427
- 16- K. Kanamura, Y. Kawai, S. Yonezawa, S. Takehara. J. Phys. Chem. 98 (1994) 13011
- 17- A. Bewick, S. B. Pons. Infrared spectroscopy of the electrode-electrolyte solution interface en Advances in Infrared and Raman Spectroscopy, R. J. H. Clark and R. E. Hester (Eds.), Vol 12, Wiley Heyden, (1985)
- 18- R. J. Gale. Spectroelectrochemistry-Theory and Practice, (Eds), Plenum, New York, (1998)
- 19- Y. Furakawa, T. Hara, Y. Hyodo, I. Harara. Synthetic Metals, 16 (1986) 189
- 20- H Neugebauer, A. Neckel, N. S. Sariciftci, H. Kuzmany. Synth. Met. 29 (1989) 185
- 21- N. S. Sariciftci, M. Bartonek, H. Kuzmany, H. Neugebauer, A. Neckel. Synth. Met., 29 (1989) 193
- 22- N. S. Sariciftci, H. Kuzmany, H. Neugebauer, A. Neckel. Journal of Chemical Physics, 7 (1990) 4530
- 23- H. Kuzmany, N. S. Sariciftci, H. Neugebauer, A. Neckel. Physical Review Letters, 60 (1988) 212
- 24- D. Seeger, W. Kowalchyk, C. Korzeniewski. Langmuir, 10 (1990) 1227
- 25- V. W. Jones, M. Kalaji. J. Electroanal. Chem., 395 (1995) 323
- 26- P. J. Hendra. Applications of Fourier Transform Raman Spectroscopy II, Spectrochimica Acta, 47 (1991) 214
- 27- V.T. Bich, M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff. Synth. Met., 1 (1999) 811

- 28- M.C. Bernard, V.T. Bich, S. Cordoba de Torresi, A. Hugot-Le Goff. Synth. Met., 1 (1997) 785
- 29- M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff. Synth. Met., 13 (1997) 1145
- 30- G. M. do Nascimento, J. E. Pereira da Silva, S. I. Córdoba de Torresi, M.L.A. Temperini. Macromolecules, 35 (2002) 121
- 31- R. H. Muller. Adv. Electrochem. Eng., 9 (1973) 167
- 32- C. Barbero. M. C. Miras, O. Haas, R. Kötz, J. Electroanal. Chem. 310 (1991) 437
- 33- D. Orata, D. A. Buttry, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 3574
- 34- R. Holze, L. Lippe. Synth. Met. 38 (1990) 99
- 35- E. M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, Synth. Met. 36 (1990) 139
- 36- T. Boschi, G. Montesperelli, P. Nunziante, G. Pistoia, Solid State Ionics, 31 (1989) 281
- 37- G. Mengoli, M. T. Munari, P. Bianco, M. M. Musiani, J. Appl. Polym. Sci, 26 (1981) 4247
- 38- G. Mengoli, M. T. Munari, C. Folonari, J. Electroanal. Chem., 124 (1981) 237
- 39- K. Doblhofer, K. Rajeshwar. Electrochemistry of Conducting Polymers, en Handbook of Conducting Polymers, Marcel Dekker, Inc, New York. (1998)
- 40- A. Thyssen, A. Hochfeld, R. Kessel, A. Meyer, J. W. Schultze. Synth. Met, 29 (1989) 357
- 41- F. Lux, Polymer 35 (1994) 2915
- 42- A. Thyssen, A. Borgerding, J. W. Schultze. Makromol. Chem., Macromol. Symp., 8 (1987) 143
- 43- B. Wang, J. Tang, F. Wang, Synth. Met. 13 (1986) 329
- 44- G. Zotti, S. Cattarin, N. Comisso, J. Electroanal. Chem., 239 (1988) 291

- 45- S. R. Biaggio, C. L. F. Oliveira, M. J. Aguirre, J. H. Zagal. *Journal of Applied Electrochemistry*, 24 (1994) 1095
- 46- Desilvestro, W. Scheifele. *J. Mat. Chem.* 3 (1993) 263
- 47- P. N. Adams, P. N. Laughling, A. P. Monkman, A. M. Kenwright, *Polymer* 37 (1996) 3411
- 48- M. Gholamian, A. Q. Contractor, *J. Electroanal. Chem.*, 111 (1980) 111
- 49- B. Wang, J Tang, F. Wang. *Synth. Met.* 18 (1987) 323
- 50- Lj. Duic, Z. Mandic, F. Kovacicsek. *J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chemistry*, 32 (1995) 104
- 51- D. M. Mohilner, R. N. Adams, W. J. Argersinger. *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3618
- 52- M. Breuitenbach, K. H. Heckner, *J. Electroanal. Chem.*, 29 (1971) 306
- 53- M. Breuitenbach, K. H. Heckner, *J. Electroanal. Chem.*, 33 (1971) 45
- 54- E. Genies. M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 236 (1987) 189
- 55- N. Oyama, K. Kirabayashi, T. Osaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59 (1986) 2071
- 56- N. Oyama, T. Osaka, *Synth. Met.* 18 (1987) 375
- 57- N. Oyama, T. Hirokawa, T. Osaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59 (1986) 3423
- 58- E. M. Genies, C. Tsintavis, A. A. Syed., *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, 121 (1985) 181
- 59- Y. Wei, X. Tang, Y. Sun, *J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chemistry*, 27 (1989) 2385
- 60- A. J. Bard, H. Yang, *J. Electroanal. Chem.*, 239 (1992) 423
- 61- D. Chinn, J. Janata, *Thin Solid Films*, 252 (1994) 145
- 62- M. Angelopoulos, A. Ray, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.*, 21 (1987) 21

- 63- E. Ruckenstein, S. Yang, *Synth. Met.*, 53 (1993) 293
- 64- A. Andreatta, P. Smith, *Synth. Met.*, 55 (1993) 1017
- 65- G. Bidan, B. Ehui, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 42 (1989) 1598
- 66- N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, Y. Cao, A. J. Heeger, *Synth. Met.* 55 (1993) 188
- 67- Y. Cao, P. Smith, A. J. Heeger, *Synth. Met.*, 48 (1992) 91
- 68- Y. Cao, P. Smith, *Polymer*, 34 (1999) 3139
- 69- R. K. Paul, V. Vijayanathan, C. K. S. Pillai, *Synth. Met.*, 104 (1999) 189
- 70- R. K. Paul, C. K. S. Pillai, *Synth. Met.*, 114 (2000) 27
- 71- H. Salavagione, G. M. Morales, M. C. Miras, C. Barbero. *Acta Polymerica*. 1 (1999) 40
- 72- C. Barbero, G. M. Morales, D. Grumelli, G. Planes, H. Salavagione, C. R. Marengo, M. C. Miras, *Synth. Met.* 101 (1999) 694
- 73- J. Yue, G. Gordon, A. Epstein, *Polymer* 33 (1992) 4410
- 74- J. Yue, A. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2800
- 75- B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th Ed., Longman Group, Essex, (1989)
- 76- S. Cattarin, L. Doubova, G. Mengoli, G. Zotti, *Electrochimica Acta*, 33 (1988) 1077
- 77- L. H. C. Mattoso, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.* 68 (1994) 1
- 78- A. Cihaner, A. M. Önal, *European Polymer Journal*, 37 (2001) 1767
- 79- C. Barbero, R. Kötz, *Advanced Materials*, 6 (1994) 577
- 80- H. Yan, H. J. Wang, S. Adisasmito, N. Toshima. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 69 (1996) 2395

- 81- W.R. Salaneck, I. Lundstrom, W.S. Haung, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 13 (1986) 291
- 82- A.J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 (2001) 2591
- 83- G. Liu, M.S. Freund, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1164
- 84- S. Shimizu, T. Saitoh, M. Uzawa, M. Yuasa, K. Yano, T. Maruyama, K. Watanabe, *Synth. Met.* 85 (1997) 1337
- 85- A. Watanabe, K. Mori, A. Iwabuchi, Y. Iwasaki, Y. Nakamura, O. Ito, *Macromolecules* 22 (1989) 3521
- 86- A.A. Karyakin, A.K. Strakhova, A.K. Yatsimirsky, *J. Electroanal. Chem.* 371 (1994) 259
- 87- X-H. Wang, J. Li, L-X. Wang, X-B. Jing, F-S. Wang. *Synth. Met.* 69 (1995) 147
- 88- A. Malinauskas, *J. Power Sourc.* 126 (2004) 214
- 89- H.S.O. Chan, S.C. Ng, W.S. Sim, K.L. Tan, B.T.G. Tan, *Macromolecules* 25 (1992) 6029
- 90- H.S.O. Chan, S.C. Ng, S.H. Seow, W.S. Sim, T.S.A. Hor, *J. Thermal Anal.* 39 (1993) 177
- 91- P.S. Rao, D.N. Sathyanarayana, *Polymer* 43 (2002) 5051
- 92- M-S. Wu, T-C. Wen, A. Gopalan, *Mater. Chem. Phys.* 74 (2002) 58
- 93- B.L. Rivas, C.O. Sánchez, *J. Appl. Pol. Sci.* 89 (2003) 2641
- 94- H. Yan, H-J. Wang, S. Adisasmito, N. Toshima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 69 (1996) 2395
- 95- C. Thiemann, C.M.A. Brett, *Synth. Met.* 123 (2001) 1
- 96- C.M.A. Brett, C. Thiemann, *J. Electroanal. Chem.* 538-539 (2002) 215

Capítulo 1

- 97- H.J. Salavagione, D.F. Acevedo, M.C. Miras, A.J. Motheo, C. Barbero, J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem. 42 (2004) 5587
- 98- M.T. Nguyen, A.F. Díaz, Macromolecules, 28 (1995) 3411

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo - 2



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Experimental
 Universidad de Alicante

Todos los resultados obtenidos en la presente investigación surgen de la aplicación de dos tipos de técnicas que se han consolidado entre las más potentes en el estudio de los procesos electroquímicos y de la interfase electrificada, como son la voltametría cíclica y la espectroscopia FT-IR *in-situ*. Adicionalmente se han empleado técnicas microscópicas para la caracterización morfológica de los polímeros.

2-1- Voltametría cíclica

Es un método puramente electroquímico que consiste en el registro de la respuesta (corriente) que atraviesa un electrodo ante la aplicación de una perturbación externa variable. El electrodo es sometido a una variación periódica de potencial de acuerdo con la expresión

$$E = E_0 \pm \nu t \mp 2\lambda \nu t \quad \text{“ } \lambda = 0 ; 1 \text{”}$$

Donde : ν es la velocidad de barrido, E y E_0 son el potencial aplicado y el potencial inicial respectivamente y t es el tiempo.

La corriente se registra como una función del potencial aplicado.

El dispositivo experimental utilizado para realizar experiencias voltamétricas se presenta en la figura 2.1 y se compone de :

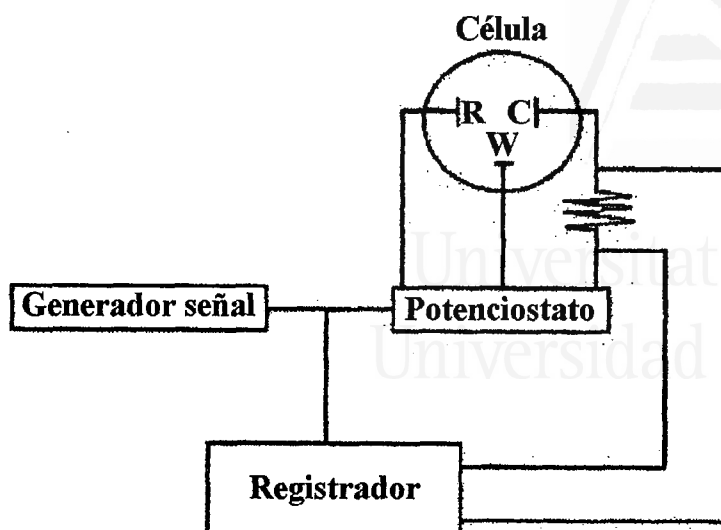


Figura 2.1. Diagrama de bloques de la instrumentación necesaria para realizar experiencias de voltametría cíclica

- 1- Una célula electroquímica construida en vidrio Pyrex. En nuestro caso hemos utilizado dos células. Una en la que se realizaron las polimerizaciones y en las que el electrodo auxiliar (contraelectrodo) se separó del bloque de la célula mediante un Luggin y otra célula en la que se realizó la caracterización en ausencia de monómeros en la disolución.
- 2- Un generador de Señales EG & G PARC mod 175.
- 3- Un potencióstado HQ instruments mod 101 Conectado a un sistema de tres electrodos:
 - Un electrodo de trabajo “W”
 - Un contraelectrodo (un hilo de platino enrollado en espiral “C”)
 - Un electrodo reversible de hidrógeno introducido en la misma disolución de trabajo (RHE) utilizado como electrodo de referencia (R). Este electrodo consiste en un electrodo de platino platinado en el que se burbujea hidrógeno gas y se pone en contacto con la disolución de trabajo a través de un tubo capilar (Luggin)
- 4- Un registrador “XY, Kipp & Zonen BD 90

La voltametría cíclica es una técnica muy utilizada en la obtención de diversos parámetros sobre los procesos que ocurren en la superficie de los electrodos, número de electrones transferidos en una reacción de oxidación o reducción, recubrimientos superficiales, constantes de velocidad, constantes de formación, coeficientes de difusión. También pueden obtenerse datos estructurales tanto de la superficie como, en ocasiones, de los adsorbatos que se encuentran sobre ella [1,2]. En el caso de platino, el análisis del voltagrama en la región clásicamente considerada como de adsorción-desorción de hidrógeno ha sido ampliamente utilizado en la identificación de sitios superficiales [3-6].

El uso de la voltametría cíclica permite acotar los rangos de potencial en los que tienen lugar los procesos de oxidación y de reducción, así como la carga que se transfiere. Estos rangos son característicos de las especies que reaccionan, aunque en ocasiones están condicionadas por el medio electrolítico empleado, por la naturaleza del electrodo y por la estructura superficial del mismo.

A pesar de lo expuesto, la voltametría cíclica es una técnica muy limitada para la identificación de las especies presentes en la interfase electrodo/disolución. Para solventar este problema viene siendo habitual acoplar al sistema electroquímico un equipo espectroscópico (IR, Vis-UV, SFG, SERS, Raman...) microscópico (STM, AFM ...) o incluso gravimétrico como la microbalanza de cuarzo (EQ) de tal manera que mientras el sistema electroquímico controla las condiciones de la interfase, el equipo acoplado recoge información vibracional o estructural.

2-1-A- Pretratamiento para la limpieza de los electrodos de platino

Antes de cada experiencia voltamétrica se procedió a realizar un tratamiento térmico al electrodo de trabajo con el fin de obtener una superficie limpia y ordenada. El tratamiento, propuesto por J. Clavilier y col [7,8], consiste en calentar el electrodo de platino en la llama propano/aire durante unos segundos ($T = 1300^{\circ} \text{C}$), a continuación dejarlo enfriar al aire hasta que su temperatura desciende aproximadamente a 300°C y seguidamente protegerlo de la contaminación de la atmósfera del laboratorio con una gota de agua ultrapura. La temperatura de 300°C es lo suficientemente alta como para asegurar la oxidación catalítica de cualquier impureza presente sobre la superficie del electrodo pero bastante baja para el contacto de la gota de agua, a temperatura

ambiente, no provoque tensiones que dañen el cristal. A continuación el electrodo protegido con una gota de agua ultrapura se introduce en la célula electroquímica a potencial controlado y se inicia el programa de polarización. En este trabajo, para el cálculo de los valores de densidad de corriente, se ha considerado el área geométrica inicial del electrodo de platino.

2-1-B- Pretratamiento para la limpieza de los electrodos de oro

En ambos casos, los electrodos se sometieron a un tratamiento de limpieza a la llama similar al efectuado con los electrodos de platino pero la temperatura de la llama se bajó para evitar la fusión del oro.

2-1-C- Pretratamiento para la limpieza de los electrodos de Grafito y de Carbón Vítreo

- *El procedimiento de pulido empleando rutinariamente en este trabajo consta de los siguientes pasos :*

- 1- Abrasión inicial del material virgen con papel de lija. Lavado abundante con agua ultrapura y tratamiento de ultrasonidos en agua ultrapura (10 – 15 minutos)
- 2- Pulido con pasta de diamante de tamaño de grano descendente ($1 \text{ y } \frac{1}{4} \mu\text{m}$) hasta obtener un acabado especular. Los restos del pulido se eliminan del electrodo y de la superficie cristalina enjuagando con agua ultrapura cada vez que se cambia de tipo de diamante [9,10]
- 3- Tratamiento de ultrasonidos (5 – 10 minutos), en agua ultrapura, para eliminar de modo más efectivo los restos de alúmina y de micropartículas de carbón.
- 4- Tras cada experimento electroquímico, se repite el procedimiento desde el primero paso

- *Montaje de los electrodos del grafito y carbón vítreo*

Las muestras de grafito y carbón vítreo, de entre 1.5 y 2 cm de longitud, se incrustan a presión en tubos huecos de acero inoxidable del diámetro interno adecuado. Con esta disposición (figura 2.2) los electrodos sobresalen aproximadamente 1 cm de la

carcasa de acero, de tal forma que el tratamiento de pulido no introduce impurezas procedentes del revestimiento.

El electrodo es conectado al circuito directamente a través de la carcasa de acero. Este montaje asegura un buen contacto eléctrico tanto entre el carbón y el tubo envolvente ($R < 1.0 \Omega$ para una longitud total de ~ 15 cm). Los electrodos se ponen en contacto con la disolución de trabajo formando un menisco.

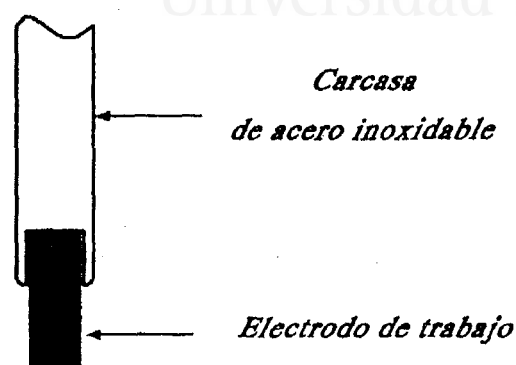


Figura 2.2 Esquema del montaje de los electrodos de carbón

2-1-D- Cálculo de cargas voltamétricas

La densidad de carga eléctrica registrada durante la oxidación o reducción es un parámetro cuantitativo muy utilizado en la caracterización voltamétrica de una especie química. A partir de la carga voltamétrica pueden obtenerse datos estructurales importantes como son la fracción de superficie bloqueada para un proceso característico de adsorción-desorción (hidrógeno, especies oxigenadas ...) o el número de electrones intercambiados por sitio de adsorción. Además, en el caso de un polímero electroactivo está relacionada con la cantidad de polímero sobre el electrodo.

El cálculo de la carga implica la integración del área voltamétrica encerrada en el contorno de un pico de oxidación (o reducción).

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} j(t) dt = \frac{1}{v} \int_{E_1}^{E_2} j(E) dE$$

$$dE = v dt$$

donde: Q : es la densidad de carga, E : Potencial, t : Tiempo, j : Densidad de corriente y v : Velocidad de barrido, (La densidad de carga suele expresarse en $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$)

2-2- Espectroscopía FT-IR

La aplicación de métodos *in-situ* a los problemas de caracterización superficial permite garantizar el control de las condiciones de la interfase electrodo/disolución durante el proceso de análisis. Este punto es de excepcional importancia para asegurar la conservación de la integridad de las especies presentes en la interfase.

La espectroscopia infrarroja es una de las más eficaces técnicas espectroscópicas aplicadas a problemas de caracterización interfacial. En la realización de este trabajo se ha empleado la técnica de reflexión-absorción ya que es la que mejor se adapta a las características de los sistemas electroquímicos estudiados. Con la espectroscopia FT-IR de reflexión-absorción *in-situ* se obtiene información vibracional directa de los adsorbatos y de las especies cercanas a la superficie del electrodo sin perturbar las condiciones de la interfase [11]. El método consiste, básicamente, en el análisis de la información vibracional contenida en el haz de luz infrarroja reflejado especularmente por la superficie del electrodo.

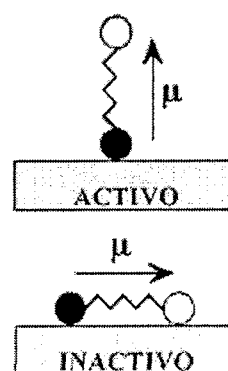
La parte fundamental de este análisis consiste siempre en la aplicación de una operación matemática como es la transformada de Fourier a la señal (interferograma) que llega al detector. El procesado de la señal da como resultado final un espectro que representa la fracción de radiación infrarroja absorbida (% A) o transmitida (% T) en función de la energía de vibración (ν) “expresada en términos de frecuencia o número de ondas” más o menos característica de cada enlace químico. Esto posibilita la identificación de las especies que tengan modos de vibración activos en IR, siempre que cumplan la regla de selección superficial.

El haz activo de luz IR incidente puede polarizarse en un plano perpendicular a la superficie electródica “luz polarizada P ” de modo que sea capaz de transmitir

información de las especies presentes tanto en la superficie del electrodo como en la capa fina de disolución que se encuentra entre la superficie del electrodo y la ventana. Igualmente, el haz puede polarizarse en un plano paralelo a la superficie “luz polarizada S ” y sólo contendrá información de las especies no adsorbidas presentes en los alrededores del electrodo.

Es preciso tener en cuenta que según la regla de selección superficial, durante la reflexión, la componente p de la luz IR (componente que es normal a la superficie) sólo permite la excitación de aquellas vibraciones para las que cambia también la componente del momento dipolar perpendicular a la superficie. Esto se traduce en que determinados modos de vibración, aunque deberían aparecer en el espectro IR final, no aparecen porque el dipolo activo es paralelo a la superficie del electrodo (ver figura 2.3). Existen varios tipos fundamentales de vibración para las moléculas, según presenten una estructura lineal o angular. Entre estos modos fundamentales cabe destacar las vibraciones de tensión (cambian las longitudes de enlaces), las vibraciones de flexión en el plano (cambian los ángulos de enlace) y las vibraciones de flexión fuera del plano (un átomo oscila a través del plano definido por, al menos, tres átomos vecinos) [2].

Figura 2.3. En la espectroscopía FTIRRAS sólo los modos de vibración en los que la variación del momento dipolar tenga una componente perpendicular al plano de la superficie son activos



El dispositivo experimental empleado (figura 2.4) Consta de

- Un equipo similar al descrito anteriormente para las experiencias voltamétricas pero con ligeras modificaciones : La célula electroquímica lleva acoplada una ventana prismática de CaF_2 [2], y un electrodo reversible de hidrógeno como electrodo de referencia (una malla de Pd saturada de gas H_2) figura 2.5.

- Un espectrofotómetro Nicolet Magna-850, equipado con un detector MCT refrigerado por N_2 líquido (figura 2.6). El compartimento que alberga el sistema óptico se purga de forma continua mediante un equipo que suministra aire comprimido sin dióxido de carbono ni vapor de agua para evitar interferencia con la señal proveniente de la muestra.

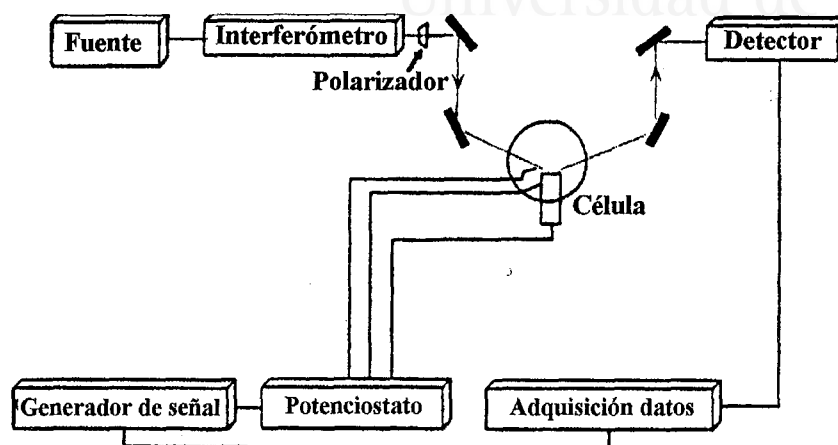


Figura 2.4. Diagrama de bloques de la instrumentación empleada en la realización de experiencias de espectroscopia FT-IR in situ.

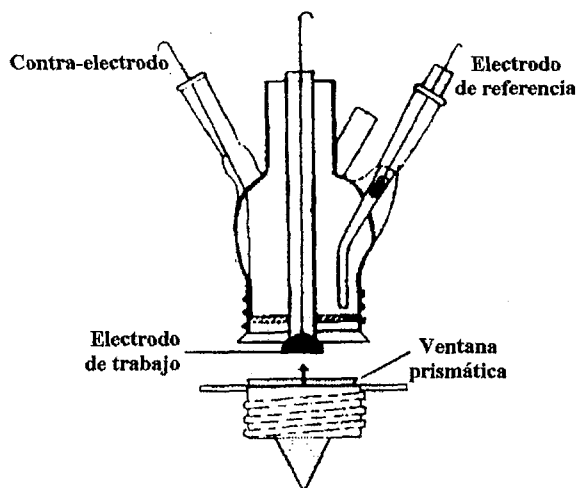


Figura 2.5. Esquema de la célula espectroelectroquímica

El electrodo de trabajo se trata térmicamente del modo descrito anteriormente y se traslada a la célula electroquímica donde se sumerge a potencial controlado.

En las experiencias de espectroscopia IR realizadas los espectros definitivos se representan siempre como diferencia normalizada de los espectros muestra (R) y referencia (R_0), " $(R - R_0) / R_0$ " obtenidos con una resolución de 8 cm^{-1} . En general, en los espectros finales presentados de esta forma, las bandas de absorción negativas "hacia abajo" corresponden a especies que aparecen al potencial muestra, mientras que las positivas "hacia arriba" corresponden a especies que desaparecen al potencial muestra.

La figura 2.7, muestra un análisis más detallado de la forma de los espectros finales en función de las diferentes combinaciones de señales

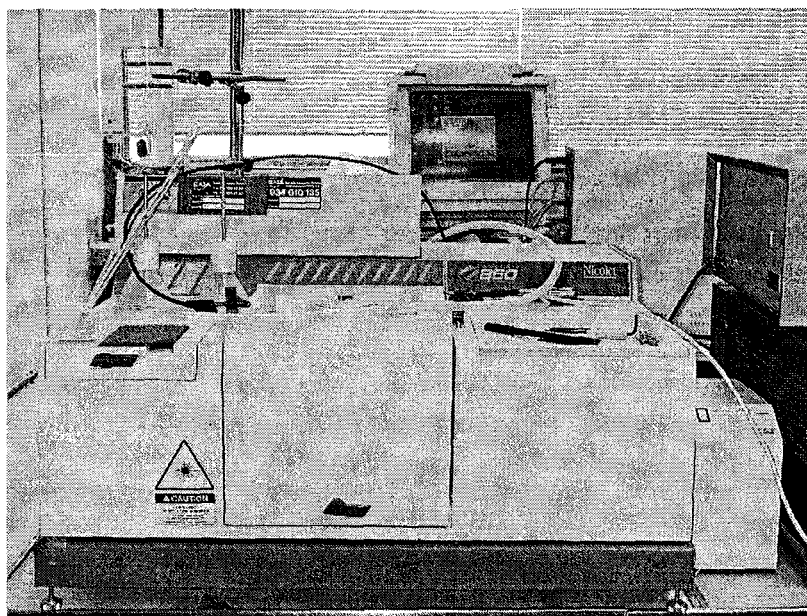


Figura. 2.6 Fotografía del equipo utilizado

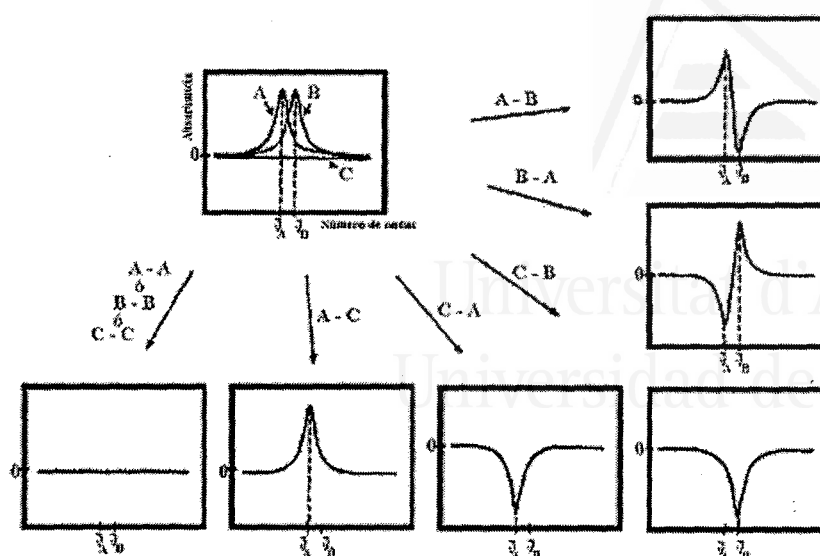


Figura 2.7. Forma de los espectros resultantes, al combinar por diferencia tres tipos de señales absolutas (A, B, C)

2-3- Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido es una técnica basada en el bombardeo de las muestras con un haz de electrones. Como resultado de esta interacción, se obtiene una imagen de la superficie de las muestras, con lo cual podemos estudiar su morfología [11,12].

Cuando un haz de electrones choca con la superficie de una muestra, se pueden dar las siguientes interacciones:

- 1- Dispersión elástica : no hay un cambio detectable en la energía del haz de electrones.
- 2- Dispersión inelástica : es cualquier proceso en el que hay una pérdida apreciable en la energía del haz de electrones. Estos procesos son los responsables de que un electrón sea frenado por el sólido. Por ello, casi toda la energía cinética de los electrones termina como calor en la muestra, y una pequeña porción puede escapar como rayos X o como electrones secundarios.

Los electrones secundarios son los que se utilizan comúnmente para la formación de la imagen en el microscopio de barrido. El microscopio electrónico utilizado ha sido HITACHI S-3000 N.

2-4- Disoluciones y reactivos

El agua utilizada para la preparación de todas las disoluciones se obtuvo con una resistividad de 18.2 M Ω .cm medida a 25°C a partir de un equipo ELGA LabWater Purelab Ultra System y como electrolitos soporte se emplearon disoluciones de HClO₄, H₂SO₄ y HCl y disoluciones de diferente pH. Las disoluciones ácidas fueron preparadas a partir de los respectivos ácidos concentrados de calidad SupraPur, las disoluciones de distinto pH se prepararon empleando HClO₄ y NaClO₄ calidad p.a, en todos los casos suministrados por Merck.

Las disoluciones de trabajo se desoxigenaron antes del comienzo de las experiencias burbujeando durante unos 20 minutos gas nitrógeno N50, y se mantuvo una atmósfera de nitrógeno durante el curso de las experiencias de voltametría cíclica.

Los reactivos utilizados fueron: ácidos 2-aminobenzoico, 3-aminobenzoico y 4-aminobenzoico (Merck pro analysi), Anilina (Merck pro analysi). El agua deuterada utilizada en las experiencias de infrarrojo fue Aldrich, con un contenido en deuterio del 99.9 %.

2-5- Bibliografía

- 1- G.G.Will: J.Electrochem. Soc 112 (1965) 451
- 2- F.Huerta, Tesis Doctoral. Universidad de Alicante (1998)
- 3- J.Clavilier. Tesis Doctoral. Universidad de Paris (1968)
- 4- A.Rodes. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante (1991)
- 5- B.Beden. C.Lamy. en spectroelectrochemistry. Theory and practice. Cap.5 Plenum Press. New York (1986)
- 6- T.Iwasita. F.C.Nart and W.Vielstich. Ber .Bunsenges. Phys Chem 94 (1990) 124
- 7- J.Clavilier. J.Electroanal. Chem 107 (1980) 211
- 8- J.Clavilier. R.Faure. G.Guinet. R.Durand. J . Electroanal. Chem 107 (1980) 205
- 9- R.C.Engstron, V.A.Strasser; Anal. Chem 56 (1984) 136
- 10- C. Quijada. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante (1997)
- 11- A.Rodes. K.El Achi. M.A.Zamakhchari. J. Clavilier. J. Electroanal. Chem 284 (1990) 245



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo - 3



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Electropolimerización sobre superficies de platino

3-1 Caracterización voltamétrica de los electrodos de platino

La figura 3.1 muestra los perfiles voltamétricos estacionarios característicos del platino poliorientado ordenado (obtenido tras la reducción del óxido formado durante el tratamiento del electrodo a la llama) en HClO_4 0.1 M, H_2SO_4 0.5 M y HCl 0.1 M, respectivamente. En todos los casos se distinguen los estados de adsorción/desorción de hidrógeno y aniones a potenciales inferiores a 0.35V y cuya posición varía ligeramente en función del tipo de electrolito. A continuación de la región de adsorción/desorción de hidrógeno y aniones, el voltagrama exhibe corrientes puramente capacitativas que se relacionan con la carga/descarga de la doble capa. Esta zona de potencial se extiende hasta el comienzo del proceso de formación de los óxidos superficiales (por encima de 0.8V en todos los casos). En el barrido en sentido negativo, la desorción de oxígeno tiene lugar mostrando un pico cercano a 0.8V. En HCl 0.1 M, la carga bajo este pico es mucho menor que en los otros dos electrolitos debido a que la adsorción de oxígeno está parcialmente impedida por la adsorción competitiva de iones Cl^- . En este electrolito se observa, además, una corriente en el extremo más positivo del voltagrama que corresponde al comienzo del desprendimiento de gas Cl_2 .

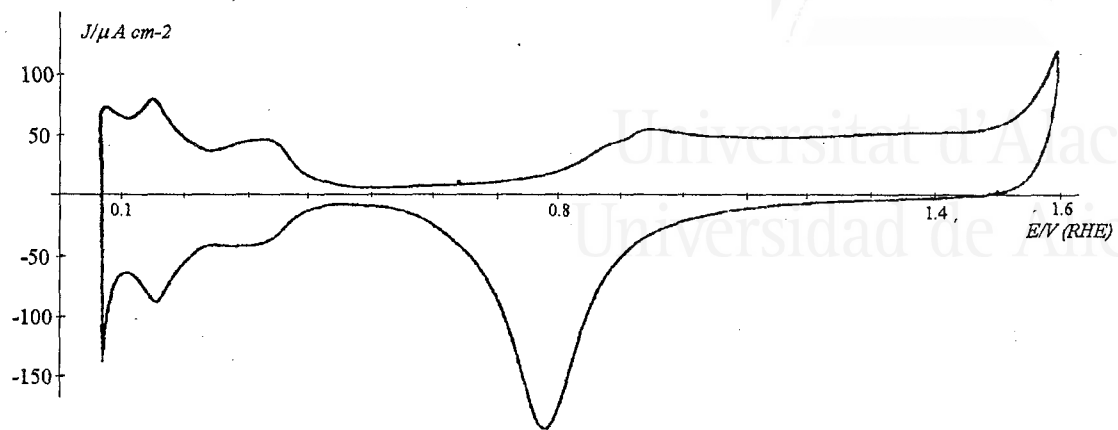


Figura 3.1.a) Voltograma estabilizado del electrodo de platino en HClO_4 0.1M. $v = 50 \text{ mV/s}$

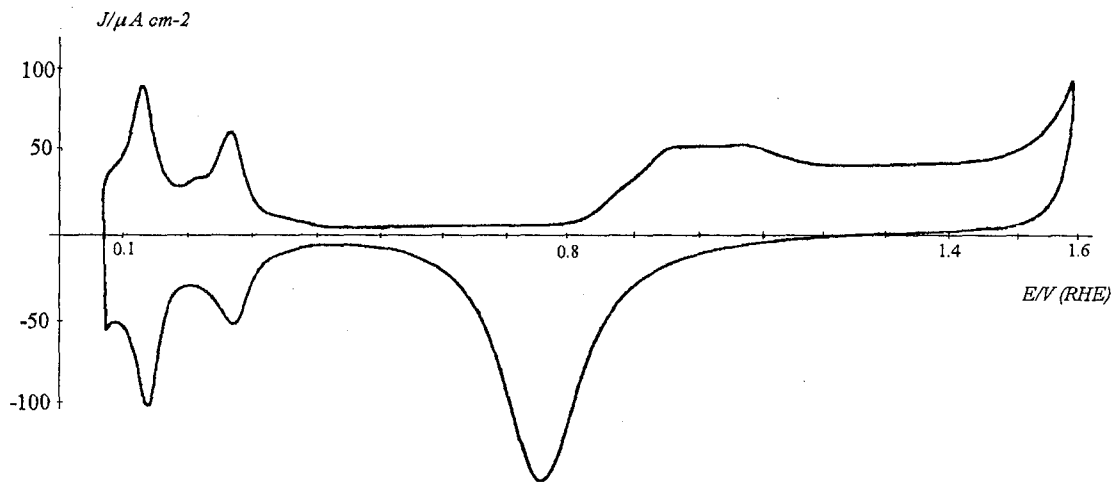


Figura 3.1.b) Voltograma estabilizado del electrodo de platino en H_2SO_4 0.5M, $v = 50 \text{ mV/s}$

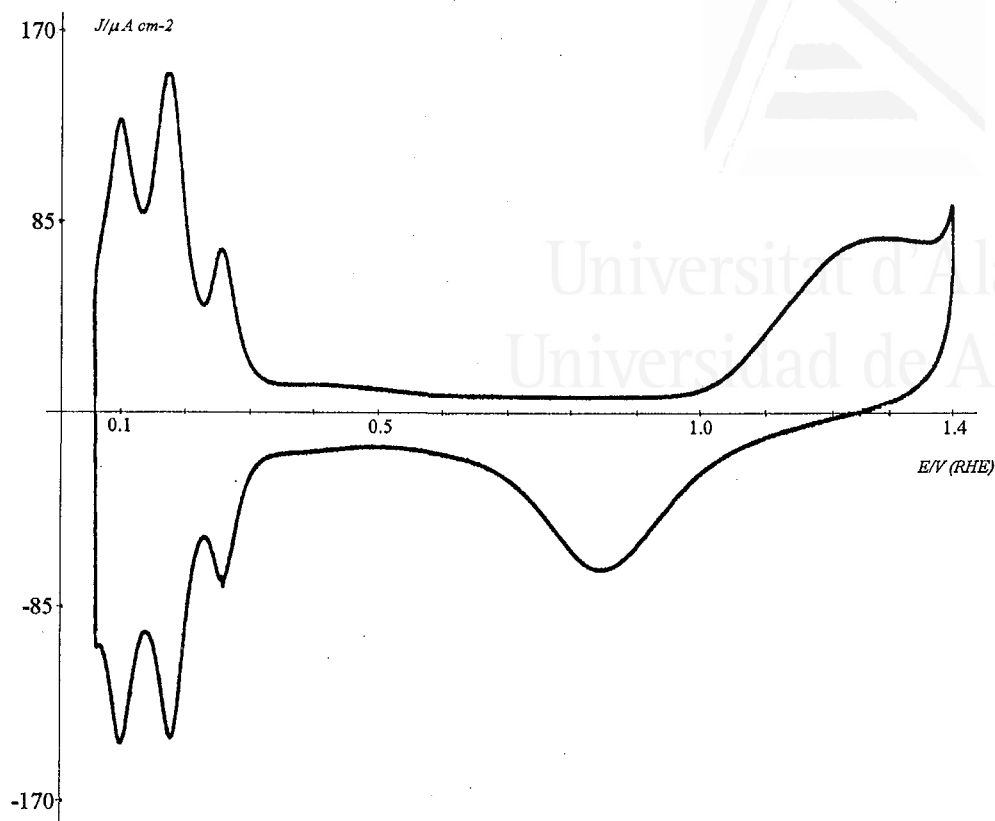


Figura 3.1- c) Voltagrama estabilizado del electrodo de platino en HCl 0.1M, $v = 50$ mV/s

3-2 Voltagrama del primer ciclo para los tres isómeros del ácido aminobenzoico en HClO_4

El electrodo de platino se trató térmicamente según el procedimiento habitual descrito en la sección (2.1) y se introdujo en la disolución de trabajo a un potencial de 0.06V para evitar la oxidación inicial de la especie monomérica. Inmediatamente se inició el barrido hacia valores de potencial más positivos. Las disoluciones contenían cada uno de los isómeros del ácido aminobenzoico en concentración 0.01 M. Antes de proceder a la síntesis definitiva de las películas poliméricas, se necesita determinar los valores más adecuados de potencial límite para la oxidación de los tres isómeros de ácido aminobenzoico. Para ello, estudiaremos las características electroquímicas de los polímeros creados hasta tres límites anódicos de potencial distintos.

La figura 3.2 muestra el primer barrido de potencial hasta 1.6V para los tres isómeros del ABA en concentración 0.01 M y en una disolución de HClO₄ 0.1 M. En la figura 3.2.a), se observa la oxidación electroquímica del ácido 2-aminobenzoico, para el que el inicio del proceso de oxidación ocurre aproximadamente a 1.05V. Después de exhibir un hombro, la corriente alcanza un máximo en 1.24V y después de que se haya sobrepasado este pico, se registra también una onda voltamétrica muy solapada de una intensidad más reducida. Finalmente, la corriente cae continuamente hasta que se alcanza el límite de potencial superior. Este comportamiento voltamétrico contrasta con el registrado bajo las mismas condiciones experimentales durante la oxidación del ácido 3-aminobenzoico (figura 3.2.b) y del ácido 4-aminobenzoico (figura 3.2.c). En primer lugar, el inicio de la oxidación electroquímica de las dos últimas especies (3-ABA y 4-ABA) se desplaza 80 mV a potenciales más anódicos con respecto al isómero 2-aminobenzoico. Además, el pico anódico principal para estos monómeros aproximadamente se sitúa en 1.3V. Es decir un desplazamiento hacia potenciales más positivos (60 mV) en ausencia de hombros previos. Finalmente, se puede también observar en sus curvas voltamétricas respectivas, la existencia de un segundo máximo anódico (similar al registrado para el isómero 2-ABA) a 1.48V para el 3-ABA y a 1.38V para el 4-ABA [1].

El hecho de que el monómero *orto*-sustituido se oxide a potenciales más bajos parece reflejar una estabilidad electroquímica más alta en los isómeros *meta* y *para* de las anilinas sustituidas, siendo el isómero 4-ABA más estable que el 3-ABA. Esta hipótesis parece apoyada por los resultados mostrados en la tabla 3.1, en la cual, la carga de oxidación registrada durante el primer ciclo de oxidación bajo las curvas voltamétricas disminuye en el orden *orto* > *para* > *meta*. Esto parece indicar un aumento de la reactividad electroquímica en sentido opuesto, es decir, desde el isómero *meta* al *orto*. Se puede considerar que, debido a la relativamente lenta velocidad de polimerización, la carga voltamétrica medida para cada curva corresponde, prácticamente, a la oxidación de la especie monomérica respectiva, con la contribución insignificante de los productos poliméricos correspondientes. Así, se espera que el polímero obtenido a partir de la oxidación del ácido 2-aminobenzoico pueda alcanzar un espesor mayor a idénticos tiempos de polimerización y potencial límite que los otros dos isómeros [1].

Figura 3.2) Primer barrido de potencial obtenido durante la oxidación electroquímica de los tres isómeros del ABA 0.01 M en HClO_4 0.1 M sobre un electrodo de platino limpio, ácido orto aminobenzoico (2-ABA) (a); meta aminobenzoico (3-ABA) (b) y para aminobenzoico (4-ABA) (c).
 $v = 50 \text{ mV/s}$

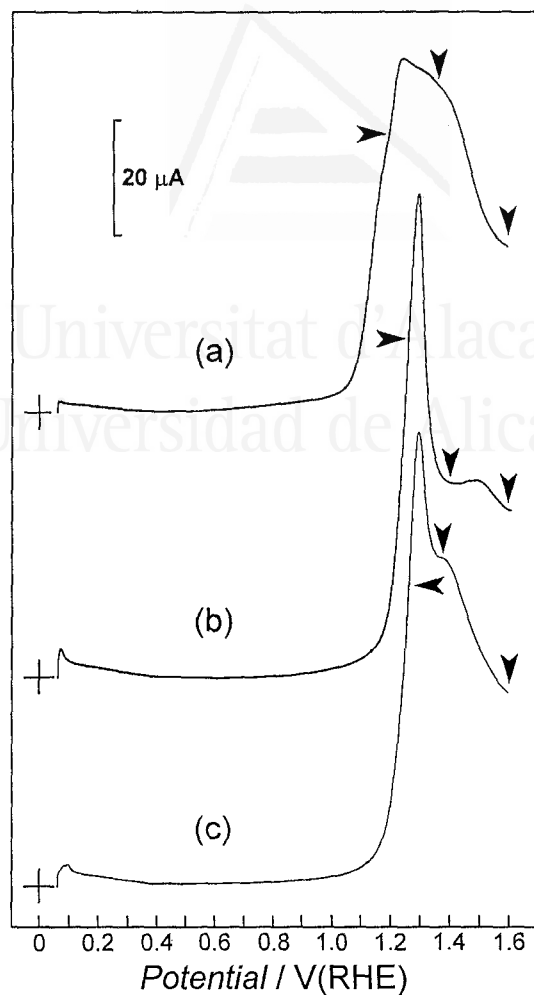


Tabla 3.1. Potenciales para los inicios de la oxidación del monómero, potenciales de los picos principales anódicos y carga voltamétrica medida para la oxidación de los ácidos 2-, 3- y 4-aminobenzoico sobre platino

	E_{inicio}/V	E_{pico}/V	$Q_{\text{oxidación}}/\mu\text{C}^{(1)}$
Ácido 2-aminobenzoico	1.05	1.24	1680
Ácido 3-aminobenzoico	1.13	1.28	1230
Ácido 4-aminobenzoico	1.13	1.29	1540

(1) Calculado desde 1.0V hasta 1.6V y sin la corrección de la capacidad de la doble capa.

3-3 Caracterización voltamétrica de los polímeros obtenidos a distintos potenciales límite

Se inicia el estudio de creación de las películas poliméricas utilizando una disolución de cada isómero de ácido aminobenzoico 0.01 M en ácido perclórico 0.1 M y barriendo hasta los potenciales límite indicados con una flecha en la figura 3.2. De este modo, se emplearán tres potenciales límite distintos con el objeto de determinar cuál de ellos es el más adecuado para realizar la síntesis.

Potencial límite (A) : Valor anterior al máximo, pero en el cual ya ha comenzado la oxidación del isómero del ácido aminobenzoico correspondiente.

Potencial límite (B) : Valor inmediatamente posterior al pico máximo.

Potencial límite (C) : Valor posterior a la segunda onda voltamétrica.

3-3-A- Síntesis y caracterización voltamétrica del Poli(2-ABA)

- **Potencial límite 1.20 V**

La figura 3.3, muestra la respuesta obtenida al crear la película polimérica hasta un potencial límite de 1.20V, que corresponde a un valor anterior al del pico de oxidación principal. Durante el primer barrido hacia potenciales positivos (línea continua) aparece una corriente de oxidación con densidad de corriente muy elevada debida fundamentalmente a la oxidación del 2-ABA. En el primer barrido hacia potenciales menos positivos aparecen tres picos de reducción aproximadamente a 0.80V, 0.65V y 0.51V que muestran sus correspondientes picos de oxidación en el segundo barrido positivo a 0.45V, 0.65V y 0.84V. La densidad de corriente a 1.20V disminuye no sólo durante este segundo barrido, sino también durante los siguientes, mientras que la carga voltamétrica asociada a los picos reversibles aumenta lentamente con el número de ciclos, desplazándose los potenciales de los respectivos máximos hacia valores menos positivos.

El ciclado de potencial se mantuvo durante 25 ciclos. Los picos reversibles que aparecen entre 0.4V y 0.9V tras 25 barridos de potencial parecen asociarse a procesos redox producidos en el polímero pero también podrían estar relacionados con procesos en disolución. Por tanto, con el fin de eliminar los procesos en disolución y analizar la respuesta del polímero se saca el electrodo, se lava con agua y se introduce en una célula con HClO_4 0.1 M y sin 2-ABA. En la figura 3.4 se muestra la respuesta voltamétrica hasta un potencial límite de 1.0V, en una disolución de HClO_4 0.1 M sin 2-ABA, del electrodo modificado por la película polimérica creada en la figura 3.3.

Figura 3.3) Voltagramas cíclicos obtenidos durante la oxidación electroquímica de 2-ABA 0.01M en HClO_4 0.1 M sobre un electrodo de platino. Límite superior de potencial 1.20V
Barridos: 1° (—) 2° (---), 5° (.....), 25 (-●-)
 $\nu = 50 \text{ mV/s}$

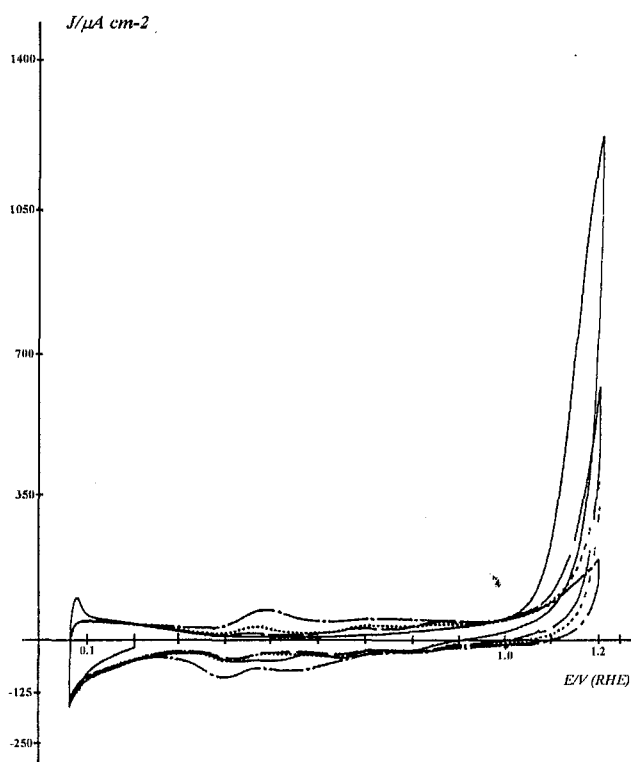
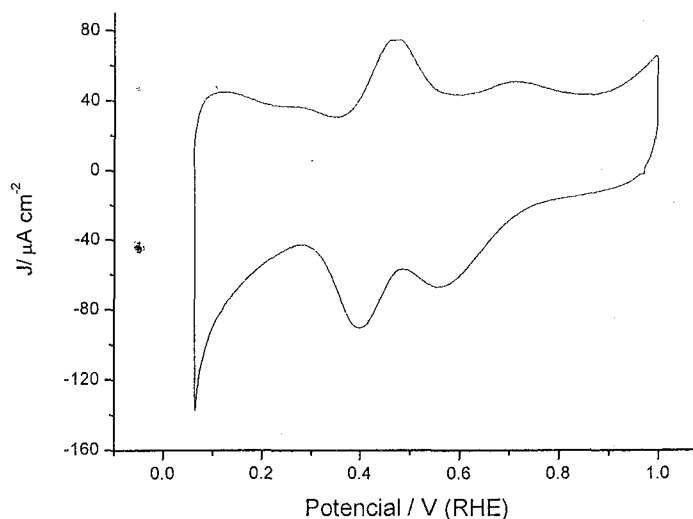


Figura 3.4) Voltagrama del electrodo de platino modificado por la película polimérica creada tras la oxidación electroquímica de 2-ABA 0.01 M en HClO_4 0.1 M hasta 1.20V durante 25 barridos.
 $\nu = 50 \text{ mV/s}$

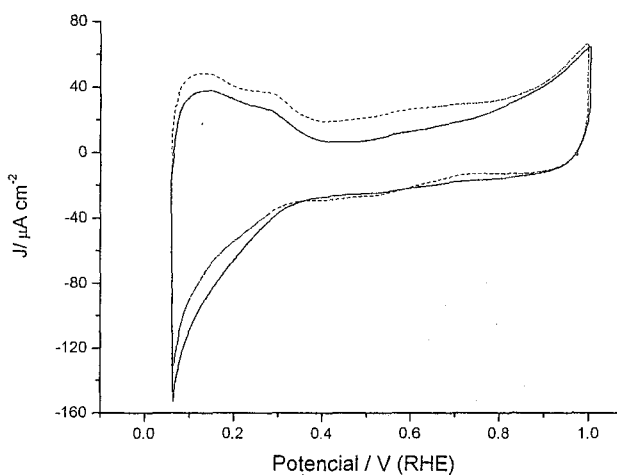


Podemos observar en esta figura 3.4 que el voltagrama muestra los procesos redox observados en la figura 3.3. Por tanto la limitación del potencial a 1.20V genera una película electroactiva con, por lo menos, dos procesos redox distintos. El primero aparece a 0.48/0.42 V y da lugar a una separación de picos (ΔE_p) de aproximadamente 60 mV. El segundo proceso se observa a 0.73/0.57 V y proporciona una $\Delta E_p = 160$ mV. Por tanto, podemos considerar que la oxidación del 2-ABA produce un polímero electroactivo sobre la superficie del platino. La zona entre 0.06V y 0.25V corresponde a los sitios de adsorción del platino que se encuentran bastante bloqueados. Este resultado indica que el espesor del polímero es pequeño (el polímero es permeable al electrolito) o que no recubre por igual toda la superficie. El análisis mediante microscopia SEM arrojará más luz sobre esta cuestión. Llegados a este punto también se puede adelantar que el poli(2-ABA) obtenido es soluble en un disolvente polar como la N-metil-2-pirrolidona (NMP) y también en disoluciones acuosas diluidas de hidróxido de sodio.

- **Potenciales límite 1.4 y 1.6V**

Aquí se ha estudiado la oxidación del 2-ABA 0.01 M en HClO₄ 0.1 M y ciclando hasta los potenciales más positivos elegidos (1.4V y 1.6V, respectivamente). Tras los 25 barridos realizados a cada potencial (figura no mostrada) se obtienen películas cuya caracterización voltamétrica muestra un perfil muy similar (figura 3.5). En realidad, lo que se observa claramente es que los polímeros creados no son electroactivos o que el elevado potencial de síntesis ha degradado el producto polimérico.

Figura 3.5) Voltagramas del electrodo de platino modificado por las películas poliméricas creadas por la oxidación electroquímica de 2-ABA 0.01 M en HClO₄ 0.1 M tras 25 barridos a un potencial de 1.6V (—) y de 1.4V (---). $v = 50$ mV/s

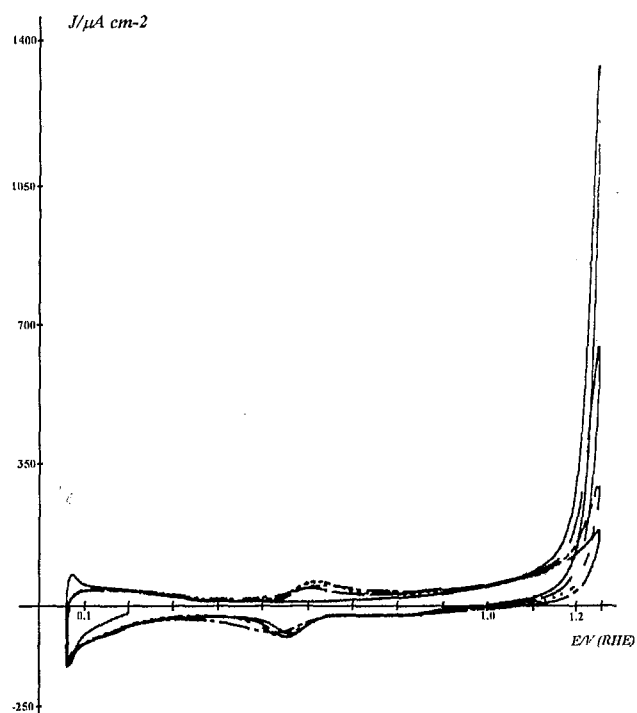


3-3-B- Síntesis y caracterización voltamétrica del Poli(3-ABA)

- **Potencial límite 1.25V**

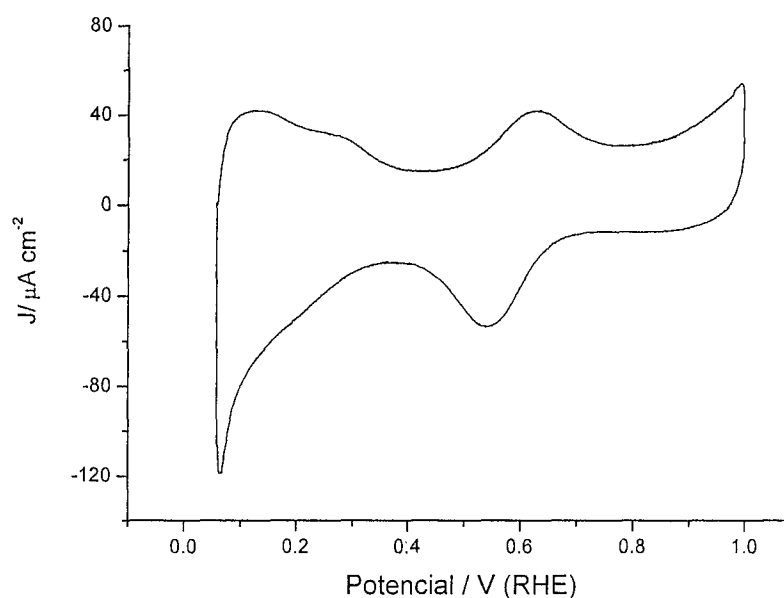
La figura 3.6, muestra las curvas voltamétricas obtenidas durante la creación de la película polimérica de poli(3-ABA) barriendo hasta un potencial límite de 1.25V (antes del pico máximo de oxidación del monómero). Durante el primer barrido en sentido positivo (línea continua) aparece una corriente de oxidación que se atribuye fundamentalmente a la oxidación del monómero. Durante el primer barrido hacia potenciales menos positivos aparece un pico de reducción a 0.55V que presenta su correspondiente pico de oxidación a 0.6V en el barrido hacia potenciales más positivos. La carga voltamétrica asociada a estos dos picos reversibles aumenta ligeramente con el número de barridos realizados hasta 1.25V. Adicionalmente, la zona entre 0.06V y 0.35V correspondiente a los estados de adsorción del platino aparece bloqueada y prácticamente no cambia su perfil con el número de barridos. Por el contrario, la densidad de corriente asociada a la oxidación del monómero a 1.25V disminuye con el número de barridos. Cuando el electrodo se somete a 25 barridos de potencial se observa un bloqueo y el voltagrama prácticamente alcanza un perfil estabilizado con un desarrollo de los picos relacionados con procesos redox en el entorno de 0.4V - 0.8V que es claramente inferior al observado en el caso del isómero 2-ABA en la figura 3.3.

Figura 3.6) Voltagramas cíclicos obtenidos durante la oxidación electroquímica de 3-ABA 0.01M en HClO₄ 0.1 M sobre un electrodo de platino. Límite superior de potencial 1.25V
Barridos : 1º (—) 2º (---), 5º (.....), 25 (-●-)
 $v = 50 \text{ mV/s}$



Para comprobar que el proceso redox centrado en 0.6V en la figura 3.6 corresponde a la existencia de poli(3-ABA), se saca el electrodo de la disolución que contiene el monómero y se introduce en la disolución HClO_4 0.1 M en ausencia de 3-ABA. En la figura 3.7, se muestra la respuesta voltamétrica obtenida. Podemos observar un proceso redox único, cuyo máximo anódico se observa a 0.64V y el catódico a 0.53V, con una separación de picos $\Delta E_p = 110$ mV y con un potencial medio de 0.59V. Por tanto, puede decirse que la oxidación del 3-ABA hasta 1.25V produce un polímero electroactivo en HClO_4 0.1 M. La respuesta voltamétrica de este polímero es diferente de la obtenida con el polímero creado por oxidación del 2-ABA en las mismas condiciones (figura 3.4), aunque también es soluble en disolventes como acetona, hidróxido de sodio acuoso y N-metil-2-pirrolidona (NMP).

Figura 3.7) Voltagrama del electrodo de platino modificado por la película polimérica creada tras la oxidación electroquímica de 3-ABA 0.01 M en HClO_4 0.1 M hasta 1.25V durante 25 barridos. $v = 50$ mV/s



- **Potenciales límite 1.4 y 1.6V**

En general las repuestas de los polímeros de 3-ABA obtenidos en las mismas condiciones experimentales que las empleadas anteriormente pero ciclando hasta los potenciales más positivos elegidos (1.4V y 1.6V), son bastante similares entre sí (figura 3.8). A pesar de la evidente degradación que ha sufrido el polímero, cuando el potencial máximo es 1.4V todavía se puede apreciar el par de picos redox centrados alrededor de 0.6V. Si la síntesis se realiza ciclando hasta 1.6V, el par de picos

correspondiente al proceso redox que se produce en el polímero es menos evidente. Por tanto, al igual que sucedía en el caso del 2-ABA, la oxidación del monómero 3-ABA hasta potenciales superiores al pico anódico produce un polímero degradado y de baja calidad.

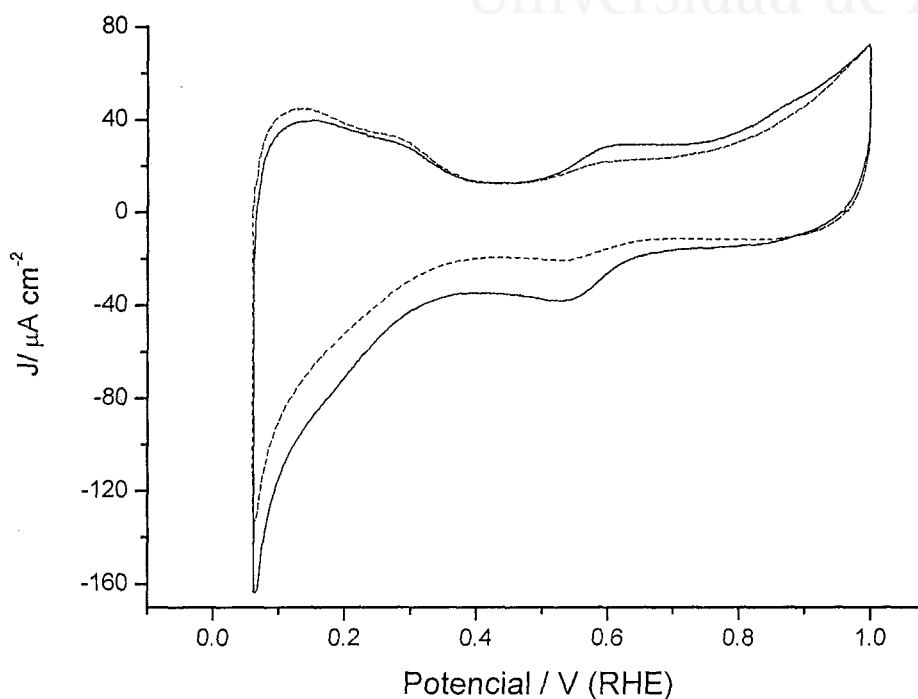


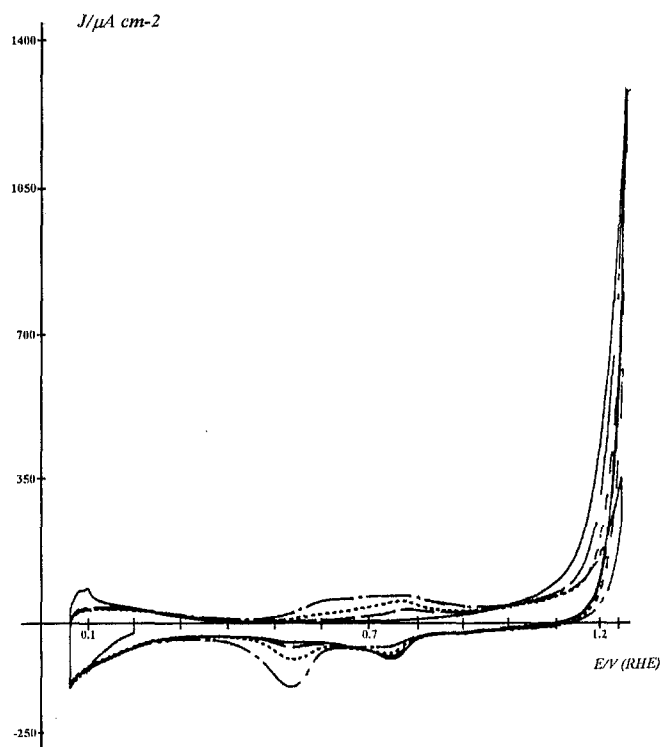
Figura 3.8) Voltagramas del electrodo de platino modificado por la película polimérica creada por la oxidación electroquímica de 3-ABA 0.01 M en HClO_4 0.1 M tras 25 barridos.
(—) al potencial 1.6V y (---) al potencial 1.4V

3-3-C- Síntesis y caracterización voltamétrica del Poli(4-ABA)

- *Potencial límite 1.25V*

La figura 3.9 muestra las curvas voltamétricas obtenidas durante la oxidación electroquímica del ácido 4-aminobenzoico hasta un potencial límite de 1.25V. Como se indicó anteriormente, la corriente de oxidación que aparece entorno a 1.10V corresponde a la oxidación del monómero. Durante el primer barrido en sentido negativo aparecen dos picos de reducción a 0.75V y 0.53V cuyos correspondientes picos de oxidación aparecen solapados durante el barrido positivo entre 0.45V y 0.9V. La corriente de oxidación del monómero disminuye con el número de barridos, mientras que la carga voltamétrica asociada a estos procesos redox aumenta con el número de barridos, alcanzándose finalmente un perfil voltamétrico estabilizado.

Figura 3.9) Voltagramas cíclicos
obtenidos durante la oxidación
electroquímica de 4-ABA 0.01M en $HClO_4$
0.1 M sobre un electrodo de platino.
Límite superior de potencial 1.25V
Barridos : 1º (—) 2º (---), 5º (.....),
25 (-●-)
 $v = 50 \text{ mV/s}$



En la figura 3.10, se muestra la respuesta voltamétrica, en una disolución de HClO_4 0.1 M sin 4-ABA, del electrodo modificado por la película polimérica creada anteriormente. Podemos observar que el polímero obtenido da lugar a un proceso redox claro entre 0.4 y 0.9V. En detalle, el perfil voltamétrico demuestra cómo la parte anódica de la transición redox parece dividida en dos picos solapados centrados en 0.63V y 0.73V. Por el contrario, la rama catódica del voltagrama cíclico exhibe solamente un pico centrado en 0.57V e implicando una carga eléctrica que corresponde, aproximadamente, a la suma de los dos picos anódicos ($69.5 \mu\text{C}$ para la oxidación y $69.3 \mu\text{C}$ para la reducción en el rango de potencial de 0.5V a 0.9V). La zona correspondiente a la adsorción-desorción de hidrógeno y aniones sobre la superficie de platino entre 0.06V y 0.4V se encuentra parcialmente bloqueada [1]. También el poli(4-ABA) es soluble en disolventes como acetona, hidróxido de sodio acuoso y N-metil-2-pirrolidona.

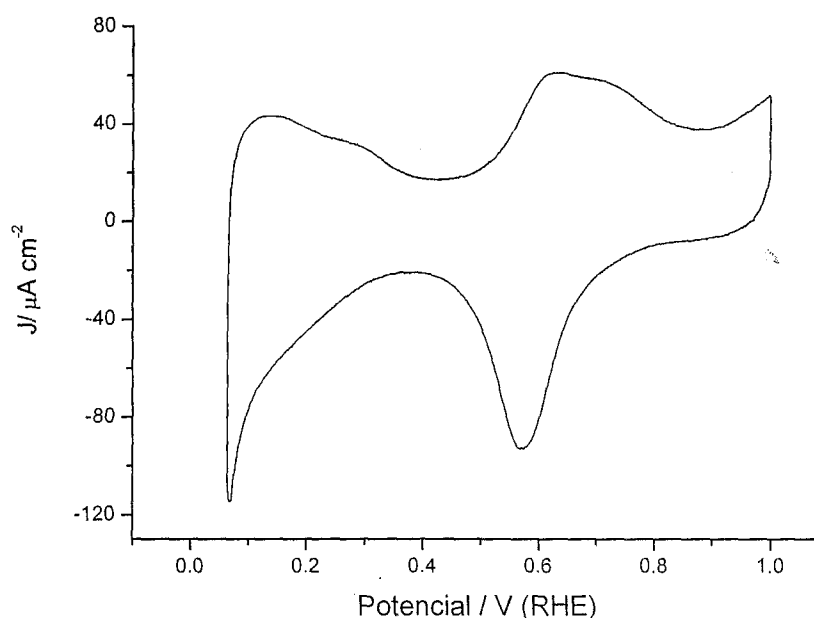


Figura 3.10) Voltagrama del electrodo de platino modificado por la película polimérica creada tras la oxidación electroquímica de 4-ABA 0.01 M en HClO_4 0.1 M hasta 1.25V durante 25 barridos.
 $v = 50 \text{ mV/s}$

- **Potenciales límite 1.4 y 1.6V**

Al igual que sucedía con los dos isómeros estudiados anteriormente, las respuestas electroquímicas de las películas de poli(4-ABA) generadas hasta potenciales de 1.4 y 1.6V indican la existencia de una importante degradación del material polimérico, como puede apreciarse en la figura 3.11. Se observa claramente en esta figura la disminución de la carga los procesos redox correspondientes al polímero.

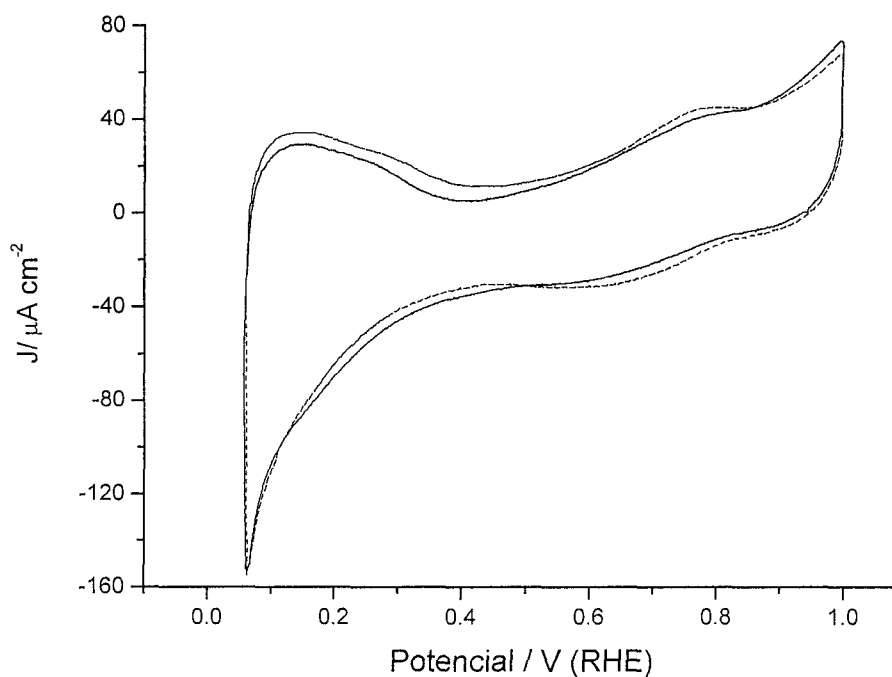


Figura 3.11) Voltagramas del electrodo de platino modificado por la película polimérica creada por la oxidación electroquímica de 4-ABA 0.01 M en HClO_4 0.1 M tras 25 barridos.
(—) potencial 1.6V y (---) potencial 1.4V

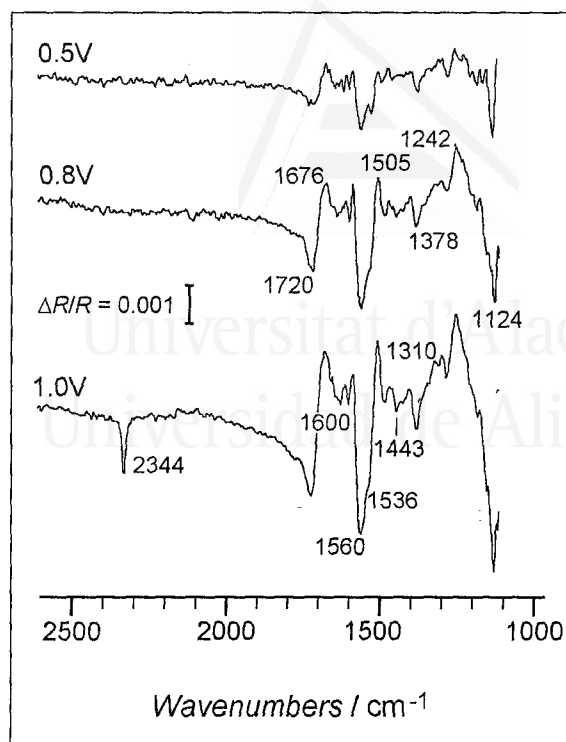
3-4 Caracterización de los polímeros mediante espectroscopía FT-IR *in-situ*

Se ha utilizado la espectroscopía infrarroja *in situ* para obtener información sobre los cambios estructurales producidos en los polímeros en función del potencial aplicado. Todos los polímeros examinados fueron sintetizados mediante barridos sucesivos de potencial hasta valores anteriores al del máximo de oxidación del monómero correspondiente debido a que, como se ha podido comprobar mediante voltametría cíclica, este valor es el más adecuado para obtener polímeros con la mayor electroactividad posible.

3-4-A- Caracterización FT-IR del Poli(2-ABA)

Se preparó un polímero soportado sobre platino tras 25 barridos de potencial hasta 1.20V en disolución de HClO₄ 0.1 M + 2-ABA 0.01 M. A continuación se sacó el electrodo, se lavó con agua y se introdujo en la célula espectroelectroquímica, a potencial controlado. La disolución de trabajo sólo contenía electrolito HClO₄ 0.1 M y se obtuvo un voltagrama similar al de la figura 3.4. La figura 3.12 muestra los espectros obtenidos de la siguiente manera: tras la obtención del voltagrama en la célula espectroelectroquímica, el potencial se fijó a 0.2V y se presionó el electrodo modificado con el polímero sobre la ventana prismática de CaF₂, registrándose 100 interferogramas que constituyen el espectro de referencia. A continuación, se cambió el potencial secuencialmente hacia valores más positivos adquiriéndose 100 interferogramas en cada salto (espectros muestra). Tras referir cada uno de los espectros muestra al espectro de referencia, se obtienen los espectros en modo transmitancia de la figura 3.12, que se presentan en función del potencial aplicado en cada caso. De este modo, es posible seguir de forma espectroscópica la transición redox sufrida por el polímero. Los espectros presentados en la figura 3.12 muestran distintas bandas de absorción cuyas intensidades aumentan al ir aumentando el potencial que se aplica al electrodo. Se pueden apreciar bandas características a 1676, 1505, 1310 y 1242 cm⁻¹ que se relacionan con modos vibracionales característicos de la forma reducida del polímero. Además, las bandas negativas que aparecen a 1720, 1600, 1560 1536, 1443 y 1378 cm⁻¹ se relacionan con vibraciones activas en el estado oxidado del polímero.

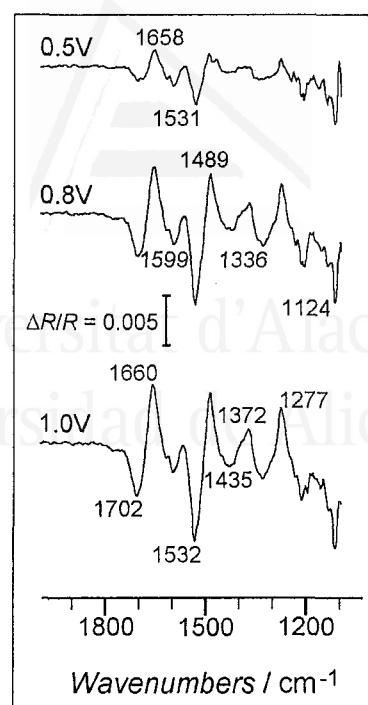
Figura 3.12) Espectros FT-IR *in situ* en HClO_4 0.1 M para el poli(2ABA) creado sobre un electrodo de platino a los potenciales muestra indicados. Potencial de referencia 0.2V. Radiación p-polarizada. 100 interferogramas por espectro.



Debe notarse la formación de CO_2 a 1.0V (banda negativa a 2344 cm^{-1}) que revela la sobreoxidación (y degradación) del material polimérico a ese potencial.

Para facilitar la asignación de las bandas de absorción y mejorar la señal en la zona próxima a 1640 cm^{-1} donde la flexión O-H del agua perturba los espectros obtenidos, el experimento de la figura 3.12 se repitió empleando agua deuterada como disolvente. De este modo, la figura 3.13 muestra los espectros obtenidos de la misma forma que en la figura 3.12 pero en D_2O . El empleo de D_2O permite que los protones ácidos del poli(2-ABA) sean reemplazados cuantitativamente por átomos de D (la relación H/D es de alrededor de 0.001 en el medio electrolítico). Como resultado, los grupos amino y carboxilo del polímero se deuterarán, mientras que los hidrógenos de los anillos permanecerán sin cambios. Así, en la figura 3.13 se puede observar el desplazamiento de determinadas bandas de absorción hacia frecuencias menores. En la tabla 3.2 se presentan las frecuencias observadas para el polímero en el estado oxidado y reducido y también se incluyen las asignaciones propuestas para las bandas que aparecen en ambos disolventes.

Figura 3.12) Espectros FT-IR in situ obtenidos en $D_2O/HClO_4$ 0.1 M para el poli(2ABA) creado sobre un electrodo de platino a los potenciales muestra indicados. Potencial de referencia 0.2V. Radiación p-polarizada. 100 interferogramas por espectro.



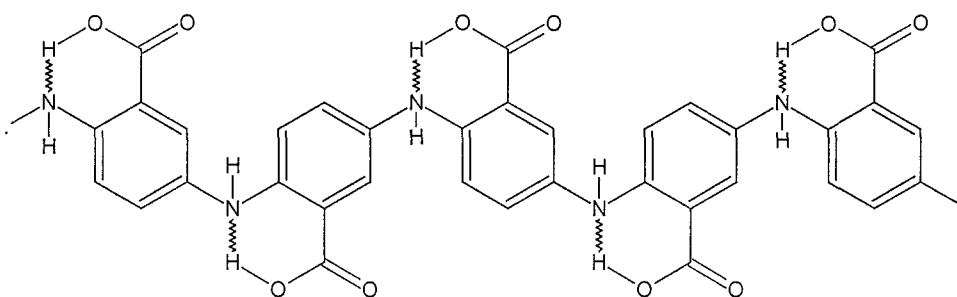
Algunas características destacables del estado reducido son que tanto la tensión $C=O$ del grupo carboxílico como la vibración aromática $C-C$ se desplazan sólo ligeramente hacia energías menores al deuterar la muestra, mientras que el efecto de la deuteración en la vibración de la amina aromática y la deformación del anillo benzenoide parece más importante. También se puede observar que la banda ancha de absorción que aparece a 1372 cm^{-1} , y que podría asignarse con el modo de flexión $C-H$ en anillos benzenoides, no puede asociarse claramente con ninguna banda de los espectros recogidos en H_2O . Una explicación de este resultado podría ser que la región comprendida entre 1350 y 1400 cm^{-1} tiene varias contribuciones en medio H_2O para ambos estados de oxidación del polímero. De este modo, la banda a 1372 cm^{-1} sólo se puede apreciar en medio D_2O , donde este rango de frecuencias está bastante libre de perturbaciones. Con respecto a la forma oxidada del poli(2ABA), las bandas negativas que se observan en H_2O y D_2O se pueden relacionar fácilmente. De esta forma, las vibraciones de tensión de imina (1600 cm^{-1}) y anillo quinoide (doblete a $1536-1560\text{ cm}^{-1}$) permanecen básicamente sin alteración tras la deuteración. Por el contrario, las bandas relacionadas con enlaces $C-N$ con carácter quinoide que aparecen en el entorno de 1400 cm^{-1} en H_2O parecen desplazarse hacia frecuencias menores en D_2O . La banda negativa que se solapa con la flexión en el plano de los $C-H$ quinoideos se puede asignar claramente a los aniones perclorato que penetran en la película para compensar las cargas positivas generadas durante el proceso de oxidación. Debe notarse

que en un medio fuertemente ácido como el empleado aquí, el grupo carboxílico protonado no es capaz de compensar por sí mismo todas las cargas positivas creadas.

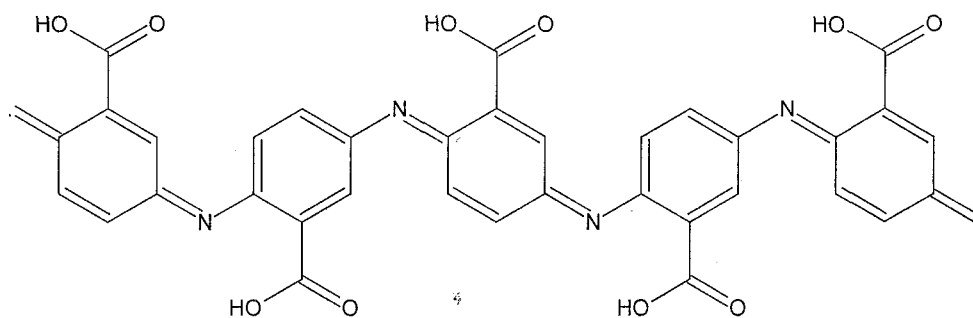
Tabla 3.2) *Asignaciones de las bandas vibracionales para las formas reducida y oxidada del poli(2-ABA) en medio ácido y en disolventes H₂O y D₂O. [2,4-8]*

	<i>Frecuencia (cm⁻¹)</i>		<i>Asignación</i>
	<i>H₂O</i>	<i>D₂O</i>	
	1676	1660	<i>Tensión C=O del ácido carboxílico</i>
ESTADO	1505	1489	<i>Tensión C-C aromática</i>
REDUCIDO		1372	<i>Flexión C-H</i>
	1310 1242	1277	<i>Deformación de anillo benzenoide y tensión C-N de amina aromática</i>
	1720	1702	<i>Tensión C=O del ácido carboxílico</i>
	1600	1599	<i>Tensión C=N de imina</i>
ESTADO	1560-30	1532	<i>Tensión C=C anillo quinoide</i>
OXIDADO	1480-40	1435	<i>Tensión >C-N= quinoide</i>
	1378	1336	<i>Tensión C-N de orden intermedio</i>
	1124	1121	<i>Anión perclorato</i>

La conservación del grupo carboxílico en la estructura del polímero parece demostrada por la presencia de las bandas de absorción a 1676 cm^{-1} (forma reducida) y 1720 cm^{-1} (forma oxidada). El importante desplazamiento de la frecuencia de la banda para ambos estados de oxidación (más de 40 cm^{-1} hacia frecuencias mayores) puede deberse a la existencia de una interacción química entre los grupos carboxilo y amino en la forma reducida del poli(2-ABA). Es bien conocido que este tipo de interacción disminuye considerablemente la frecuencia de tensión $\text{C}=\text{O}$ de los ácidos carboxílicos aromáticos que poseen grupos *amino* o *hidroxilo* en posición *orto* [2]. Así, cuando se oxida el polímero los nitrógenos amínicos se transforman en iminas protonadas y la frecuencia de tensión $\text{C}=\text{O}$ vuelve a desplazarse a su valor característico, que es mayor de 1700 cm^{-1} . Esta situación queda reflejada en los esquemas 3.1 y 3.2, donde se muestra la estructura propuesta para el polímero de 2-ABA. Se considera, por tanto, una estructura tipo polianilina sustituida en posición *orto*.



Esquema 3.1. La forma reducida del polímero podría reflejar la formación de un enlace intramolecular por puente de hidrógeno.



Esquema 3.2. La forma oxidada daría lugar a la formación de un anillo quinoide con la aparición de un grupo imino, liberando de nuevo al grupo ácido.

3-4-B- Caracterización FT-IR del Poli(3-ABA).

Se preparó un polímero sobre platino tras 25 barridos hasta 1.25V en disolución de HClO₄ 0.1 M + 3-ABA 0.01 M. A continuación se sacó el electrodo de la disolución de polimerización, se lavó con agua y se introdujo en la célula electroquímica a un potencial controlado de 0.2V. La disolución de trabajo sólo contenía electrolito HClO₄ 0.1 M y se obtuvo un voltograma similar al de la figura 3.7. La figura 3.14, muestra los espectros obtenidos a diferentes potenciales muestra en agua H₂O y la figura 3.15, muestra el espectro en D₂O. Con el fin de aumentar la relación señal/ruido, el potencial se alternó 10 veces entre muestra y referencia y en cada salto se adquirieron 100 interferogramas. En esta figura, se puede observar que al potencial de 0.5V no aparecen bandas claras, mientras que a 1.0V aparece una banda negativa a 1543 cm⁻¹ con un hombro a frecuencias mayores. Además, aparecen tres bandas positivas a 1495 cm⁻¹, 1302 cm⁻¹ y 1239 cm⁻¹. Así, las bandas negativas próximas a 1545 cm⁻¹ puede asociarse a la vibración de tensión de enlaces C=C y C=N en estructuras quinoides respectivamente, que aparecen a 1.0V al igual que ocurría con el poli(2-ABA). La banda positiva a 1495 cm⁻¹ puede asignarse a la vibración de tensión C-C del anillo aromático que, debido a su carácter positivo, indica su desaparición durante la oxidación.

En el espectro obtenido de la misma forma pero en agua deuterada y a 1.0V, podemos observar bandas adicionales que no se veían en H₂O. Así, aparece una banda negativa a 1721 cm⁻¹ claramente asociada al grupo carbonilo del ácido carboxílico, dos bandas negativas a 1641 cm⁻¹ y 1506 cm⁻¹ asociadas a la tensión C-C y C-N de las unidades quinoides respectivamente y una banda negativa 1329 cm⁻¹ asignada a la tensión C-N en unidades semiquinoides. Aparecen además dos bandas positivas a 1608 cm⁻¹ y 1487 cm⁻¹ correspondientes a la desaparición de anillos aromáticos. Por último, podemos ver la aparición de una nueva banda positiva a 1673 cm⁻¹ que, al igual que en el caso del poli(2-ABA), podemos asociar a la tensión del grupo C=O en ácidos carboxílicos arílicos con grupo amino o hidroxilo en posiciones *orto* con las que interacciona formando un enlace por puente de hidrógeno intramolecular. Como se indicó anteriormente, dicha interacción reduce la frecuencia de vibración del grupo C=O a valores más bajos [2].

Figura 3-14) Espectros FT-IR del polímero creado sobre el electrodo de platino por oxidación electroquímica de 3-ABA a los potenciales muestra indicados. Potencial de referencia 0.2V. Luz p-polarizada. 1000 interferogramas. HClO_4 0.1 M en H_2O

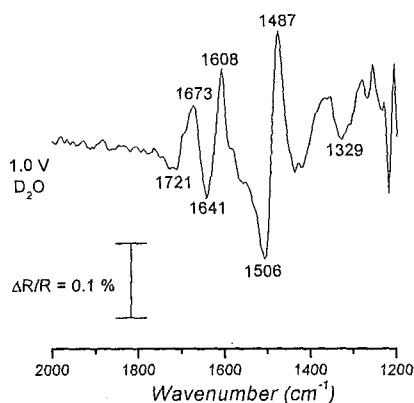
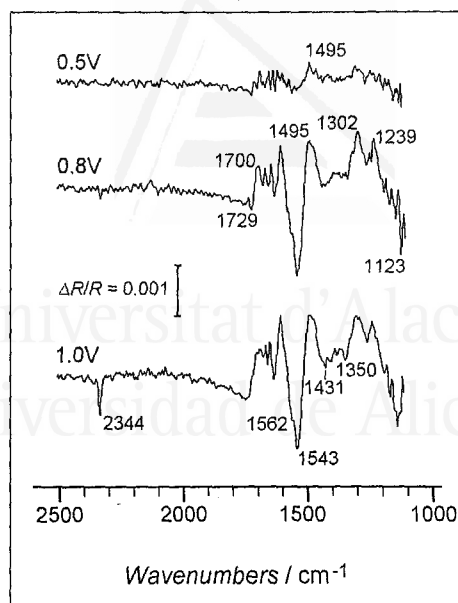
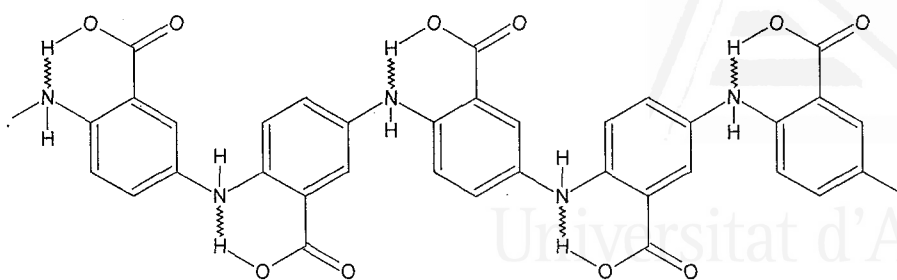


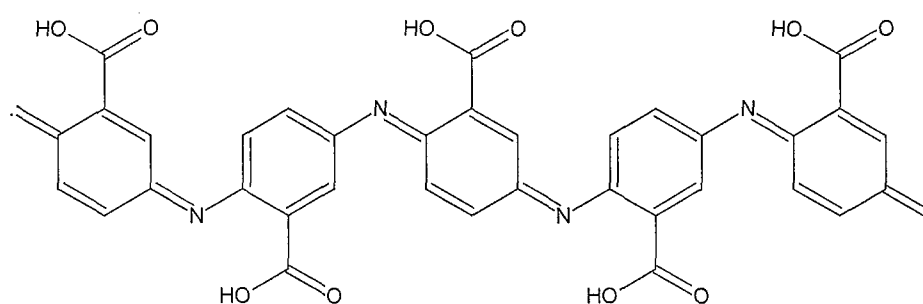
Figura 3-15) Espectro FT-IR del polímero creado sobre el electrodo de platino por oxidación electroquímica de 3-ABA. Potencial muestra = 1V. Potencial de referencia 0.2V. Luz p-polarizada. 1000 interferogramas. HClO_4 0.1 M en D_2O

Se observa además a 1V una banda negativa a 2344 cm^{-1} asociada a la formación de CO_2 como consecuencia de la degradación del polímero

Podemos decir que la estructura del polímero es también del tipo polianilina y muy similar a la propuesta para el 2-ABA, puesto que la posición *orto* con respecto al grupo carboxílico en una unidad monomérica dada (que está ocupada por el grupo amino) estaría en posición *meta* con respecto al grupo carboxílico de la unidad vecina si el crecimiento de la cadena se produjera, mayoritariamente, por acoplamiento 1-4 (cabeza-cola).



Esquema 3.3. Forma reducida propuesta para el poli(3-ABA) donde se aprecian las interacciones entre los grupos carboxilo y amino.



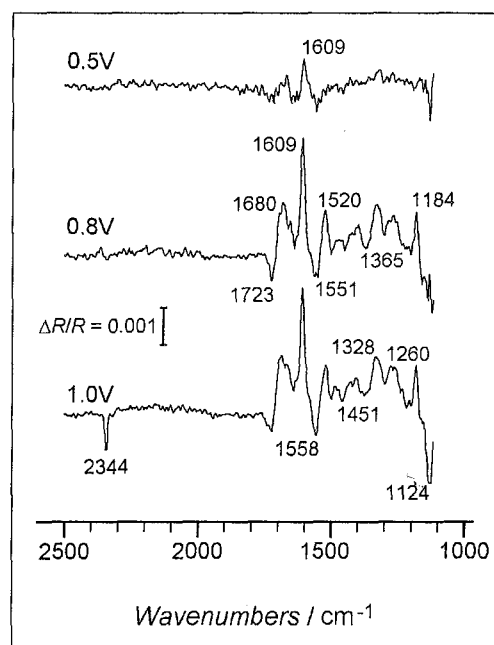
Esquema 3.4. Estructura oxidada del poli(3-ABA) que daría lugar a la formación de un anillo quinoido con la aparición de un grupo imino, liberándose de nuevo el grupo ácido.

3-4-C- Caracterización FT-IR del Poli(4-ABA)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier in-situ ha sido también utilizada para analizar la estructura del polímero obtenido por oxidación electroquímica del 4-ABA. La figura 3.16 muestra los espectros obtenidos para un electrodo de platino modificado con un polímero obtenido tras 25 barridos hasta 1.25V en disolución HClO_4 0.1 M + 4-ABA 0.01 M. El voltograma del polímero corresponde al de la figura 3.10. Tras obtener el voltograma se procedió de la misma forma que con los otros isómeros del ácido aminobenzoico. Se presionó el electrodo contra a la ventana de CaF_2 , se registró el espectro de referencia 0.2V y muestra (0.5V y 1.0V) alternadamente (10 x 100 interferogramas). A 0.5V no se observan bandas claras. Sin embargo, se puede observar que al potencial de 1.0V aparecen dos bandas negativas a 1551 cm^{-1} y 1723 cm^{-1} . Además aparecen las bandas positivas a 1609 cm^{-1} , 1520 cm^{-1} . Así, la banda negativa a 1551 cm^{-1} puede asociarse a la vibración de tensión de enlaces $\text{C}=\text{N}$ en

unidades quinoides. La banda a 1723 cm^{-1} puede asociarse a la tensión C=O del grupo carboxílico que aparece a potenciales más positivos. La banda positiva a 1520 cm^{-1} puede asignarse claramente a la vibración de tensión C-C de los anillos aromáticos que desaparecen durante la oxidación. Sin embargo, la elevada intensidad de la banda a 1609 cm^{-1} sugiere que ésta podría tener alguna contribución de la vibración de deformación N-H en aminas primarias, lo que implicaría necesariamente la presencia de cantidades significativas de grupos amino libres en la estructura química de la película polimérica. Esto sugeriría que el poli(4-ABA) estaría formado principalmente por cadenas oligoméricas cortas (probablemente no mayores que trímeros o tetrámeros) cada una de las cuales presenta un grupo amino terminal.

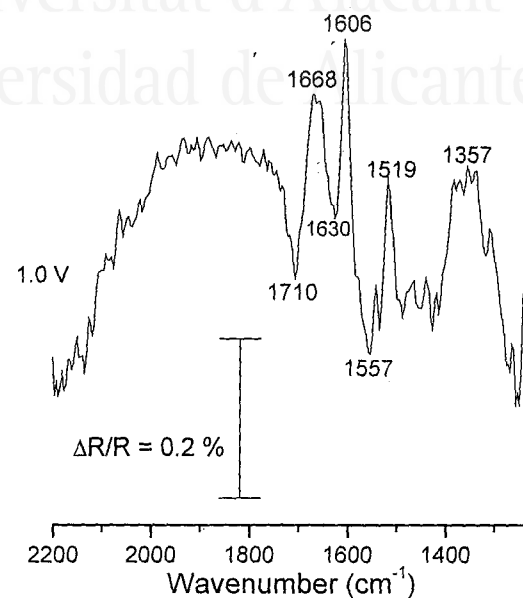
Figura 3.16) Espectros FT-IR del polímero creado sobre el electrodo de platino por oxidación electroquímica de 4-ABA 0.01 M en HClO_4 0.1 M a los potenciales muestra indicados. Potencial de referencia 0.2 V . Luz p-polarizada 1000 interferogramas. HClO_4 0.1 M en H_2O



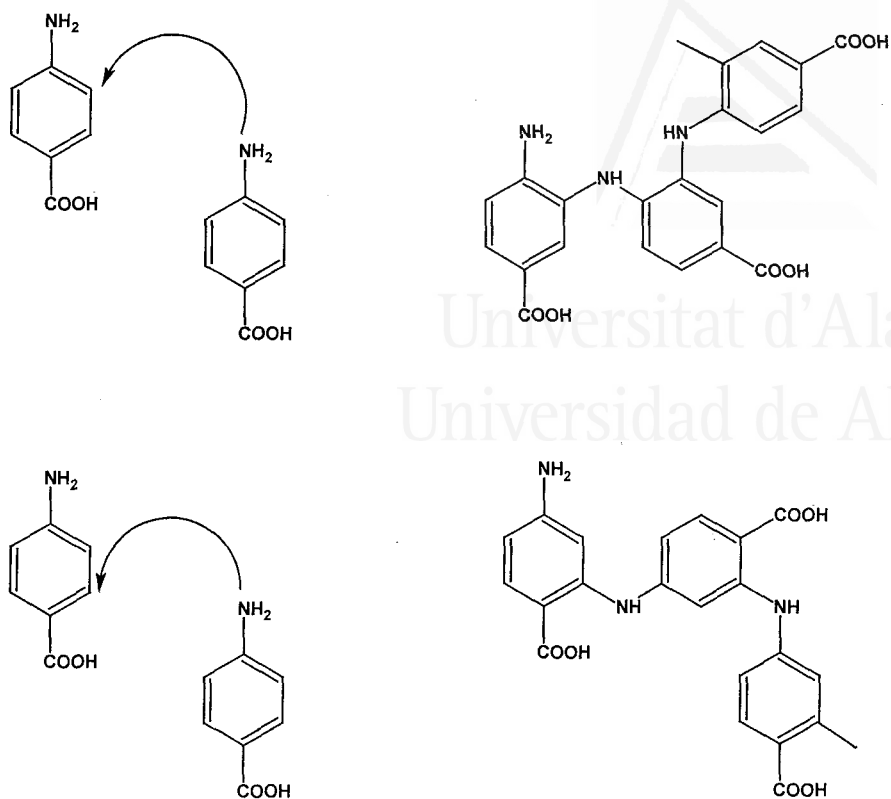
Con el fin de mejorar la zona próxima a 1640 cm^{-1} se realizaron espectros utilizando agua deuterada. Así, la figura 3.17 muestra también el espectro obtenido al potencial muestra de 1.0 V (100 interferogramas) referido al obtenido al potencial de 0.2 V (100 interferogramas) en D_2O . En este espectro podemos ver una banda negativa a 1710 cm^{-1} asociada al grupo carbonilo del ácido carboxílico (estado oxidado del polímero), la banda negativa a 1557 cm^{-1} asociada a la tensión C-N de las unidades quinoides. Además, aparecen dos bandas positivas a 1606 cm^{-1} y 1519 cm^{-1} correspondiente a la desaparición del anillo aromático. En este espectro se observa una banda negativa a 1630 cm^{-1} que podría asignarse a la vibración de tensión C=C del anillo en estructuras quinoides y una banda positiva a 1668 cm^{-1} a la tensión del grupo

C=O (estado reducido del polímero). Como ya se indicó anteriormente el desplazamiento de la frecuencia de este banda (1668 cm^{-1}) de aproximadamente 40 cm^{-1} tras la oxidación (1710 cm^{-1}) puede deberse a la existencia de interacciones entre el grupo carboxílico y el grupo amino en el estado reducido del polímero.

Figura 3.17) Espectro FT-IR del polímero creado sobre el electrodo de platino por oxidación electroquímica de 4-ABA 0.01 M en HClO_4 0.1 M . Potencial de referencia 0.2 V . Potencial muestra = 1 V . Luz p-polarizada 100 interferogramas. HClO_4 0.1 M en $\text{D}_2\text{ O}$

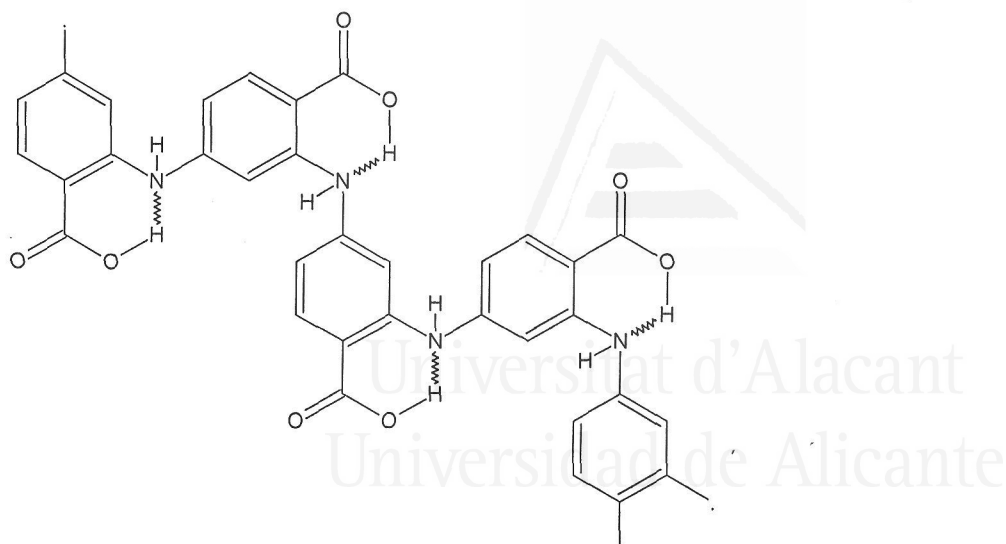


En este caso tenemos que el crecimiento del polímero podría darse a través de dos posibles posiciones con respecto al grupo amino, *orto* o *meta* puesto que la posición *para* que es la más estable está impedida por el grupo carboxílico (Esquema 3.5). Sin embargo, la posición *orto* no daría lugar a un polímero que pudiera sufrir la formación de un enlace intramolecular entre los grupos amino y carboxílico; aspecto que no explicaría el desplazamiento de la banda asociada al grupo carboxílico.



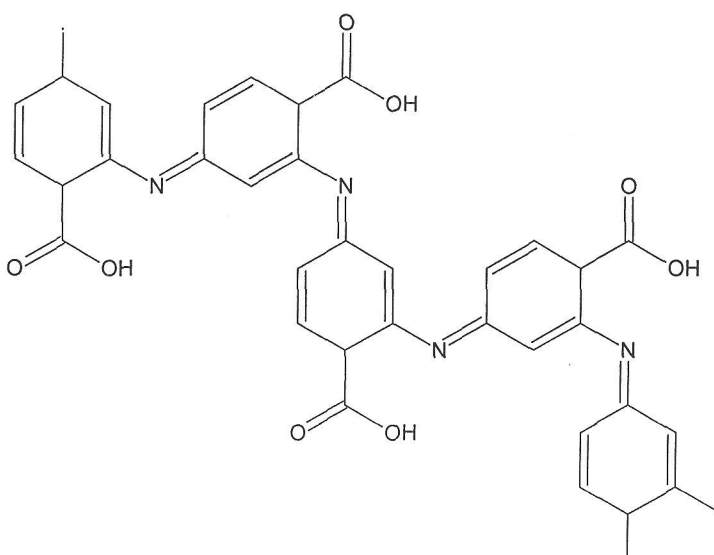
Esquema 3.5. Posibles ataques y crecimiento del polímero a partir de ácido 4-aminobenzoico

Por tanto, podríamos considerar que la estructura del polímero corresponde a una estructura como la mostrada en el esquema 3.6 en los que la sustitución en relación al grupo amino se da en la posición *meta*. La forma reducida del polímero podría contener un grupo amino enlazado a través del grupo -OH del ácido carboxílico mediante la formación de un enlace intramolecular de hidrógeno.



Esquema 3.6 Estructura reducida del poli(4-ABA) donde se aprecian las interacciones entre los grupos carboxilo y amino.

En el esquema 3.7 se observa la forma oxidada (mayoritaria a altos potenciales) caracterizada por la formación de anillos quinoides y la aparición de grupos imino. De esta forma se liberaría de nuevo al grupo ácido, como sugieren los resultados FTIR.



Esquema 3.7 Estructura oxidada del poli(4-ABA) que daría lugar a la formación de anillos quinoides con la liberación del grupo ácido

3-5 Caracterización de los polímeros mediante microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido ha sido la técnica utilizada para analizar la morfología de los polímeros obtenidos electroquímicamente. La figura 3.18 muestra las micrografías de las superficies de las películas poliméricas obtenidas en ácido perclórico 0.1M y el correspondiente ácido aminobenzoico en concentración 0.01M. El potencial de síntesis se fue barriendo hasta valores anteriores a los picos máximos respectivos (1.20 ó 1.25V) durante 25 ciclos. Como se puede apreciar en las tres fotografías que muestran la región de la interfase de polimerización Pt-libre/Pt-recubierto, los tres polímeros sintetizados recubren de manera muy uniforme el sustrato metálico. Sin embargo, las capas poliméricas no alcanzan un espesor muy grande. Este pequeño espesor debe ser responsable de la alta permeabilidad mostrada por todos los polímeros a especies como protones y aniones que se observaba en las experiencias voltamétricas de la sección 3.3.

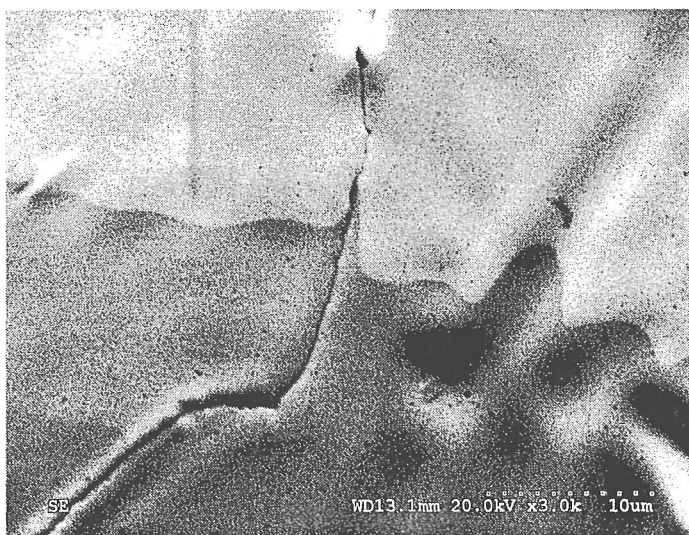


Figura 3.18-a), Micrografía electrónica de barrido de la superficie del electrodo de platino recubierto por la película polimérica generada por oxidación electroquímica del 2-ABA 0.01M durante 25 ciclos hasta el potencial límite de 1.20 V (3000 aumentos). La parte superior de la fotografía muestra el platino limpio y la inferior el Poli(2-ABA)

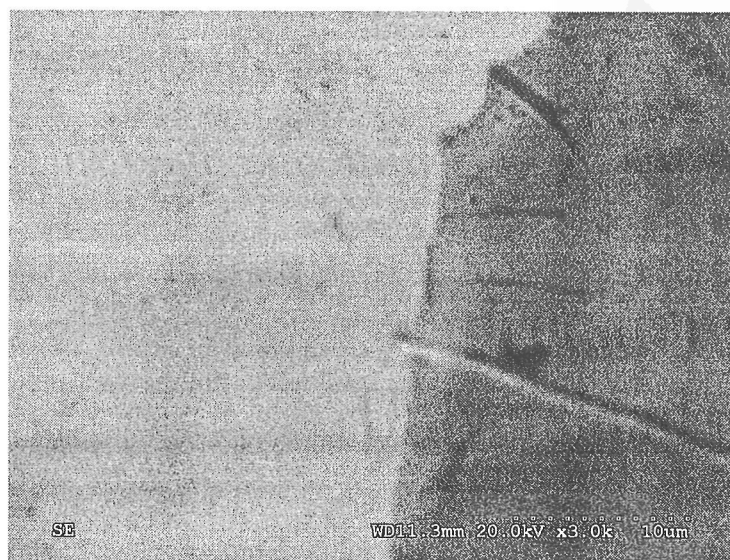


Figura 3.18-b), Micrografía electrónica de barrido de la superficie del electrodo de platino recubierto por la película polimérica generada por oxidación electroquímica del 3-ABA 0.01M durante 25 ciclos hasta el potencial límite de 1.25 V (3000 aumentos). La parte izquierda de la fotografía muestra el platino limpio y la derecha el Poli(3-ABA)



Figura 3.18-c), Micrografía electrónica de barrido de la superficie del electrodo de platino recubierto por la película polimérica generada por oxidación electroquímica del 4-ABA 0.01M durante 25 ciclos hasta el potencial límite de 1.25 V (3000 aumentos). La parte izquierda de la fotografía muestra el platino limpio y la derecha el Poli(4-ABA)

3-6 Estudio del efecto del anión del electrolito soporte

El método experimental empleado para realizar el estudio del efecto del anión del electrolito soporte en la polimerización electroquímica de los ácidos aminobenzoicos ha sido el mismo que el utilizado hasta ahora para el ácido perclórico. Sin embargo, en las experiencias realizadas en esta parte, se ha seleccionado como potencial anódico límite sólo el anterior al máximo del pico anódico correspondiente a la oxidación del respectivo monómero. De este modo se obtiene un polímero en las mejores condiciones posibles de electroactividad.

3-6-A- Electrolito ácido sulfúrico

- ***Oxidación del ácido 2-aminobenzoico***

La figura 3.19 muestra la respuesta voltamétrica de un electrodo de platino al someterlo a una variación de potencial entre 0.06V y 1.20V en una disolución de 2-ABA 0.01 M en H₂SO₄ 0.5 M. Si comparamos estos voltagramas de creación de las películas poliméricas con el voltagrama obtenido en la figura 3.3 en medio HClO₄, podemos observar que el comportamiento es muy parecido. Se puede deducir, por tanto, que el anión del electrolito parece ejercer un efecto mínimo sobre el mecanismo de oxidación de 2-ABA. Adicionalmente, en la figura 3.20 se presenta la caracterización voltamétrica del electrodo modificado por el poli(2-ABA) que había sido obtenido en la figura 3.18. En línea con los resultados obtenidos durante la electropolimerización, las características voltamétricas de este polímero son básicamente idénticas en medio sulfúrico y perclórico (figura 3.4). Podemos observar que el voltagrama del polímero parece presentar al menos dos procesos redox, siendo más claro el centrado en 0.48/0.40 V. La región de potencial entre 0.06V y 0.35V corresponde a los estados de adsorción de hidrogeno y aniones sobre el platino, lo cual indica cierta permeabilidad del polímero al electrolito debida, probablemente, a que el espesor es muy pequeño. Como única diferencia reseñable con el voltagrama obtenido en medio perclórico, es una menor cantidad de material depositado cuando se emplea ácido sulfúrico como

electrolito. Probablemente, este comportamiento sea debido a la mayor solubilidad de los productos oligoméricos en H_2SO_4 , al igual que ocurre con otros derivados de polianilina [3-6]. Aunque no puede descartarse, de momento, el efecto que ocasiona la adsorción competitiva de HSO_4^- frente al depósito de material polimérico (cabe recordar que el anión ClO_4^- no se adsorbe específicamente). Esta hipótesis podrá ser contrastada mediante el empleo de otro anión (Cl^-) cuya capacidad de adsorción es incluso mayor que la del HSO_4^- sobre los electrodos de platino.

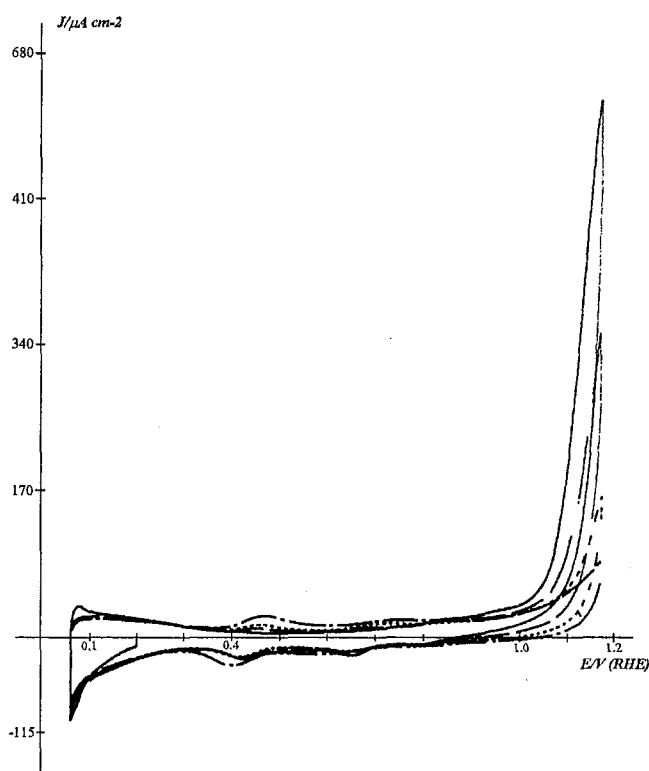


Figura 3.19) Voltograma de oxidación electroquímica de 2-ABA 0.01 M en H_2SO_4 0.5 M sobre un electrodo de platino 25 ciclos hasta un potencial de 1.20 V.
Barridos : 1º (—) 2º (---), 5º (.....), 25 (—•—).
 $v = 50 \text{ mV/s}$

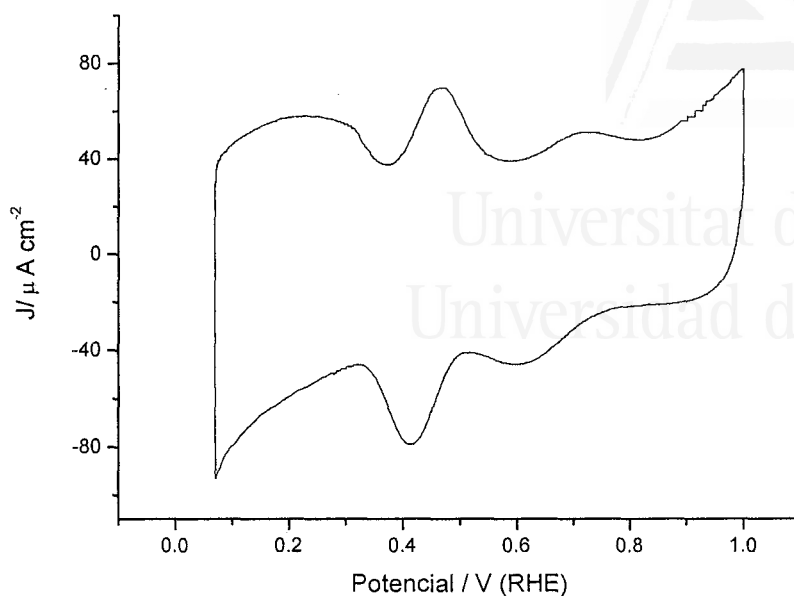


Figura 3.20) Voltagrama del electrodo de platino modificado por la película polimérica creada por la oxidación electroquímica de 2-ABA 0.01 M en H_2SO_4 0.5 M tras 25 barridos hasta 1.20V. $v = 50$ mV/s

- **Oxidación del ácido 3-aminobenzoico**

En la figura 3.21 se presentan los voltagramas obtenidos durante la creación de la película de poli(3-ABA) al aplicar el potencial límite de 1.25V. Se puede observar que el perfil voltamétrico es muy parecido al registrado en ácido perclórico (figura 3.6). Con el fin de comprobar el comportamiento electroquímico del polímero, se extrajo al electrodo de la célula voltamétrica, se lavó con agua ultrapura y se introdujo en otra célula que sólo contenía el electrolito soporte H_2SO_4 0.5 M, obteniéndose el voltagrama de la figura 3.22. Este voltagrama muestra los estados de adsorción-desorción de hidrógeno y aniones entre 0.06V y 0.45V parcialmente bloqueados. Además, se observa un pequeño pico reversible aproximadamente a 0.57V. Si comparamos con el voltagrama del polímero creado en $HClO_4$ 0.1 M (figura 3.7) podemos ver que, también en este caso, la cantidad de polímero creado en medio sulfúrico es menor, lo que parece apoyar los resultados discutidos anteriormente para el poli(2-ABA).

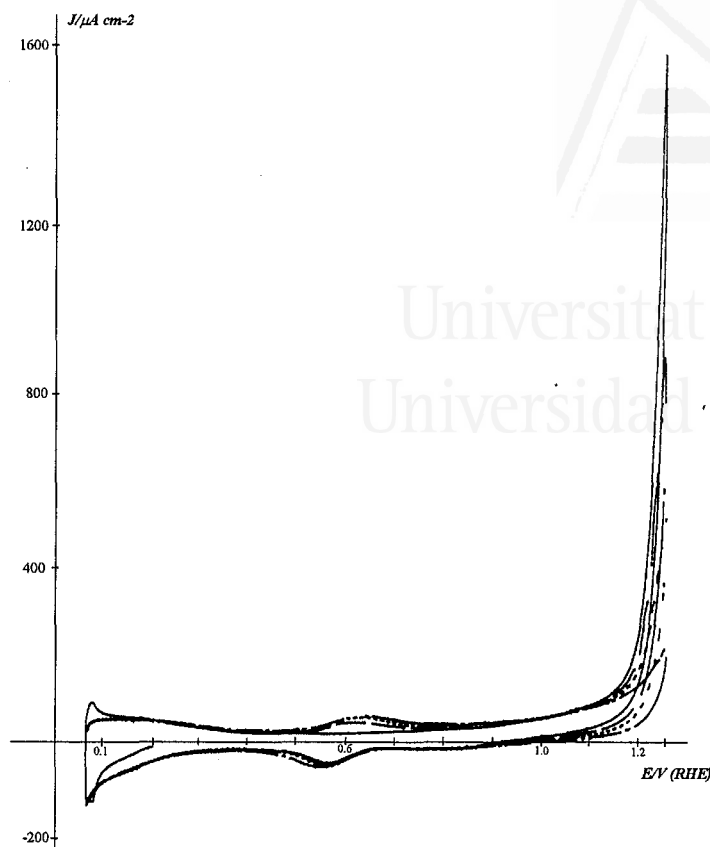


Figura 3.21) Voltagrama de oxidación electroquímica de 3-ABA 0.01 M en H_2SO_4 0.5 M sobre un electrodo de platino 25 ciclos hasta un potencial de 1.25V.
Barridos : 1º (—) 2º (---), 5ª (.....), 25 (-●-). $v = 50$ mV/s

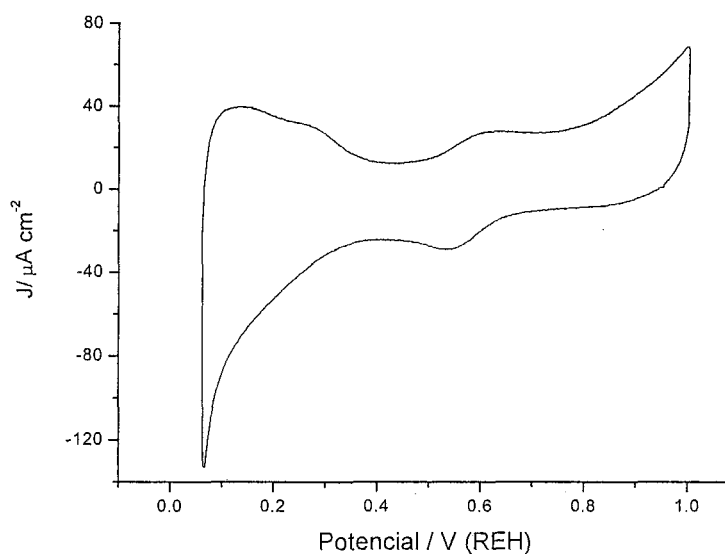


Figura 3.22) Voltagrama del electrodo de platino modificado por la película polimérica creada por la oxidación electroquímica de 3-ABA 0.01 M en H_2SO_4 0.5 M tras 25 barridos hasta 1.25V. $v = 50$ mV/s

- **Oxidación del ácido 4-aminobenzoico**

La figura 3.23, muestra la respuesta voltamétrica registrada durante la oxidación del ácido 4-aminobenzoico 0.01 M en ácido sulfúrico 0.5 M hasta el potencial límite de 1.25V. Trabajando de la manera habitual, tras la electropolimerización se extrajo el electrodo de la célula voltamétrica, se lavó con agua ultrapura y se introdujo en otra célula que sólo contenía el electrolito soporte H_2SO_4 0.5 M, obteniéndose el voltagrama de la figura 3.24. Al igual que ocurría para los dos isómeros anteriores, en este caso también se obtiene un voltagrama similar al registrado en $HClO_4$ 0.1 M (figura 3.9) pero, sorprendentemente, la cantidad de polímero electroactivo que es posible aislar sobre el electrodo parece un poco mayor que la obtenida en medio perclórico, como puede apreciarse si se comparan las figuras 3.23 y 3.10).

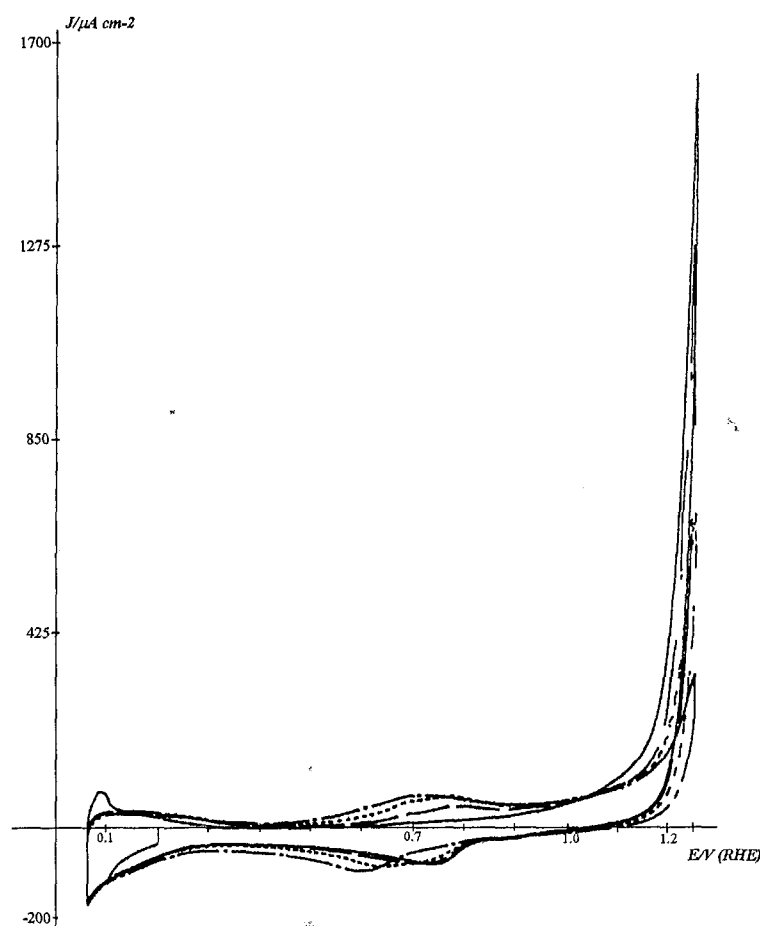
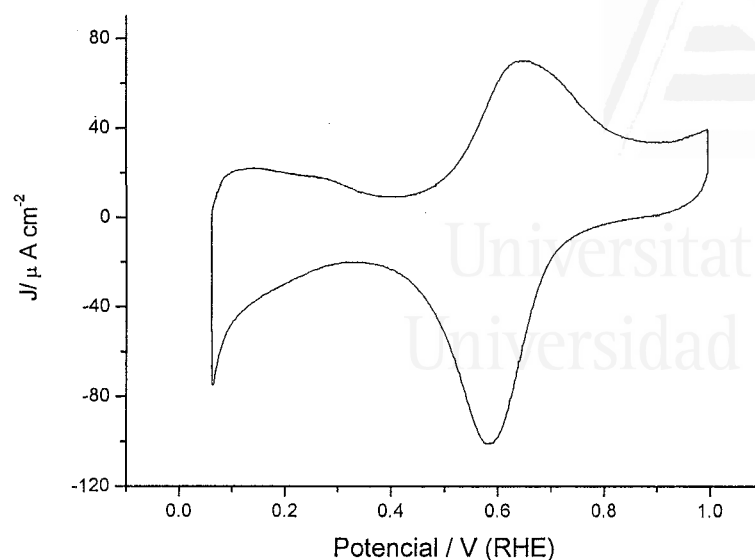


Figura 3.23) Voltagrama de oxidación electroquímica de 4-ABA 0.01 M en H_2SO_4 0.5 M sobre un electrodo de platino 25 ciclos hasta un potencial de 1.25V.
Barridos : 1° (—) 2° (---), 5° (.....), 25 (-●-). $v = 50$ mV/s



Figuras 3.24) Voltagrama del electrodo de platino modificado por la película polimérica creada por la oxidación electroquímica de 4-ABA 0.01 M en H_2SO_4 0.5 M tras 25 barridos. $v = 50$ mV/s

3-6-B- Electrolito ácido clorhídrico

- *Comportamiento del Poli(2-ABA)*

La figura 3.25, muestra la respuesta voltamétrica de un electrodo de platino modificado por la película polimérica obtenida tras realizar 25 barridos de potencial en una disolución de ácido 2-aminobenzoico 0.01 M y ácido clorhídrico 0.1 M, ciclando hasta el potencial límite de 1.25V. Los dos procesos redox que aparecen en esta figura son paralelos a los obtenidos en los otros medios pero, a diferencia de lo que se observaba cuando el poli(2-ABA) se había sintetizado en medio perclórico o sulfúrico, aquí el segundo proceso redox (observado a 0.7V/0.6 V) parece mucho más relevante. Adicionalmente, la cantidad total de material depositado sobre el electrodo de platino (deducida a partir de la carga voltamétrica redox del polímero sintetizado) (Tabla 3.3) es comparable a la obtenida en medio sulfúrico y menor a la obtenida en medio perclórico.

A partir de estos datos se puede deducir que, más que un efecto de la adsorción específica de los distintos aniones sobre la superficie de platino, las diferencias en la cantidad de poli(2-ABA) que se obtiene en los distintos medios electrolíticos pueden deberse al efecto causado por la diferente solubilidad de los oligómeros en ellos.

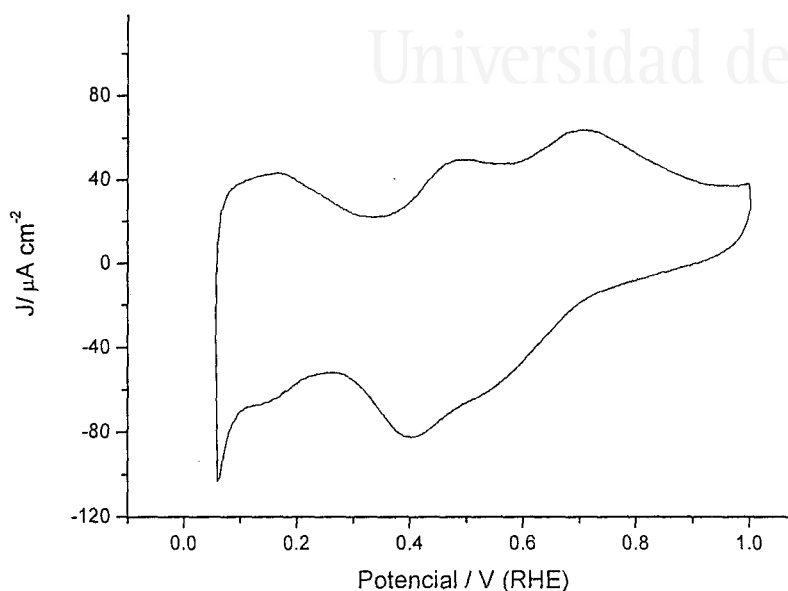


Figura 3.25) Voltagrama del electrodo de platino modificado por la película polimérica creada por la oxidación electroquímica de 2-ABA 0.01 M en HCl 0.1 M ciclado hasta el potencial 1.20V.
 $v=50 \text{ mV/s}$

Tabla 3.3) Cargas voltamétricas sin la corrección de la carga de la doble capa correspondiente a los tres polímeros de los ácidos aminobenzoicos 0.01M obtenidos en diferentes medios ácidos

	$Q_{\text{Poli}(2\text{-ABA})} / \mu\text{C}$	$Q_{\text{Poli}(3\text{-ABA})} / \mu\text{C}$	$Q_{\text{Poli}(4\text{-ABA})} / \mu\text{C}$
HClO_4	163	96	132
H_2SO_4	150	91	112
HCl	148	88	102

- **Comportamiento del Poli(3-ABA)**

La figura 3.26 muestra la respuesta obtenida para un electrodo de platino modificado por el polímero creado tras 25 ciclos de generación en una disolución de ácido 3-aminobenzoico 0.01 M y ácido clorhídrico 0.1 M barriendo hasta 1.25V. En este caso aparece un único sistema redox entre 0.45V y 0.75V que puede relacionarse claramente con los obtenidos tanto en medio perclórico como en sulfúrico. El efecto del medio (Tabla 3.3) es, en este caso, menor y no se aísla mayor cantidad de material sobre la superficie del electrodo que en los electrolitos anteriores.

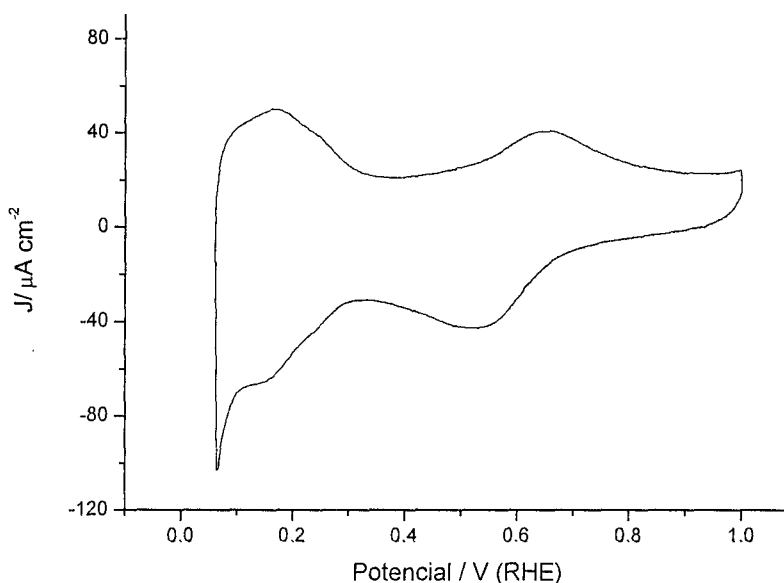


Figura 3.26) Voltagrama del electrodo de platino modificado por la película polimérica creada por la oxidación electroquímica de 3-ABA 0.01 M en HCl 0.1 M ciclando hasta el potencial 1.25V.
 $\nu=50$ mV/s

- **Comportamiento del Poli(4-ABA)**

Tras la síntesis voltamétrica mediante el procedimiento habitual, se introdujo el electrodo modificado por el poli(4-ABA) en el electrolito soporte (ácido clorhídrico 0.1 M) y el potencial se cicló entre los valores 0.06V y 1.0V para comprobar la respuesta voltamétrica del polímero, que se muestra en la figura 3.27. Podemos observar que el par redox que aparece entre los potenciales 0.54V y 0.60V es muy similar al

obtenido tras la oxidación de 4-ABA en HClO_4 0.1 M o en H_2SO_4 0.5 M sobre un electrodo de platino en las mismas condiciones. En definitiva, tampoco para el poli(4-ABA) parece observarse un efecto claro del electrolito soporte en las características voltamétricas del material o en la cantidad obtenida (Tabla 3.3). Observándose un comportamiento similar al poli(2-ABA).

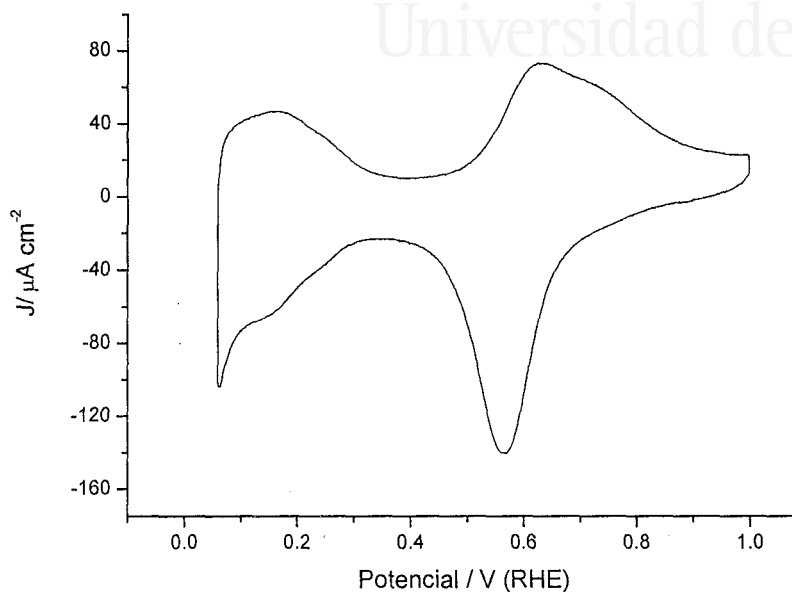


Figura 3.27) Voltagrama del electrodo de platino modificado por la película polimérica creada por la oxidación electroquímica de 4-ABA 0.01 M en HCl 0.1 M ciclando hasta un potencial de 1.25 V. $\nu=50$ mV/s

3-7 Comportamiento de los polímeros en medios de distinto pH

Como se mencionó anteriormente, los polímeros conductores transportan la electricidad en estado dopado. El dopante externo generalmente se hace coincidir con el anión del ácido utilizado en la polimerización y es bien conocido que la electroactividad del polímero disminuye considerablemente con el aumento de pH. Esto limita notablemente el uso de la polianilina en campos como, por ejemplo, la bioelectroquímica. Los polímeros conductores han generado interés en biosensores, por ser capaces de inmovilizar enzimas, además de ser usados para aumentar la velocidad, sensibilidad y versatilidad de dichos biosensores. En el caso de la polianilina, su limitación fundamental se debe a que el polímero deja de ser electroactivo y conductor de la corriente eléctrica a valores de pH por encima de 3. En los polímeros que estamos estudiando, los grupos aniónicos sustituyentes pueden aumentar el intervalo de electroactividad por efecto de autodopado (la carga negativa necesaria para conseguir la oxidación y garantizar la electroneutralidad de la película puede ser suministrada por el grupo carboxílico unido al propio anillo de anilina). Por lo tanto, analizaremos la respuesta electroquímica de estos polímeros en función del pH del electrolito.

3-7-A- El efecto del pH sobre Poli(2-ABA)

Se sintetizó un poli(2-ABA) tras 25 barridos hasta 1.20V en una disolución de HClO_4 0.1 M y 2-ABA 0.01 M sobre un electrodo de platino y se comprobó su respuesta voltamétrica en disoluciones que contenían ácido perclórico/perclorato sódico de distintos valores de pH. El comportamiento del polímero se muestra en la figura 3.28, donde se observa que la corriente de los dos procesos redox típicos del poli(2-ABA) disminuye al aumentar el pH. Se ha podido comprobar que esta disminución es debida a la disolución parcial de la película por efecto de la presencia del grupo (-COOH), que aumenta las interacciones electrostáticas con el disolvente a medida que el pH se hace más alcalino (el pK_a del carboxílico es aproximadamente 2 y, por tanto, se encuentra mayoritariamente como anión carboxilato a $\text{pH} > 3$). Este fenómeno de disolución es tanto más importante cuanto mayor es el pH del medio electrolítico (Tabla 3.3). A pesar de esto, lo verdaderamente interesante del experimento

realizado es que permite observar cómo a pesar de la disolución progresiva del material, las características voltamétricas de la película de poli(2-ABA) se mantienen invariables hasta $\text{pH} = 5$. Es decir, el poli(2-ABA) continúa siendo electroactivo a valores de pH mayores de 3 (donde la polianilina sin modificar básicamente no presenta electroactividad alguna).

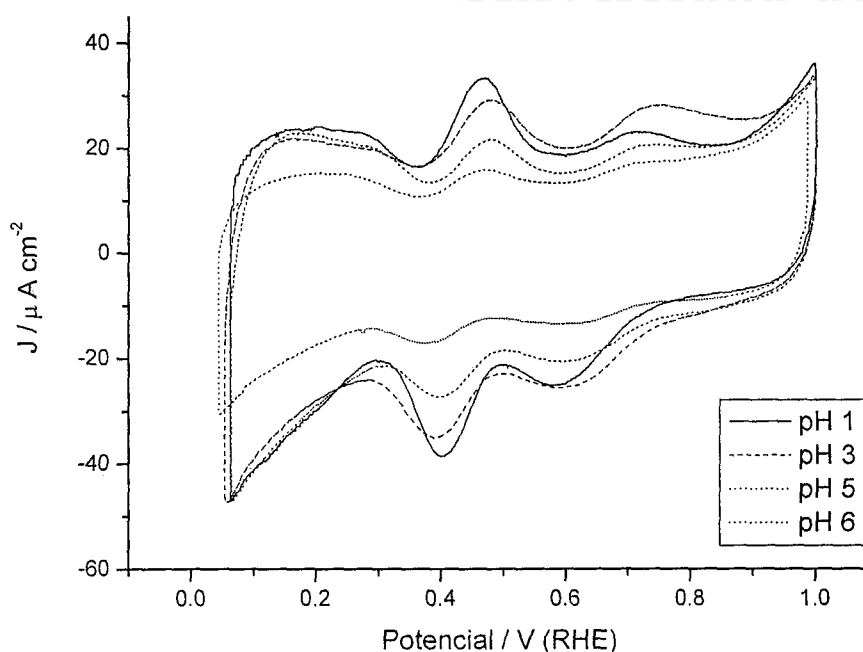


Figura 3.28) Respuesta voltamétrica del Poli(2-ABA) en medio perclorato 0.1M a distintos pHs comprendidos entre 1 y 6

Tabla 3.4) Valores de las cargas voltamétricas para la oxidación de los tres polímeros obtenidos "Poli(2-ABA), Poli(3-ABA) y Poli(4-ABA)" calculado desde 0.3V hasta 0.9 V en disoluciones de perclorato a diferentes pHs de HClO_4

	Poli(2-ABA)	Poli(3-ABA)	Poli(4-ABA)
	$Q_{\text{oxidación}}/\mu\text{C}$	$Q_{\text{oxidación}}/\mu\text{C}$	$Q_{\text{oxidación}}/\mu\text{C}$
$\text{pH} = 1$	142	121	127
$\text{pH} = 3$	108	91	95
$\text{PH} = 5$	92	77	83
$\text{pH} = 6$	60	48	51

3-7-B- El efecto del pH sobre Poli(3-ABA)

Discutiremos ahora si el efecto del pH sobre poli(3-ABA) es el mismo que sobre poli(2-ABA). En la figura 3.29 se muestra la dependencia de la respuesta electroquímica de poli(3-ABA) con la acidez del electrolito. Puede verse que ambos picos sufren una disminución en la densidad de corriente con el aumento del pH, igual que sucede con poli(2-ABA). Como se indicó anteriormente, este comportamiento se debe a la disolución del material polimérico que es más importante a medida que hacemos el pH más alcalino. También en este caso se puede observar que las características voltamétricas del polímero se mantienen en todo el rango de pH hasta la disolución completa del material, que ocurre a partir de $\text{pH} = 5$.

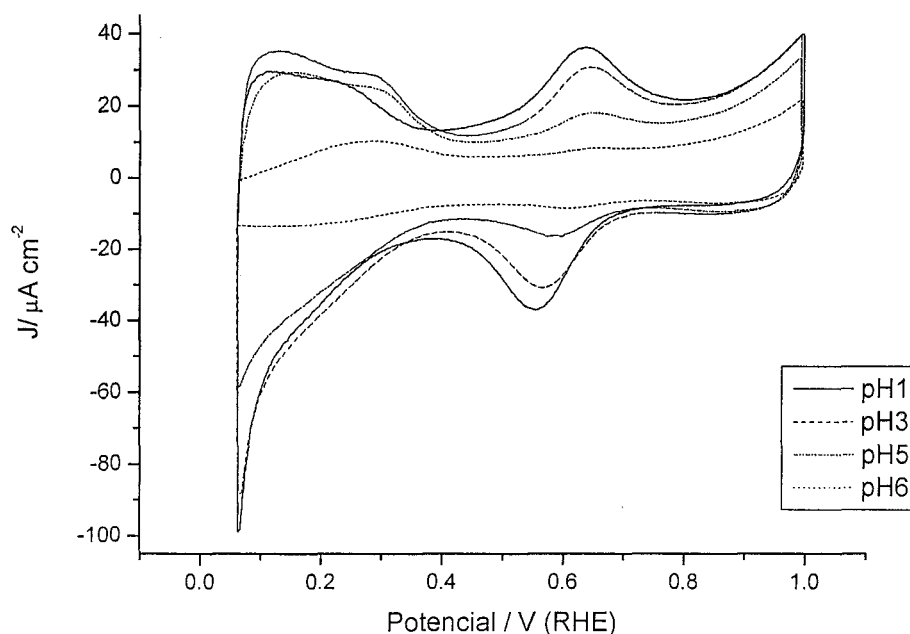


Figura 3.29) Respuesta voltamétrica del Poli(3-ABA) en medio perclorato 0.1M a distintos pHs comprendidos entre 1 y 6

3-7-C- El efecto del pH sobre Poli(4-ABA)

Para terminar con el estudio del comportamiento de los polímeros en disoluciones de distinto pH, se muestra en la figura 3.30 la respuesta del poli(4-ABA) sintetizado de la misma forma que en la figura 3.9 en medio perclorato y a valores de pH comprendidos entre 1 y 6. Paralelamente a lo observado con el poli(2-ABA) y el poli(3-ABA), puede observarse aquí también una disminución de la intensidad relacionada con los procesos al aumentar el pH. Adicionalmente, los picos redox anódicos parecen desplazarse ligeramente hacia potenciales más positivos, mientras que los catódicos lo hacen en sentido contrario al disminuir la concentración de protones. Este comportamiento puede deberse a la existencia de una mayor irreversibilidad en el proceso de dopado a valores de pH elevados lo que, a su vez, podría deberse a una disminución progresiva en la conductividad eléctrica del polímero cuando el pH del medio se hace menos ácido.

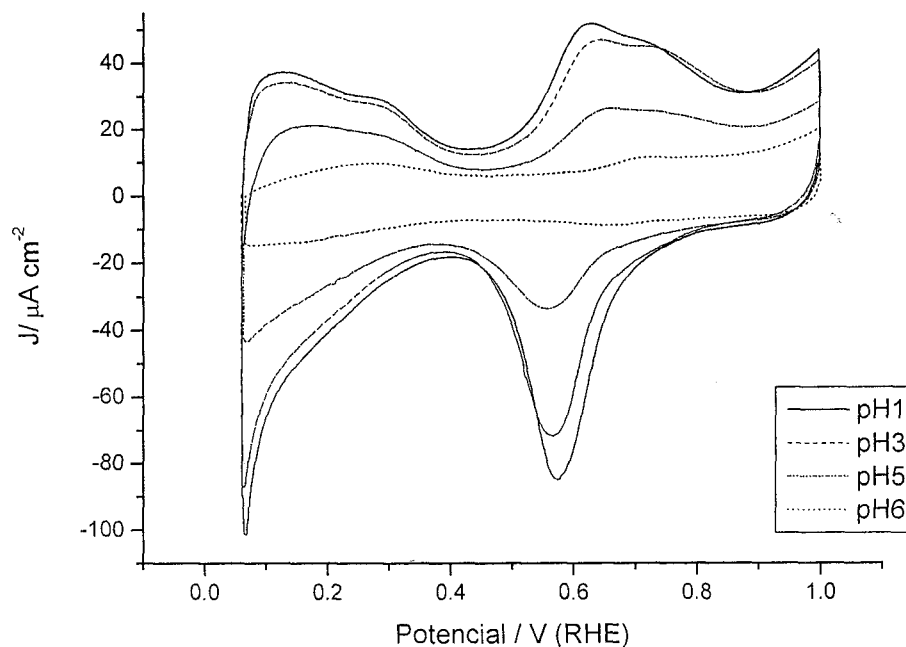


Figura 3.30) Respuesta voltamétrica del Poli(4-ABA) en medio perclorato 0.1M a distintos pHs comprendidos entre 1 y 6

3-8 Efecto de la concentración de ácido aminobenzoico en la electropolimerización

3-8-A- Influencia de la concentración del 2-ABA

Se inicia el estudio de creación de las películas poliméricas utilizando una disolución de HClO_4 0.1 M y ácido 2-aminobenzoico (2-ABA) de diferentes concentraciones y barriendo hasta un potencial límite de 1.20V durante 25 ciclos. Al aumentar la concentración de monómero desde 0.001 M hasta 0.05 M se observa un mayor solapamiento de los procesos catódicos sin prácticamente modificación de la carga voltamétrica total. La tabla 3.5 muestra los valores de carga total para las voltagramas de la figura 3.31. Al aumentar la concentración de 2-ABA el valor máximo de la densidad de corriente del pico de oxidación del monómero aumenta (voltagramas no mostrados) y también su anchura a la vez que se desplaza hacia valores de potencial menos positivos.

Figura 3.31) Voltagramas estabilizadas en HClO_4 0.1 M del electrodo de platino modificado por la película polimérica creada hasta 1.20V por la oxidación electroquímica de diferentes concentraciones del 2-ABA en HClO_4 0.1 M

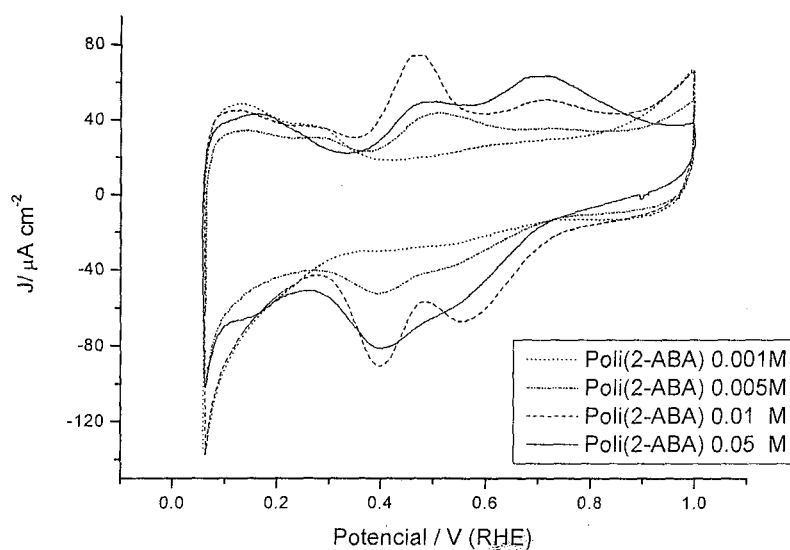


Tabla 3.5) Valores de la densidad de corriente máxima, potencial de pico y cargas voltamétricas para la oxidación del monómero 2-ABA y del polímero obtenido Poli(2-ABA), para diferentes concentraciones en HClO_4 0.1 M

[2-ABA]	E_{pico}/V	$J_{\text{max}} (\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$Q_{\text{oxidación del monómero}}/\mu\text{C}^{(1)}$	$Q_{\text{Poli(2-ABA)}}/\mu\text{C}^{(2)}$
0.001 M	1.32	770	775	91
0.005 M	1.28	1230	1156	119
0.01 M	1.24	1770	1680	163
0.05 M	1.20	2626	2170	177

Cargas calculadas sin la corrección de la capacidad de la doble capa

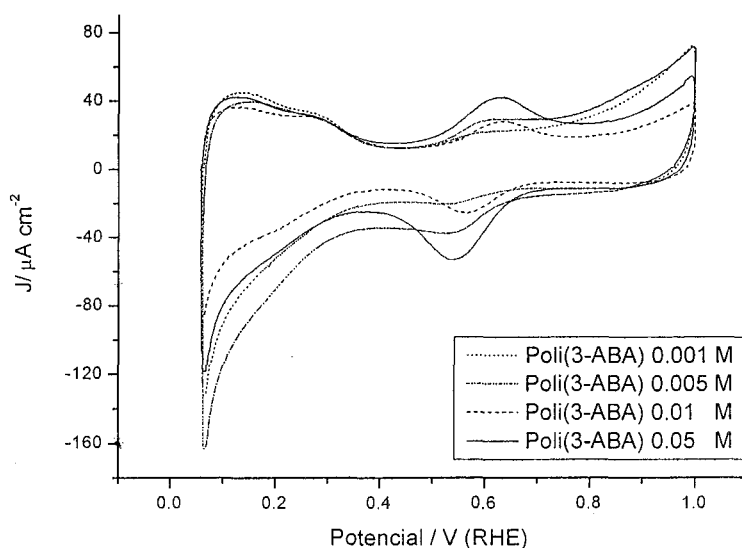
(1) calculada desde 1.0V hasta 1.6 V

(2) calculada desde 0.3 V hasta 0.9 V

3-8-B- Influencia de la concentración del 3-ABA

La figura 3.32 muestra los voltagramas obtenidos para poli(3-ABA) electrogenerado a partir de distinta concentraciones de monómero (0.001, 0.005, 0.01 y 0.05 M) y empleando un potencial límite de 1.25V para todas ellas. Se puede apreciar en estos voltagramas que la carga voltamétrica asociada al proceso redox del poli(3-ABA) sólo crece ligeramente al ir aumentando la concentración de monómero empleada.

Figura 3.32) Voltagramas estabilizadas en HClO_4 0.1 M del electrodo de platino modificado por la película polimérica creada hasta 1.25V por la oxidación electroquímica de diferentes concentraciones 3-ABA en HClO_4 0.1 M



Este resultado indica que el aumento de la concentración de 3-ABA en la disolución de polimerización se traduce en un incremento poco significativo de la cantidad de material depositado (sólo un 60% más de material polimérico electroactivo al aumentar 50 veces la cantidad de monómero). Sin embargo, el pico máximo de la oxidación electroquímica del poli(3-ABA) si se desplaza hacia potenciales menos positivos con el aumento de la concentración del monómero, como se puede apreciar en la tabla 3.6

Tabla 3.6) Valores de la densidad de corriente máxima, potencial de pico y cargas voltamétricas para la oxidación del monómero 2-ABA y del polímero obtenido Poli(3-ABA), para diferentes concentraciones en HClO_4 , 0.1 M

[3-ABA]	E_{pico}/V	$J_{\text{max}} (\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$Q_{\text{oxidación del monómero}}/\mu\text{C}^{(1)}$	$Q_{\text{Poli(3-ABA)}}/\mu\text{C}^{(2)}$
0.001 M	1.32	703	277	60
0.005 M	1.30	1115	749	73
0.01 M	1.28	1538	1230	96
0.05 M	1.20	2390	1375	97

Cargas calculadas sin la corrección de la capacidad de la doble capa

(1) calculada desde 1.0V hasta 1.6 V

(2) calculada desde 0.3 V hasta 0.9 V

3-8-C- Influencia de la concentración del 4-ABA

En general, comparando las respuestas de los polímeros sintetizados a partir de diferentes concentraciones de 4-ABA en HClO_4 0.1 M en condiciones experimentales similares (figura 3.33) podemos observar que los perfiles voltamétricos difieren muy poco entre sí. Sin embargo, la carga de los procesos redox aumenta considerablemente con la concentración de 4-ABA empleada. Este resultado refleja el hecho de que, en este caso, la cantidad de material depositado sobre el electrodo sí aumenta su espesor de manera significativa con la concentración de monómero presente en el medio electrolítico. También se puede observar que el potencial al que aparece el par redox principal se desplaza ligeramente hacia valores menos positivos con el aumento de la concentración de monómero en la disolución de polimerización. Todos estos datos aparecen resumidos en la tabla 3.7.

Figura 3.33) Voltagramas estabilizadas en HClO_4 0.1 M del electrodo de platino modificado por la película polimérica creada hasta 1.25V por la oxidación electroquímica de diferentes concentraciones de 4-ABA en HClO_4 0.1 M

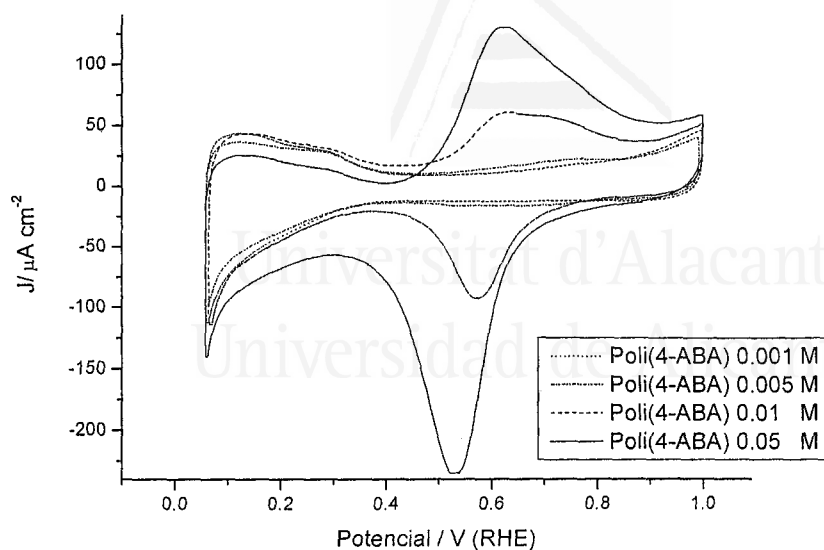


Tabla 3.7) Valores de la densidad de corriente máxima, potencial de pico y cargas voltamétricas para la oxidación del monómero 2-ABA y del polímero obtenido Poli(3-ABA), para diferentes concentraciones en HClO_4 0.1 M

[4-ABA]	E_{pico}/V	$J_{\text{max}} (\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$Q_{\text{oxidación del monómero}} / \mu\text{C}^{(1)}$	$Q_{\text{Poli(4-ABA)}} / \mu\text{C}^{(2)}$
0.001 M	1.39	750	504	62
0.005 M	1.31	1222	964	78
0.01 M	1.29	1768	1540	132
0.05 M	1.27	2611	2074	156

Cargas calculadas sin la corrección de la capacidad de la doble capa

(1) calculada desde 1.0V hasta 1.6 V

(2) calculada desde 0.3 V hasta 0.9 V

3-9 Copolimerización de los ácidos aminobenzoicos con anilina

Se entiende por copolimerización la polimerización realizada empleando dos o más monómeros diferentes. Entre los ejemplos clásicos de copolímeros naturales pueden destacarse las proteínas, que están formadas por la adición de hasta 20 monómeros distintos (los aminoácidos). La copolimerización de diferentes monómeros puede llegar a producir polímeros con propiedades diversas que, en ocasiones, nada tienen que ver con las mostradas por los homopolímeros respectivos. En nuestro caso vamos a estudiar la copolimerización de los isómeros del ácido aminobenzoico con anilina con el fin de observar si es posible mejorar el comportamiento electroquímico de la polianilina en disoluciones de pH poco ácido o, alternativamente, si es posible obtener materiales con un espesor mayor que el de los homopolímeros del ácido aminobenzoico pero manteniendo sus propiedades electroquímicas.

3-9-A- Síntesis de los copolímeros

Se ha determinado que el potencial límite más adecuado para la síntesis de cada copolímero es 1.25V. De esta forma, la copolimerización se ha llevado a cabo en disoluciones que contenían a cada isómero del ácido aminobenzoico en concentración 0.01 M, mientras que la concentración de anilina se ha variado de tal modo que la relación de concentraciones de los monómeros (ABA:ANI) fuera 300:1, 2:1 y 1:1. El electrolito empleado fue ácido perclórico 0.1 M y la velocidad de barrido 50 mV/s.

- ***Copolimerización de 2-ABA con anilina***

La figura 3.34, muestra los voltagramas cíclicos obtenidos para un electrodo de platino en disolución de 2-ABA 0.01 M + ANI 0.3 mM en HClO₄ 0.1 M y barriendo hasta un potencial de 1.25V. Durante el primer barrido aparece un pico con densidad de corriente muy elevada junto con una preonda a potenciales menos positivos. En el primer barrido hacia potenciales menos positivos aparecen dos picos de reducción a 0.75V y 0.41V cuyo correspondientes procesos de oxidación se observan en el siguiente barrido hacia potenciales más positivos. La densidad de corriente asociada a estos

procesos redox aumenta con el número de barridos, mientras que la corriente de oxidación a 1.25V asociada con la oxidación conjunta de ambos monómeros disminuye con el número de barridos. En estas condiciones, y tras 25 ciclos de potencial, se saca el electrodo de la disolución de trabajo y se introduce en otra célula electroquímica sin compuestos orgánicos para comprobar el comportamiento de la película obtenida. Con el fin de comparar con el homopolímero de anilina sintetizado en condiciones semejantes, se realizó el mismo experimento pero en ausencia de 2-ABA obteniéndose las voltagramas de la figura 3.35. El potencial límite positivo se restringió a 1.20V en este caso para permitir un crecimiento más controlado de la película de Pani.

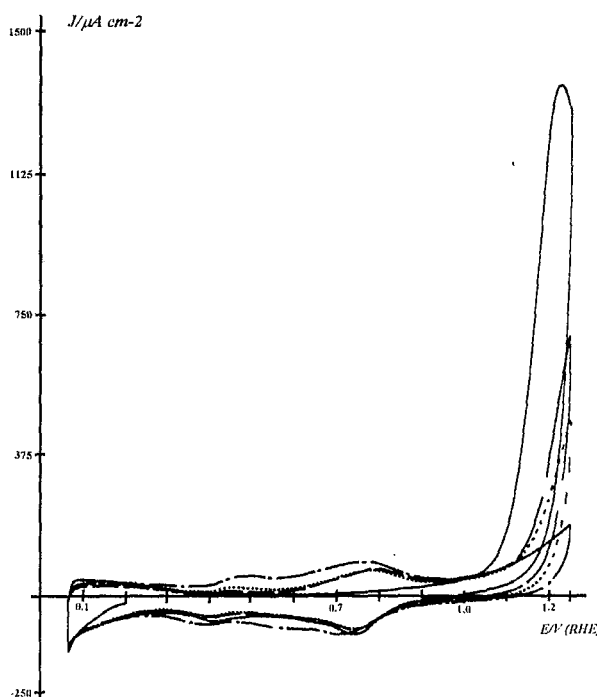


Figura 3.34) Voltagrama de la oxidación electroquímica del 2-ABA 0.01M + ANI 0.3 mM en HClO_4 0.1 M sobre un electrodo de platino. Barridos: 1º (—), 2º (— · —) 5º (.....), 25º (— ● —)
 $v = 50 \text{ mV/s}$

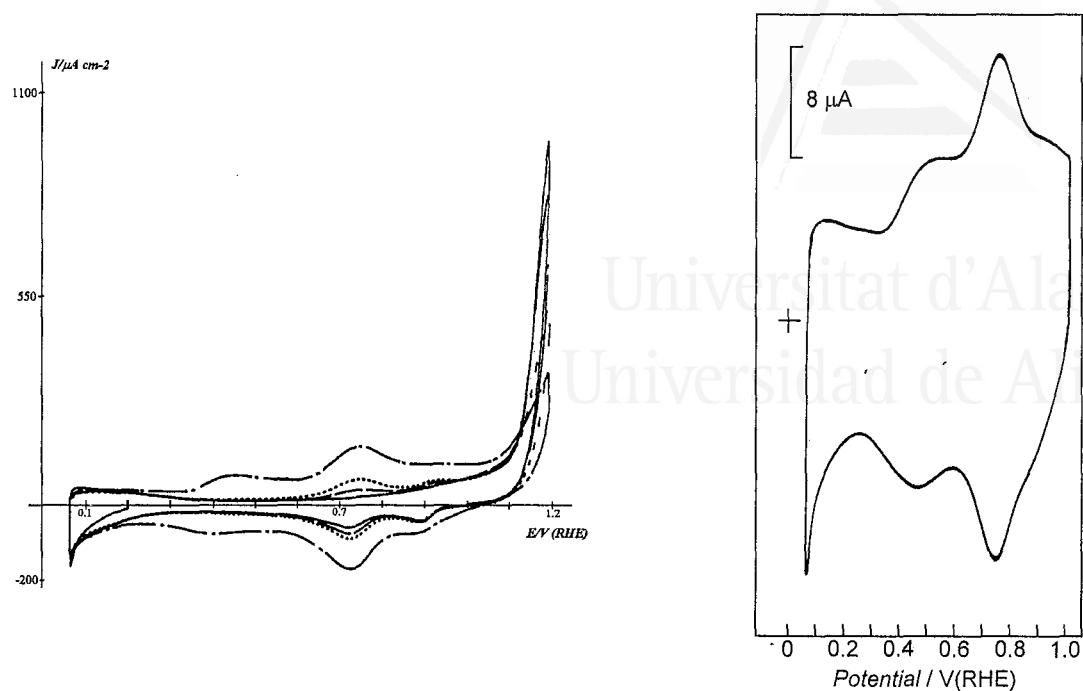


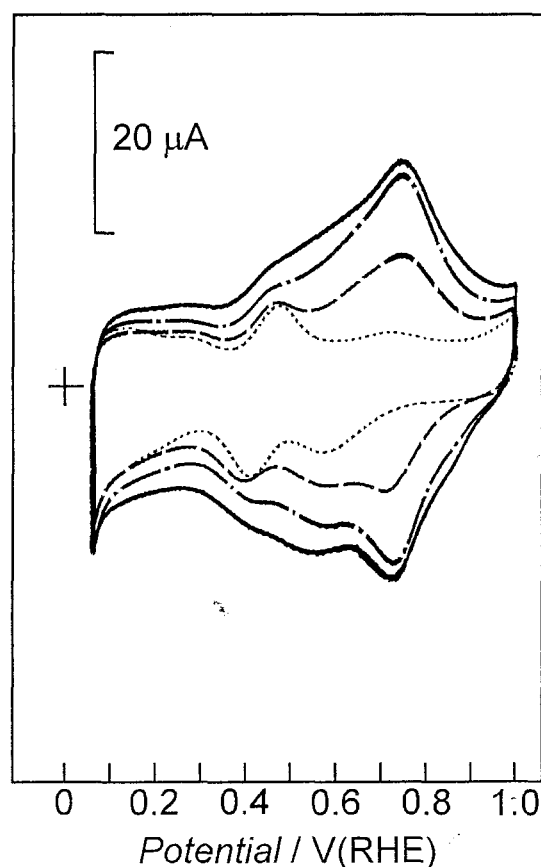
Figura 3.35) (izquierda) Voltagramas de la oxidación electroquímica de ANI 0.01M en HClO_4 0.1 M sobre un electrodo de platino. Barridos : 1° (—), 2° (---) 5°(.....), 25° (-●-) $\nu = 50 \text{ mV/s}$
 (derecha) Voltagrama en HClO_4 0.1 M del electrodo de platino modificado por la película polimérica creada hasta 1.20V por la oxidación electroquímica de ANI 0.01M en HClO_4 0.1 M

Finalmente, en la figura 3.36 se muestran las respuestas voltamétricas de un electrodo de platino modificado por películas de poli(2ABA-co-ANI) sintetizadas en disoluciones que contenían distintas relaciones de monómeros. En todas ellas se observan dos picos anódicos parcialmente solapados a 0.47V y 0.74V mientras que aparecen tres picos en los correspondientes procesos de reducción a 0.39V, 0.57V y 0.7V. Si comparamos estos perfiles con el voltagrama correspondiente al homopolímero poli(2-ABA) creado en ausencia de anilina (línea punteada) y con la polianilina creada en medio ácido perclórico (figura 3.35) podemos observar que la respuesta voltamétrica del poli(2ABA-co-ANI) tiene contribuciones de ambos constituyentes. La contribución de polianilina (representada por el par de picos redox centrado alrededor de 0.75V) parece crecer al aumentar la relación de este monómero en la disolución de polimerización. A pesar de ello, en ningún momento parece perderse la identidad de ambos homopolímeros. Esto apunta a que se ha producido la copolimerización y que el copolímero resultante muestra una estructura “en bloque”. Es decir, el copolímero

parece formado por ciertos dominios en los que la fracción de polianilina es mayoritaria y otros en los que es el poli(2-ABA) el constituyente principal. Esto explicaría el mantenimiento de las características voltamétricas de ambos constituyentes en el copolímero. La figura 3.36 también muestra que a medida que se incrementa la concentración de anilina en el medio de polimerización, el copolímero resultante se enriquece en polianilina. En este sentido, debe observarse que el par de picos alrededor de 0.75V crece mucho más que el debido a la fracción de poli(2-ABA) y que se observa alrededor de 0.5V.

Figura 3.36) Voltagramas del electrodo de platino en HClO_4 0.1 M y modificado por las siguientes películas poliméricas:

Poli(2-ABA) (... ..),
 Poli(2-ABA-co-ANI) (0.01M : 0.3mM) (— —),
 Poli(2-ABA-co-ANI) (2:1) (—•—),
 Poli(2-ABA-co-ANI) (1:1) (—),

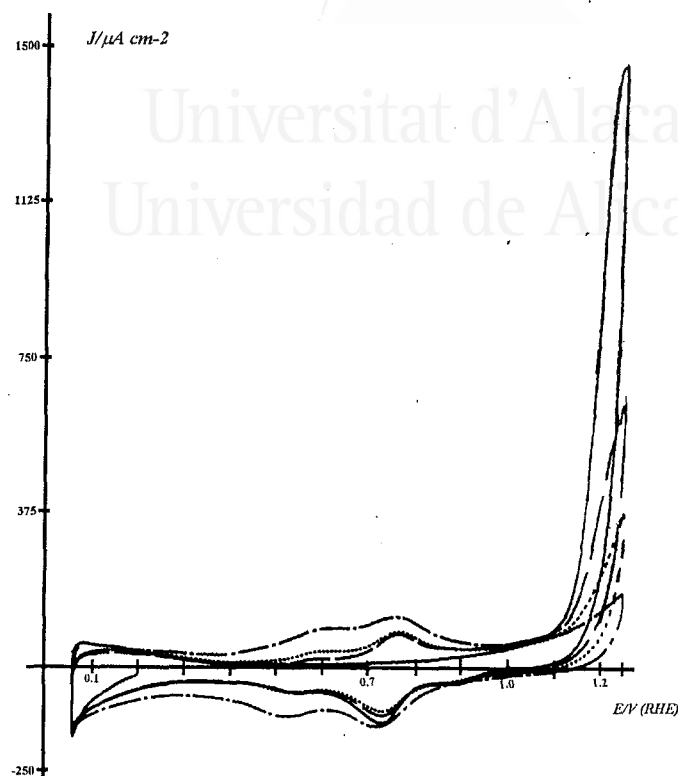


- **Copolimerización de 3-ABA con anilina**

La figura 3.37 muestra las curvas voltamétricas obtenidas para un electrodo de platino en disolución de 3-ABA 0.01 M + ANI 0.3 mM en HClO_4 0.1 M y barriendo hasta el potencial límite de 1.25V. Durante el primer barrido aparece un pico con densidad de corriente elevada que disminuye con el número de ciclos. En el siguiente barrido hacia potenciales menos positivos aparecen tres picos de reducción a 0.88V, 0.72V y 0.52V cuyos correspondientes picos anódicos aparecen en el barrido hacia potenciales más positivos. La corriente asociada a estos procesos redox aumenta con el

número de barridos indicando el crecimiento de una especie electroactiva sobre la superficie de platino.

Figura 3.37) Voltagramas de la oxidación electroquímica del 3-ABA 0.01M + ANI 0.3 mM en HClO_4 0.1 M sobre un electrodo de platino.
Barridos : 1° (—), 2° (---)
5° (.....), 25° (-●-)
 $v = 50 \text{ mV/s}$



En la figura 3.38 se muestra la respuesta voltamétrica, en una disolución de HClO_4 0.1 M, de un electrodo de platino modificado por los copolímeros creados en disoluciones que contenían distintas relaciones de monómeros. En el copolímero obtenido empleando una cantidad relativa mayor de 3-ABA frente a anilina (300:1) se puede observar que se mantienen las características voltamétricas de la polianilina (figura 3.35) y del homopolímero poli(3-ABA) (línea punteada en la figura 3.38). De acuerdo con el razonamiento anterior, este resultado nos indicaría la formación de un copolímero en bloques en las condiciones experimentales empleadas. Sin embargo, cuando se va aumentando la cantidad de anilina monomérica en la disolución de polimerización se observa que las características voltamétricas de la fracción de poli(3-ABA) desaparecen y son reemplazadas por un perfil voltamétrico prácticamente idéntico al de polianilina.

Este resultado parece indicar que la velocidad de copolimerización es muy baja en comparación con la velocidad de homopolimerización de anilina. De este modo, cuando la concentración de anilina es relativamente baja, es posible obtener un copolímero pero, a mayores concentraciones de este monómero predomina su homopolimerización y el producto polimérico resultante es, básicamente, polianilina.

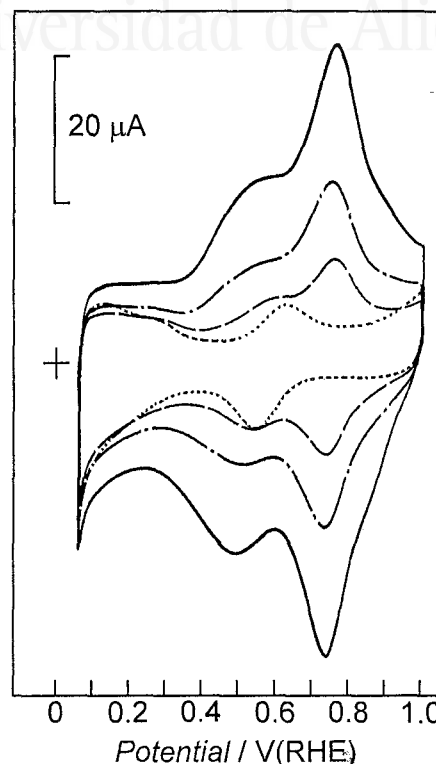


Figura 3.38) Voltagramas de un electrodo de platino en HClO_4 0.1 M modificado por las siguientes películas poliméricas:

Poli(3-ABA) (.....)

Poli(3-ABA-co-ANI) (0.01M : 0.3mM) (— — —),

Poli(3-ABA-co-ANI) (2:1) (—•—),

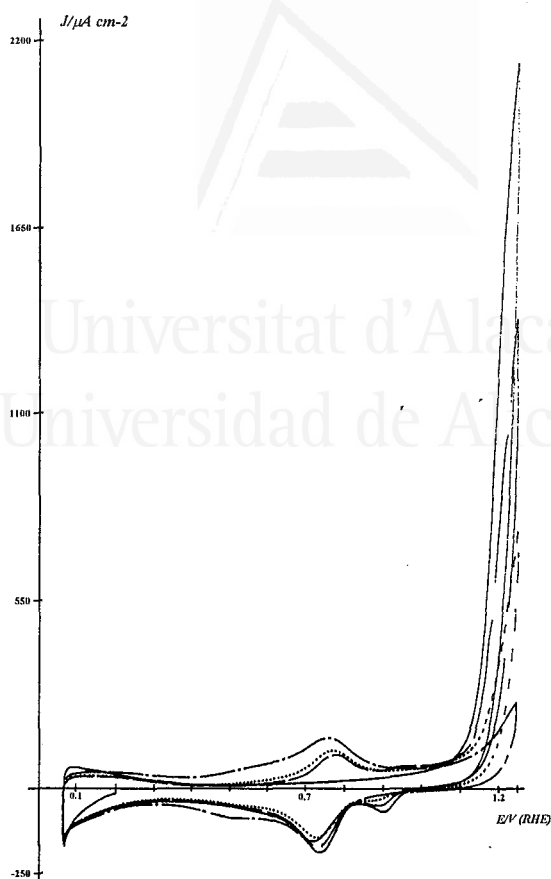
Poli(3-ABA-co-ANI) (1:1) (—)

• Copolimerización de 4-ABA con anilina

Los voltagramas registrados para un electrodo de platino durante la electropolimerización de una mezcla de 4-ABA 0.01 M + ANI 0.3 mM en HClO_4 0.1 M barriendo hasta el potencial límite de 1.25V se muestran en la figura 3.39. Durante el primer barrido aparece un pico con densidad de corriente muy elevada que al igual que en los casos del 2-ABA y del 3-ABA disminuye con el número de ciclos. En el barrido hacia potenciales menos positivos aparecen dos picos de reducción a 0.91V y 0.73V, los correspondientes picos de oxidación se observan en el barrido positivo siendo muy claro el pico a 0.78V. La densidad de corriente asociada a estos procesos, al igual que en los casos anteriores, también aumenta lentamente con el número de ciclos.

Figura 3.39) Voltagramas de la oxidación electroquímica del 4-ABA 0.01M + ANI 0.3 mM en HClO_4 0.1 M sobre un electrodo de platino.

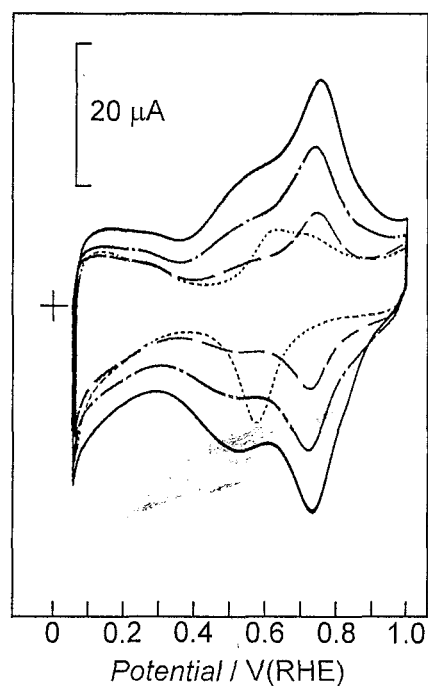
Barridos : 1° (—), 2° (---) 5°(.....),
25° (-●-), $\nu = 50 \text{ mV/s}$



La respuesta voltamétrica en una disolución de HClO_4 0.1 M de los materiales obtenidos tras la electropolymerización de disoluciones que contenían anilina y 4-ABA en diferente concentración se puede observar en la figura 3.40. Si se comparan los voltagramas presentes en esta figura con el de polianilina se puede concluir que ni a bajas concentraciones relativas de anilina parece obtenerse un copolímero. Por muy pequeña que sea la cantidad de anilina presente en el medio de polymerización, el perfil voltamétrico registrado prácticamente coincide con el de polianilina y este efecto se acentúa más al emplear cantidades mayores de anilina.

Figura 3.40) Voltagramas de un electrodo de platino en HClO_4 0.1 M modificado por las siguientes películas poliméricas:

Poli(4-ABA) (.....)
Poli(4-ABA-co-ANI) (0.01M : 0.3mM) (— — —),
Poli(4-ABA-co-ANI) (2:1) (— ● —),
Poli(4-ABA-co-ANI) (1:1) (— — —)



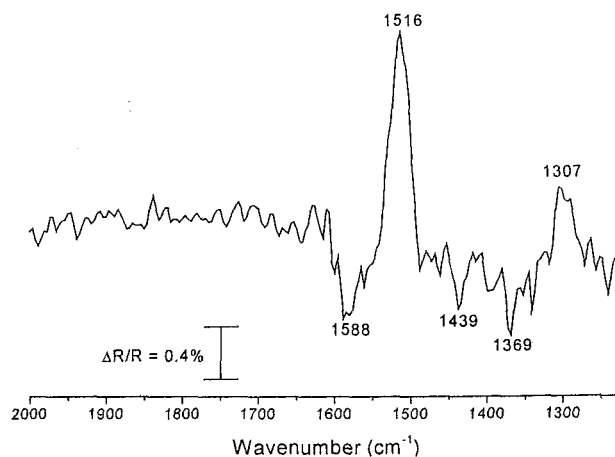
3-9-B- Caracterización de los copolímeros mediante espectroscopía

FT-IR in-situ

- **Caracterización de la Polianilina**

El espectro en la figura 3.41, se obtuvo para una película de polianilina obtenida sobre un electrodo de platino a partir de una disolución de trabajo que contenía anilina 0.01M y HClO₄ 0.1M, siguiendo un procedimiento experimental similar al descrito en la sección 3.9-A. También se realizaron espectros de polianilina sintetizada a partir de una concentración 0.3mM de monómero observándose las mismas bandas que para 0.01M pero a intensidad muy baja, indicándonos que la película polimérica obtenida sobre el electrodo de platino es muy fina en ese caso. Es de destacar en este espectro la ausencia de bandas de absorción entre 1600 cm⁻¹ y 1750 cm⁻¹ que se observaban en los espectros de los homopolímeros de ácido aminobenzoico y que, evidentemente, se relaciona con la ausencia de grupos carboxilo en la estructura de Pani. Se observa en la figura 3.41 una banda negativa a 1588 cm⁻¹ asignada a la vibración del tensión C=N en iminas y una banda negativa que aparece a 1439 cm⁻¹ que puede corresponder a la vibración del enlace -C-N= en las unidades quinoides de la misma naturaleza que la existente en los casos de las películas poliméricas del ácido aminobenzoico. Además aparecen dos bandas positivas; la primera a 1516 cm⁻¹ asignada a la vibración del C-C del anillo aromático y la segunda a 1307 cm⁻¹ asociada a la deformación del anillo benzenoide y a la desaparición de grupos amina. La presencia de estas bandas tanto en el poli(ABA) como en la polianilina indican la similitud estructural existente entre estos polímeros.

Figura 3.41) Espectro FT-IR in-situ
 Para la polianilina en 0.1M HClO₄/H₂O.
 Potencial muestra 0.8 V. Potencial de referencia 0.2V
 100 interferogramas a cada potencial
 El espectro corresponde a la polianilina obtenida tras 25 ciclos hasta 1.20 V en una disolución 0.01M en anilina.

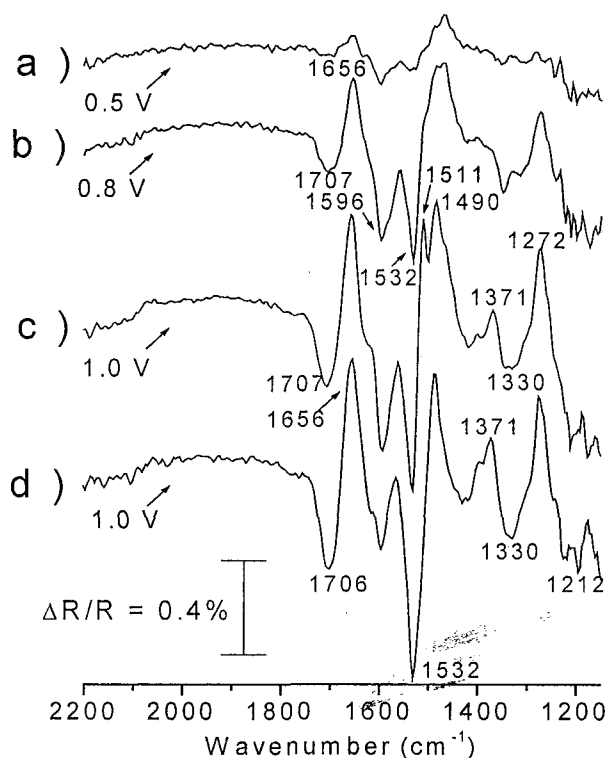


• Caracterización del Poli(2ABA-co-ANI)

En este caso utilizamos el mismo programa de trabajo que el empleado en el capítulo 3.4 para los homopolímeros. Tras sintetizar el polímero sobre el electrodo de platino polimerizando durante 25 barridos cíclicos del potencial hasta 1.25V en una disolución que contenía HClO_4 0.1 M + 2-ABA 0.01 M + ANI 0.3 mM, el electrodo se lava con agua y se introduce en la célula electroquímica que contenía una disolución de HClO_4 0.1 M y libre de compuestos orgánicos. La figura 3.42 muestra los espectros obtenidos a varios potenciales de muestra referidos al potencial de 0.2V. A 0.5V se destaca la presencia de bandas negativas a 1596 cm^{-1} y 1532 cm^{-1} asociadas a las tensiones C-C y C-N de las unidades quinoides y una banda negativa a 1330 cm^{-1} asignada a la tensión C-N* en anillos aromáticos semiquinoides. Estas bandas crecen en intensidad al aumentar el potencial. Así, a 1.0V aparecen además dos bandas positivas a 1511 cm^{-1} y 1490 cm^{-1} relacionadas con la desaparición de anillos aromáticos.

En esta figura 3.42, además se ha presentado el espectro del homopolímero de 2-ABA obtenido en las mismas condiciones. Podemos observar que el espectro no difiere considerablemente del obtenido en presencia de anilina, lo cual confirma que la estructura es muy parecida, aunque, con un mayor espesor.

Figura 3.42) Espectros FT-IR in-situ para el poli(2ABA-co-ANI) en 0.1M HClO_4 . Los espectros se obtuvieron a los potenciales muestra indicados. Potencial de referencia 0.2V en todos los casos. 100 interferogramas a cada potencial, a), b) y c) copolímero obtenido tras 25 ciclos hasta 1.25 V. d) homopolímero Poli(2-ABA)

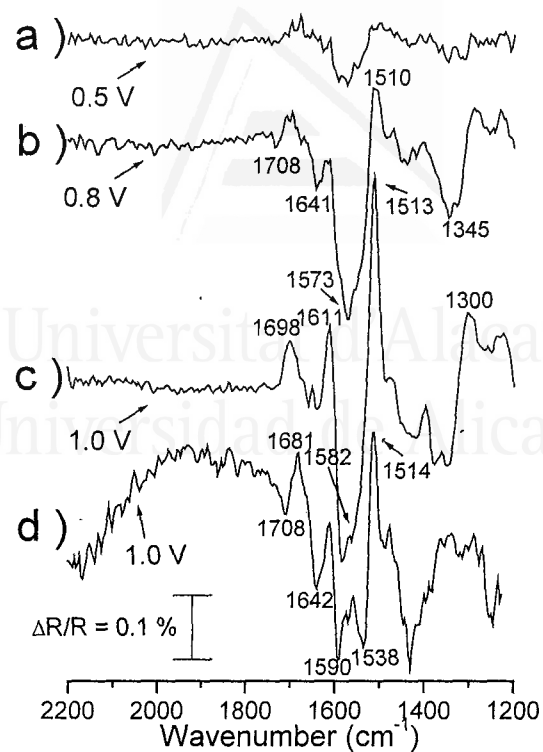


- **Caracterización del Poli(3ABA-co-ANI)**

El método experimental empleado para realizar el estudio de espectroscopía infrarroja *in-situ* del copolímero 3-ABA + ANI ha sido el mismo que el utilizado con el copolímero de 2-ABA con ANI. Tras 25 ciclos hasta el potencial límite de 1.25V en disolución HClO₄ 0.1 M + 3-ABA 0.01 M + ANI 0.3 mM, el electrodo de platino modificado con el polímero así obtenido se lava con agua y se introduce en la célula electroquímica que contiene sólo HClO₄ 0.1 M.

En la figura 3.43, se presentan tres espectros obtenidos a diferentes potenciales de muestra (100 interferogramas) referidos al espectro obtenido al potencial referencia (0.2V, 100 interferogramas). Podemos observar a 0.8V las mismas bandas que las encontradas en los espectros del homopolímero poli(3-ABA). A 0.8V se observan varias bandas negativas a 1573 cm⁻¹ que puede asociarse a la tensión C=N de unidades quinoides, a 1641 cm⁻¹ correspondiente a la tensión C=C del anillo quinoide. Y por último a 1345 cm⁻¹ también correspondiente al anillo quinoide. Una banda positiva a 1513 cm⁻¹ que podemos asociar a la tensión C-C del anillo aromático. En agua deuterada, espectro (d), se observan las mismas bandas desplazadas, pero además se observan un par de bandas en la zona correspondiente al grupo carboxílico, una banda positiva a 1681 cm⁻¹ y otra banda negativa a 1708 cm⁻¹ que pueden corresponder al grupo C=O del grupo carboxílico, que se ve desplazado como consecuencia de la formación de un enlace de hidrógeno con el potencial, sin embargo, la señal es muy pequeña.

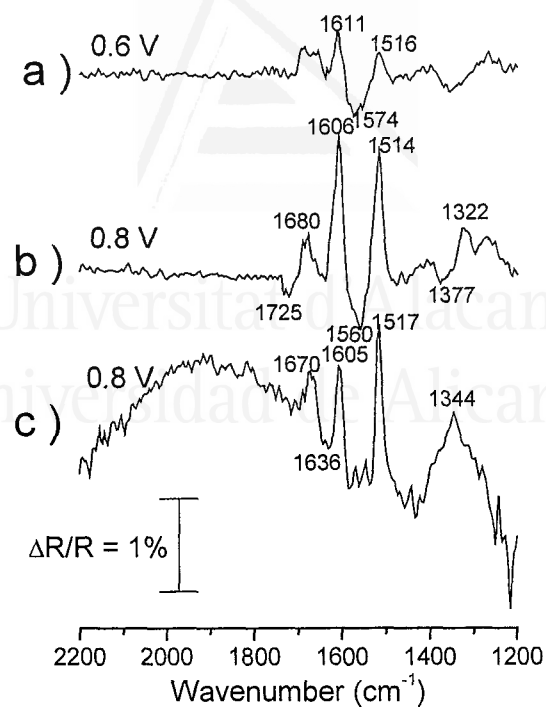
Figura 3.43) Espectros FT-IR in-situ del polímero creado sobre el electrodo de platino por oxidación electroquímica de 3-ABA 0.01 M + ANI 0.3m M en HClO_4 0.1 M los espectros se obtuvieron a los potenciales muestra indicados. Potencial de referencia 0.2V en todos los casos. 100 interferogramas a cada potencial a), b) y c) Copolímero obtenido tras 25 ciclos hasta 1.25 V. d) espectro obtenido en D_2O



• Caracterización del Poli(4ABA-co-ANI)

Las bandas obtenidas en este caso en la figura 3.44 son las mismas que las que presenta la figura 3.15, (creado en agua deuterada y sin anilina). La única diferencia entre ambos espectros radica en la intensidad de las bandas. Se observan a 1.0V las bandas correspondientes a la desaparición del anillo aromático (bandas positivas a 1606 cm^{-1} y 1514 cm^{-1}), así como las bandas correspondientes a la formación de anillo quinoide (bandas negativas a 1642 cm^{-1} y 1560 cm^{-1} y 1377 cm^{-1}). Además, se observan un par de bandas a 1725 cm^{-1} (banda negativa) y 1680 cm^{-1} (banda positiva) que corresponden al desplazamiento del grupo carbonilo del grupo carboxílico por la formación de un enlace de hidrógeno intramolecular. En agua deuterada se observan las mismas bandas.

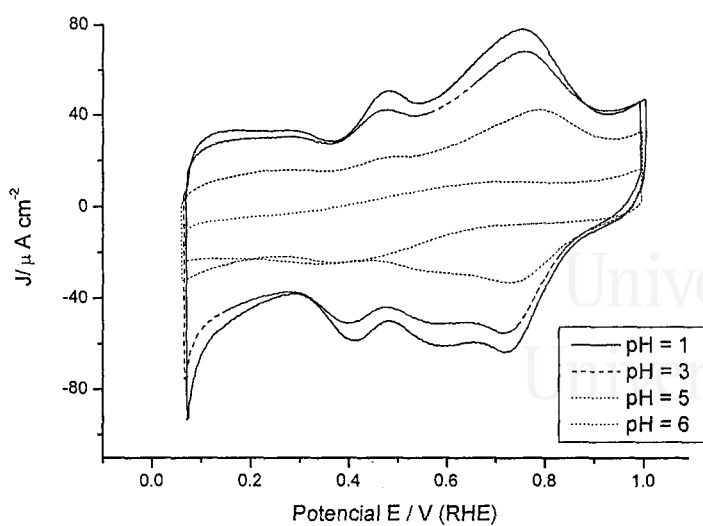
Figura 3.44) Espectros FT-IR in-situ del polímero creado, sobre el electrodo de platino por oxidación electroquímica de 4-ABA 0.01 M + ANI 0.3m M en HClO₄ 0.1 M. los espectros se obtuvieron, a los potenciales muestra indicados. Potencial de referencia 0.2V en todos los casos 100 interferogramas a cada potencial
 a) y b) Copolímero obtenido tras 25 ciclos hasta 1.25 V en H₂O.
 c) espectro obtenido en D₂O



La conclusión de la discusión de estos resultados de la oxidación electroquímica de los copolímeros (los tres isómeros del ABA-co-ANI) con los homopolímeros de los tres isómeros de ABA estudiados anteriormente en la parte 3.3 y con la polianilina [7,10] (en las mismas condiciones), indican que la reactividad del catión es probablemente la más importante para la formación de un polímero [11]. Debido al efecto electrofílico del grupo carboxílico, el ácido aminobenzoico desactiva la reacción electrofílica substituida en el anillo aromático. Por lo tanto, el índice de crecimiento del homopolímero del ácido aminobenzoico debe ser más lento que el de la polianilina y se forman muchos oligómeros de cadenas cortas. Este efecto electrónico es también responsable de que el potencial necesario sea más alto que el requerido para la oxidación de anilina [12]. Sin embargo, las películas obtenidas en la copolymerización de (ABA-co-ANI) muestran características electroquímicas diferentes a ambos homopolímeros poli(ABA) y poli(ANI). Por lo tanto, puede deducirse que el ABA y poli(ABA) están incorporados en estas películas de la polianilina, probablemente no en gran parte aunque de forma suficiente para alterar las características de ésta.

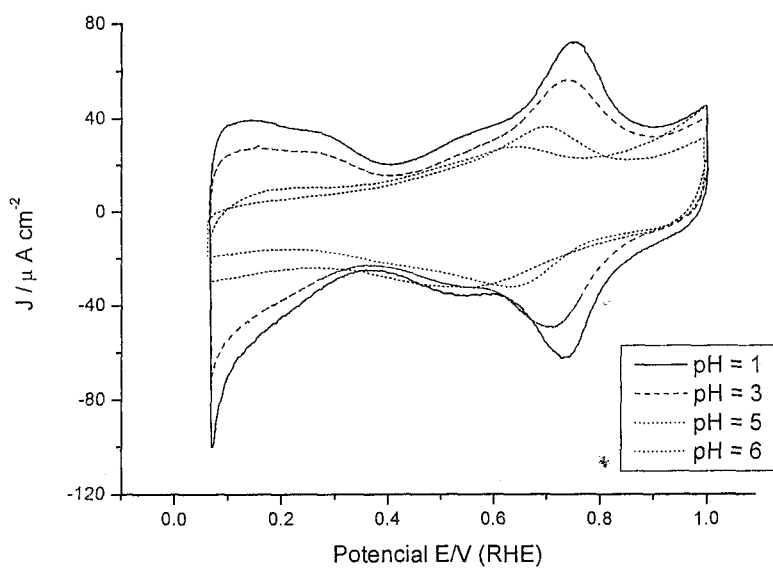
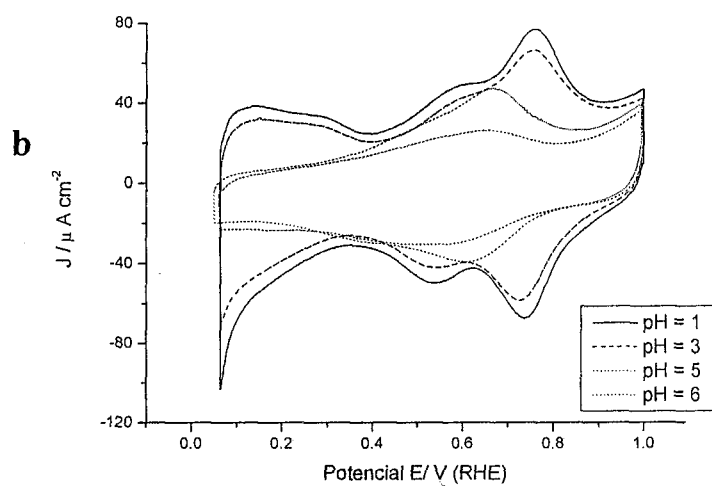
3-9-C- Comportamiento de los copolímeros en medios de distinto pH

La figura 3.45 muestra los voltagramas del electrodo de platino cubierto con los copolímeros obtenidos mediante oxidación de mezclas de ácido aminobenzoico 0.01 M con anilina 0.3 mM en ácido perclórico 0.1 M, ciclando hasta el potencial límite de 1.25V durante 25 ciclos. Puede observarse que los copolímeros mantienen su electroactividad hasta pH 5. Sin embargo, la carga voltamétrica disminuye con el aumento del pH al igual que ocurría con lo homopolímeros, además se observa que la disminución de la carga del segundo proceso redox (asociado con la polianilina) es mayor que la del primero al aumenta el pH, sobre todo en los casos de los copolímeros de 3-ABA y 4-ABA. Este resultado parece confirmar que la estructura del polímero es en bloques, puesto que la polianilina no es electroactiva a valores de pH por encima de 3.



Figuras 3.45) Voltagramas del electrodo de platino modificado por las películas poliméricas creadas durante la oxidación electroquímica de los monómeros del ácido aminobenzoico 0.01M con anilina 0.3mM en HClO_4 0.1 M

- a) 2-ABA
b) 3-ABA
c) 4-ABA



3-9-D- Caracterización de los copolímeros mediante microscopía electrónica de barrido

En la figura 3.46 se muestra la microfotografía de la superficie de un electrodo de platino recubierto por las películas poliméricas creadas en HClO_4 0.1 M que contenía ácido *orto* (a), *meta* (b) y *para* (c) aminobenzoico 0.01 M con anilina 0.3 mM. El potencial se barrió entre 0.06V y 1.25V. Las fotografías obtenidas a 3000 aumentos de los copolímeros sintetizados presentan una superficie formada por una capa fina aunque bastante homogénea que recubre la parte de la superficie del electrodo que fue sumergida en la disolución de electropolimerización.



Figura 3.46-a) Micrografía electrónica de barrido de la superficie del electrodo de platino recubierto por la película polimérica generada por oxidación electroquímica del 2-ABA 0.01 M con anilina 0.3 mM durante 25 ciclos hasta el potencial límite 1.25 V. La zona más clara situada a la izquierda de la interfase muestra el sustrato de platino mientras que la parte derecha más oscura, corresponde al depósito de poli(2ABA-co-ANI)

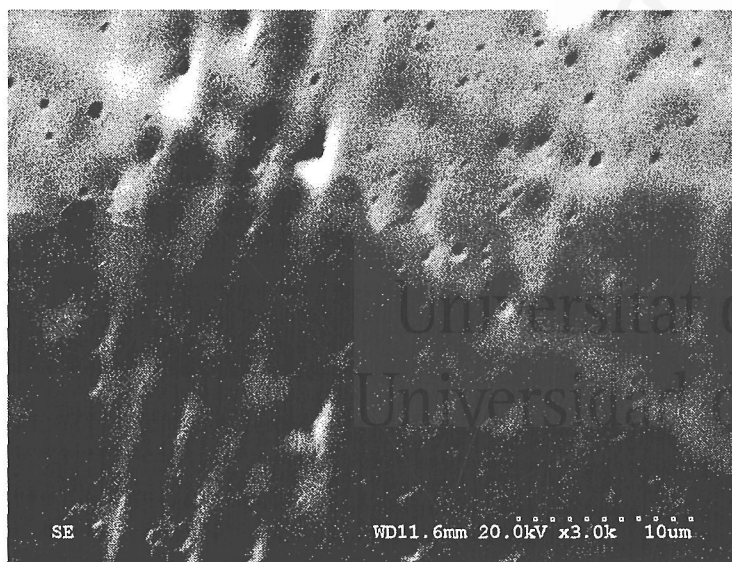


Figura 3.46-b) Micrografía electrónica de barrido de la superficie del electrodo de platino recubierto por la película polimérica HClO_4 0.1 M por oxidación electroquímica del 3-ABA 0.01M durante 25 ciclos hasta el potencial límite 1.25 V (3000 aumentos). La parte superior de la interfase muestra el platino limpio y la inferior el Poli(3ABA-co-ANI)

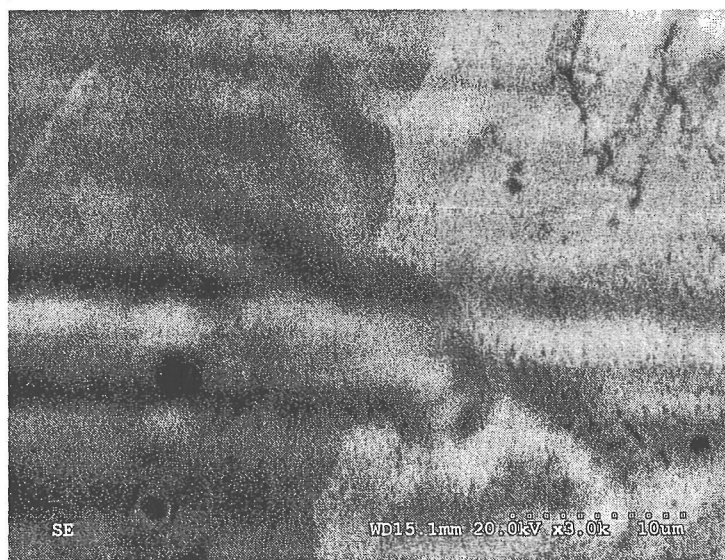


Figura 3.46-c) Micrografía electrónica de barrido de la superficie del electrodo de platino recubierto por la película polimérica generada por oxidación electroquímica del 4-ABA 0.01 M con anilina 0.3 mM durante 25 ciclos hasta el potencial límite 1.25 V. Zona más clara situada a la derecha de la interfase muestra el substrato de platino mientras que la parte izquierda, más oscura, corresponde al depósito de poli(4ABA-co-ANI)

3-10 Conclusiones

- 1- Los tres isómeros del ácido aminobenzoico se pueden oxidar electroquímicamente en disolución acuosa ácida sobre electrodos de platino formando películas poliméricas que presentan un espesor pequeño.
- 2- Las películas poliméricas más electroactivas sobre el electrodo de platino son las obtenidas por oxidación al potencial más moderado (anterior al pico anódico principal de oxidación del monómero) para cada uno de los isómeros estudiados.
- 3- La oxidación electroquímica de los isómeros del ácido aminobenzoico en disolución acuosa de ácido perclórico crea una película polimérica que mantiene su electroactividad hasta valores de pH 5.
- 4- La estructura propuesta para los homopolímeros 2-ABA y 3-ABA es de tipo polianilina con los grupos carboxílicos en posición orto con respecto al grupo amino.
- 5- Para los tres homopolímeros estudiados, la espectroscopía FTIR in-situ sugiere la existencia de enlaces intramoleculares de hidrógeno en medio fuertemente ácido.
- 6- Debido a la presencia de grupos carboxilato en exceso (uno por cada anillo aromático), todos los homopolímeros sintetizados son solubles en medios de pH superior al pK del ácido carboxílico correspondiente.
- 7- La presencia de cantidades pequeñas de anilina en la disolución de polimerización permite sintetizar copolímeros poli(2ABA-co-ANI) y poli(3ABA-co-ANI) con una estructura en bloques. Sin embargo, parece que el crecimiento de poli(4ABA-co-ANI) no es lo suficientemente rápido, obteniéndose en ese caso un copolímero que parece mayoritariamente polianilina.

3-11 Bibliografía

- 1- A. Benyoucef, F. Huerta, J.L. Vázquez y E. Morallón, Euro. Polymer J. 41 (2005) 843
- 2- G. Socrates, Infrared and Raman characteristic group frequencies, Wiley, Chichester (2001)
- 3- H.S.O. Chan, S.C. Ng, W.S. Sim, K.L. Tan y B.T.G. Tan, Macromolecules 25 (1992) 6029
- 4- H.S.O. Chan, S.C. Ng, S.H. Seow, W.S. Sim y T.S.A. Hor, J Thermal Anal 39 (1993) 177
- 5- A.A. Karyakin, I.A. Maltsev y L.V. Lukachova. J. Electroanal. Chem. 402 (1996) 217
- 6- C. Thiemann and C. M. A. Brett. Syn Met 123 (2001) 1
- 7- Horacio Javier Salavagione, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Río Cuarto. Argentina (2003)
- 8- Y. Chen, H.Q. Fang Electroanalysis 9 (1997) 1185



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo - 4



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Electropolimerización sobre superficies de oro

4-1 Caracterización voltamétrica de los electrodos de oro

Un voltagrama cíclico típico de una superficie de oro consta de una extensa región de doble capa electroquímica (figura 4.1 obtenido en HClO_4 0.1 M). Si se registra con la suficiente sensibilidad, la curva voltamétrica revela que, además de procesos puros de carga/descarga de la doble capa, existen procesos de adsorción/desorción de aniones y transiciones de fase superficiales (reconstrucciones) inducidas por la carga superficial [1-7]. La región de doble capa está flanqueada por el comienzo de la reducción de los protones (o del disolvente) en el límite negativo de potencial y por la formación/reducción de una monocapa de óxido superficial en el extremo más positivo del voltagrama. Todas estas características constituyen la “huella dactilar” de la superficie de oro. En concreto, el perfil de la curva en la región de doble capa y el proceso de formación de óxido superficial son particularmente sensibles a la orientación cristalina de la superficie y a la composición del electrolito. Debido a que en la zona entre 0.06V y 0.85V prácticamente se producen procesos de carga de la doble capa y los polímeros que hemos obtenido con el ácido aminobenzoico son electroactivos en esta zona de potencial, es interesante estudiar la electropolimerización sobre este metal así como el comportamiento de los polímeros obtenidos sin la interferencia de los procesos de adsorción-desorción de hidrógeno y aniones que se producen sobre platino.

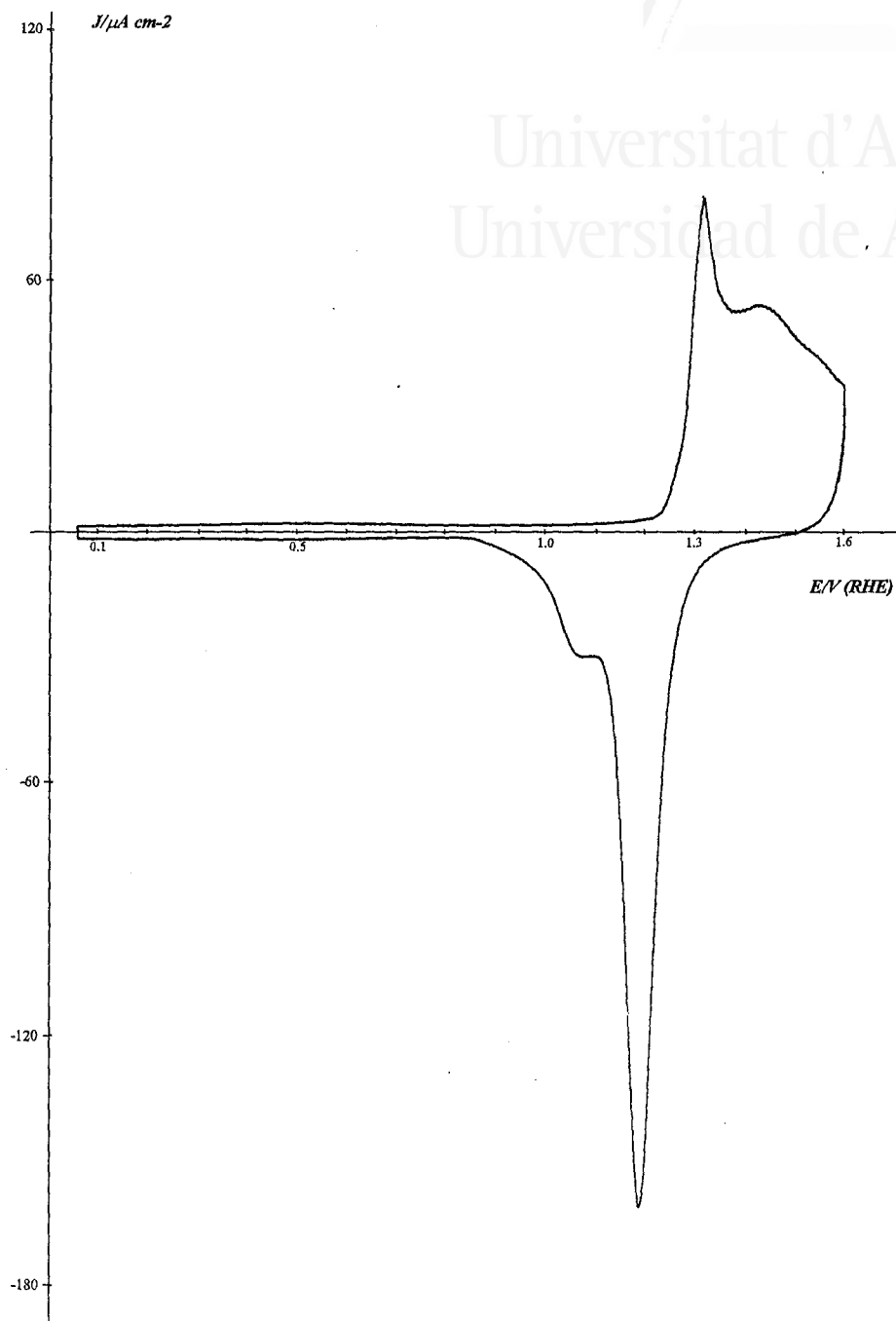


Figura 4.1) Voltograma estabilizado del electrodo de oro en HClO_4 0.1M. $v = 50 \text{ mV/s}$

4-2 Caracterización voltamétrica de los polímeros del ácido aminobenzoico

Para proceder a la síntesis de las películas poliméricas, se introduce el electrodo de oro policristalino en una disolución del electrolito HClO_4 0.1 M en presencia de uno de los isómeros del ácido aminobenzoico en la concentración elegida y a un potencial controlado. Seguidamente, se somete el electrodo al programa de variación de potencial, iniciándose el ciclo hacia valores menos positivos hasta llegar a 0.06V; desde aquí se aumenta el valor hasta el potencial límite elegido, y a continuación se invierte el barrido hasta alcanzar, de nuevo, 0.06V. Cada ciclo se repite el número de veces que, en cada caso, se estima conveniente.

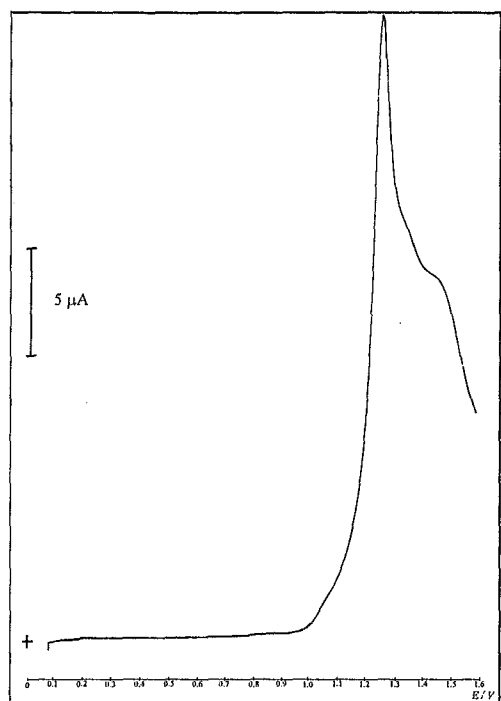
Una vez creada la película polimérica, se extrae el electrodo de la célula, se lava repetidamente con agua ultrapura y se transfiere a una segunda célula, que contiene únicamente una disolución del electrolito utilizado, libre de ácido aminobenzoico. A continuación, se somete el electrodo a un ciclo del mismo programa de variación de potencial anterior llegando en todos los casos hasta un potencial límite de 1.0V. Los voltagramas registrados proporcionan la respuesta del electrodo modificado por la película polimérica en este medio.

4-2-A- Oxidación del ácido 2-aminobenzoico

La figura 4.2 muestra la oxidación del ácido 2-aminobenzoico en concentración 0.01 M en HClO_4 0.1 M. Puede verse que durante el primer ciclo hasta 1.6V el monómero se empieza a oxidar a aproximadamente 0.95V y alcanza el máximo de corriente alrededor de 1.25V (figura 4.2) cuyo pico no presenta su contraparte catódica. En barridos posteriores (figura 4.3), se desarrolla un nuevo sistema de procesos redox alrededor de 0.43/0.41 V, 0.66/0.65 V y 0.85/0.77 V que han sido asignados a la respuesta del polímero poli(2-ABA) electroactivo.

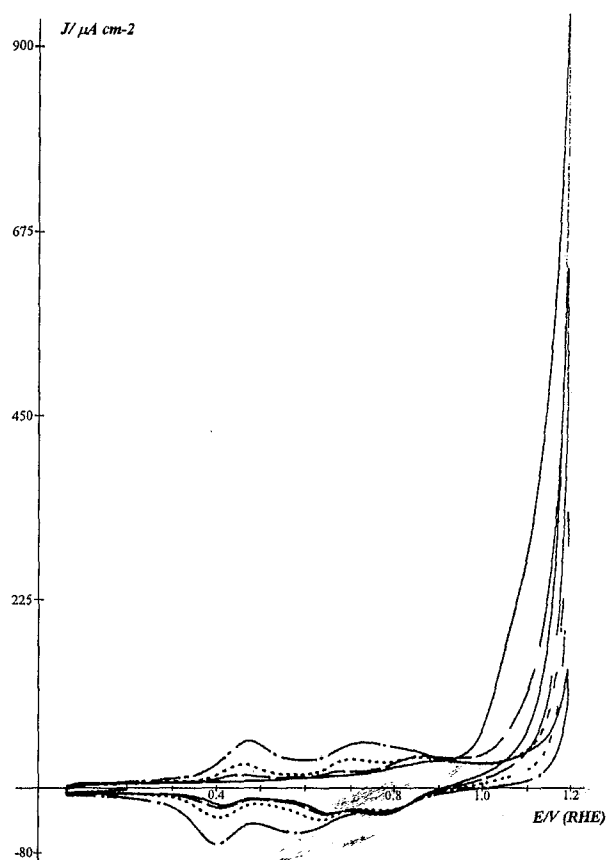
Capítulo 4

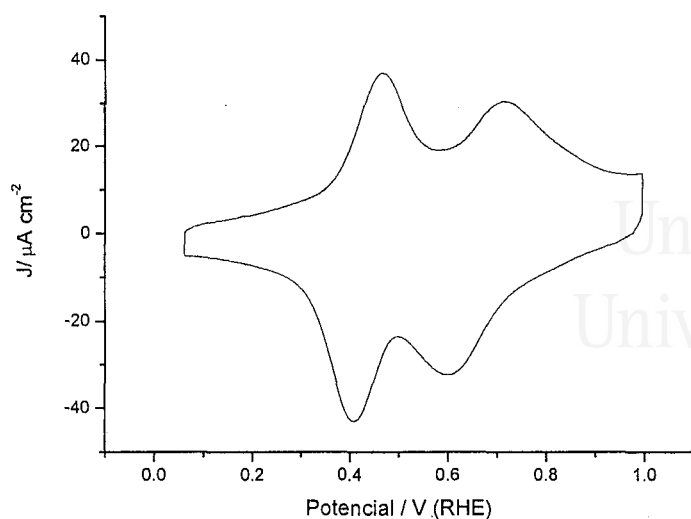
En la figura 4.4 se presenta la respuesta del polímero en ausencia de monómero en la disolución de HClO_4 0.1 M. Los dos procesos redox alrededor de 0.48/0.42 V y 0.73/0.61 V son similares a los obtenidos con el electrodo de platino en las mismas condiciones (figura 3.4). La electropolymerización sobre el electrodo de oro indica que la densidad de corriente máxima de la oxidación del 2-ABA se desplaza 60 mV hasta potenciales más positivos si se compara con la oxidación sobre el electrodo de platino.



Figuras 4.2) Voltograma del primer ciclo de la oxidación electroquímica de 2-ABA 0.01 M en HClO_4 0.1 M sobre un electrodo de oro .
Potencial límite 1.6V
 $v = 50 \text{ mV/s}$

Figuras 4.3) Voltagramas registrados durante la oxidación electroquímica de 2-ABA 0.01 M en HClO_4 0.1 M sobre un electrodo de oro .
Potencial límite 1.20V
Barridos : 1° (—), 2° (---),
5° (.....), 25° (-●-)
 $v = 50 \text{ mV/s}$

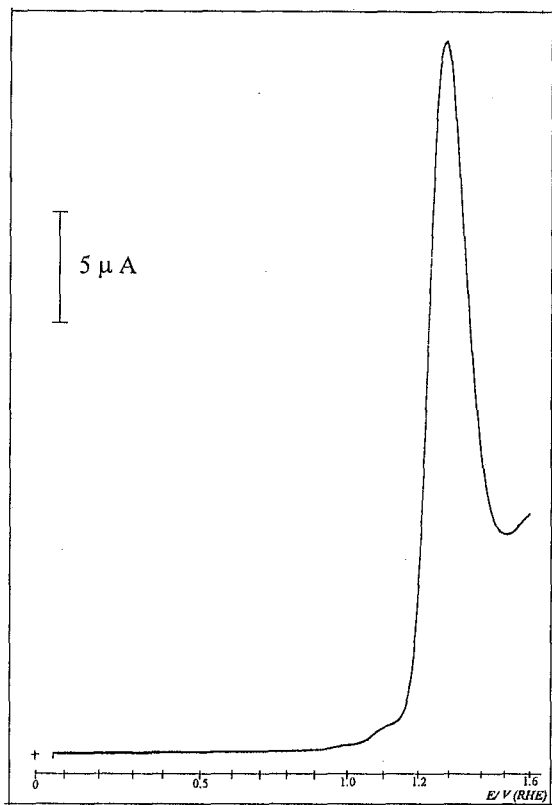




Figuras 4.4) Voltograma estabilizado del electrodo de oro modificado por las películas poliméricas creadas por la oxidación electroquímica de 2-ABA 0.01M en HClO_4 0.1 M y barriendo hasta un potencial de 1.0V en una disolución de HClO_4 0.1 M $v = 50 \text{ mV/s}$

4-2-B- Oxidación del ácido 3-aminobenzoico

La figura 4.5 muestra la respuesta obtenida durante el primer barrido hasta el potencial 1.6V en la disolución de ácido 3-aminobenzoico 0.01 M en HClO_4 0.1 M. La oxidación electroquímica del 3-ABA 0.01 M en HClO_4 0.1 M hasta el potencial límite de 1.25V sobre un electrodo de oro (figura 4.6), demuestra que el 3-ABA forma una película electroactiva de polímero. La figura 4.7, muestra la respuesta redox de dicha película de poli(3-ABA) en ausencia de monómero en una disolución de HClO_4 0.1 M. Se observa un pico anódico ancho a 0.64V y un pico catódico más agudo a 0.57V, que corresponden a un único proceso redox, de forma similar al obtenido para un electrodo de platino modificado por poli(3-ABA)



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

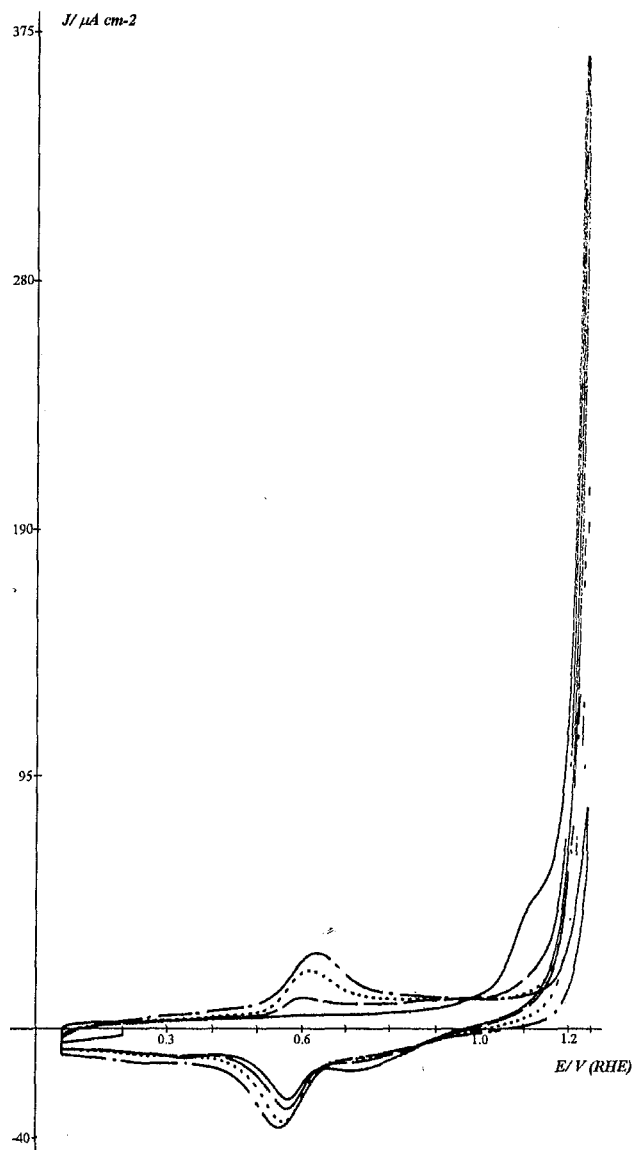
Figuras 4.5) Voltagrama del primer ciclo de la oxidación electroquímica de 3-ABA 0.01 M en HClO_4 0.1 M sobre un electrodo de oro .
Potencial límite de 1.6V

$$v = 50 \text{ mV/s}$$

Figuras 4.6) Voltagramas registrados durante la oxidación electroquímica de 3-ABA 0.01 M en HClO_4 0.1 M sobre un electrodo de oro .
Potencial límite 1.25V

Barridos : 1° (—), 2° (---), 5° (.....) 25° (-●-)

$$v = 50 \text{ mV/s}$$



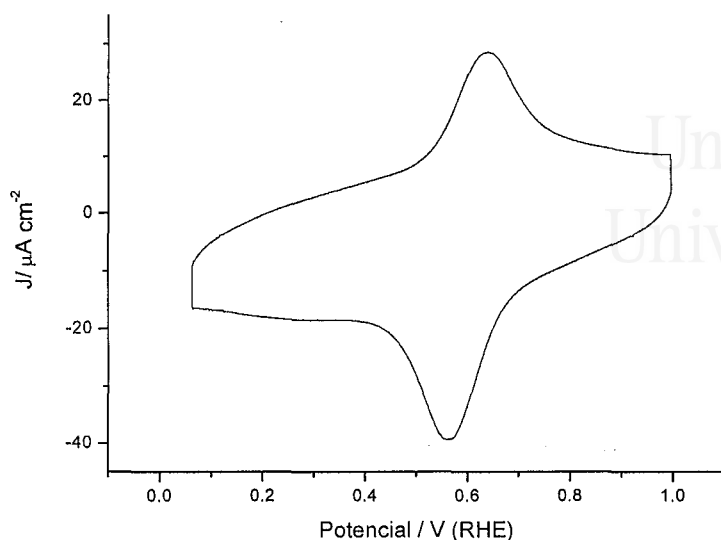
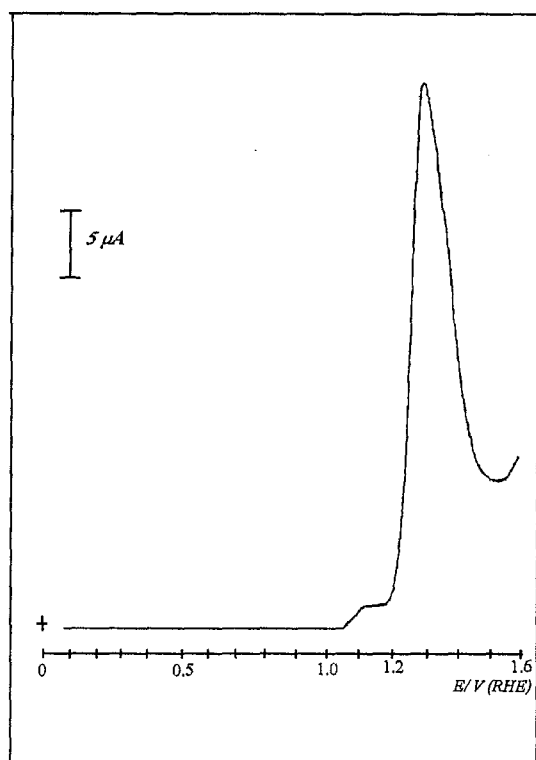


Figura 4.7) Voltagrama estabilizado del electrodo de oro modificado por la película polimérica creada por la oxidación electroquímica de 3-ABA 0.01 M en HClO_4 0.1 M y barriendo hasta un potencial de 1.0V en una disolución de HClO_4 0.1 M $v = 50 \text{ mV/s}$

4-2-C- Oxidación del ácido 4-aminobenzoico

La figura 4.8 muestra el primer barrido en la oxidación del ácido 4-aminobenzoico en concentración 0.01 M en HClO_4 0.1 M, podemos observar que durante este primer ciclo hasta 1.6V aparece la corriente de oxidación del monómero 4-ABA aproximadamente a 1.31V.

La figura 4.9 muestra la respuesta voltamétrica de un electrodo de oro en una disolución de HClO_4 0.1 M y 4-ABA 0.01 M barriendo hasta el potencial límite de 1.25V en la que podemos observar la formación de varios procesos catódicos en el primer barrido hacia valores menos positivos que sólo dan lugar a un proceso anódico en el siguiente barrido positivo. La figura 4.10, muestra la respuesta del electrodo modificado por la película polimérica creada tras 25 ciclos hasta el potencial de 1.25V. Se puede observar la presencia de dos pares redox solapados alrededor de 0.60/0.57 V y 0.73/0.71 V. Los potenciales de los picos redox que se observan en la figura 4.10 coinciden prácticamente con los registrados para un poli(4-ABA) depositado sobre electrodos de platino (figura 3.10) sin embargo, la intensidad relativa de ambos procesos redox es diferente, siendo aquí mucho más claros el segundo entre 0.73V y 0.71V.



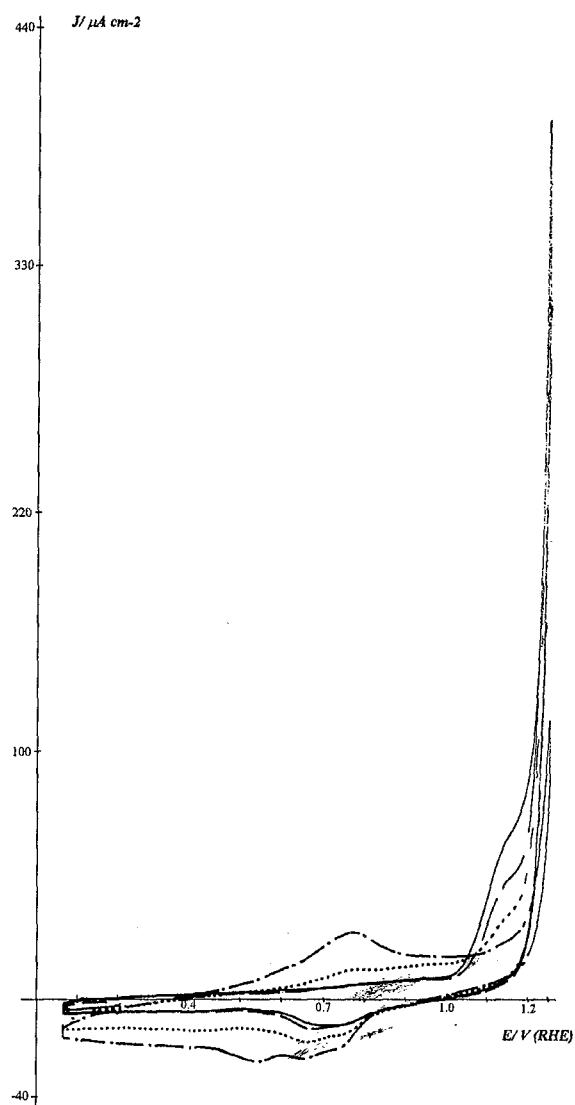
Figuras 4.8) Voltagrama del primer ciclo de la oxidación electroquímica de 4-ABA 0.01 M en HClO_4 0.1 M sobre un electrodo de oro .
Potencial límite de 1.6V

$v = 50 \text{ mV/s}$

Figuras 4.9) Voltagramas registrados durante la oxidación electroquímica de 4-ABA 0.01 M en HClO_4 0.1 M sobre un electrodo de oro .
Potencial límite de 1.25V

Barridos : 1° (—), 2° (---), 5° (.....) 25° (-●-)

$v = 50 \text{ mV/s}$



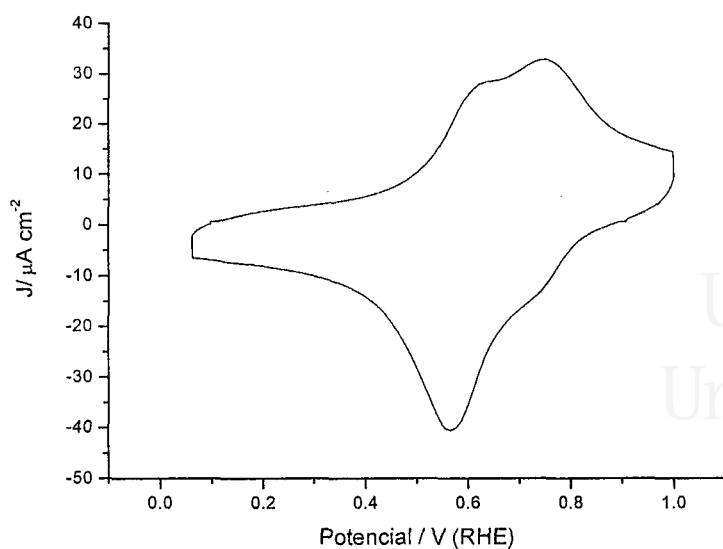


Figura 4.10) Voltograma estabilizado del electrodo de oro modificado por la película polimérica creada por la oxidación electroquímica de 4-ABA 0.01 M en HClO_4 0.1 M $v = 50 \text{ mV/s}$

4-2-D- Comparación de la oxidación de los isómeros del ácido aminobenzoico sobre oro

La tabla 4.1 muestra los valores de potenciales de inicio y máximos de los picos de oxidación de los tres isómeros de ácido aminobenzoico en ácido perclórico 0.1 M y en concentración 0.01M. Podemos observar un potencial más positivo para los isómeros *meta* y *para* que podría indicar una mayor estabilidad de dichos isómeros frente al *orto*. Se observa, además, la misma tendencia en las cargas de oxidación, es decir; el orden de mayor a menor carga es *orto* > *para* > *meta*; igual que ocurriría en el caso de utilizar un electrodo de platino.

Tabla 4.1. Potenciales para los inicios de la oxidación de los monómero, potenciales de los picos principales anódicos y carga voltamétrica medida para la oxidación de los ácidos 2, 3 y 4-aminobenzoico sobre oro en HClO_4 0.1M

	E_{inicio}/V	E_{pico}/V	$J_{\text{max}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$Q^{(*)}$ oxidación/ μC
Ácido 2-aminobenzoico	1.08	1.25	1210	980
Ácido 3-aminobenzoico	1.17	1.32	995	620
Ácido 4-aminobenzoico	1.17	1.31	1050	730

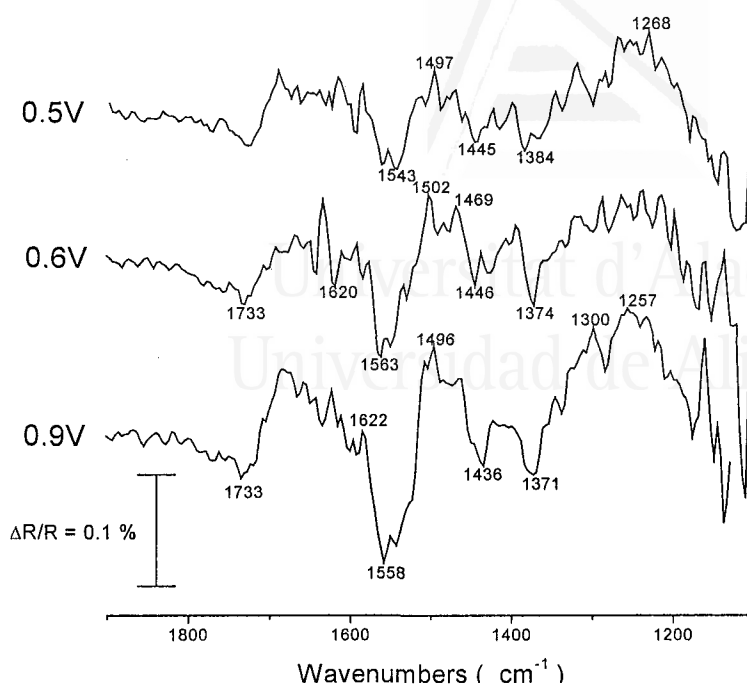
(*) Calculado desde 1.0V hasta 1.6V y sin la corrección de la capacidad de la doble capa.

4-3 Caracterización de los polímeros mediante espectroscopía FT-IR in-situ

4-3-A- FT-IR de Poli(2-ABA)

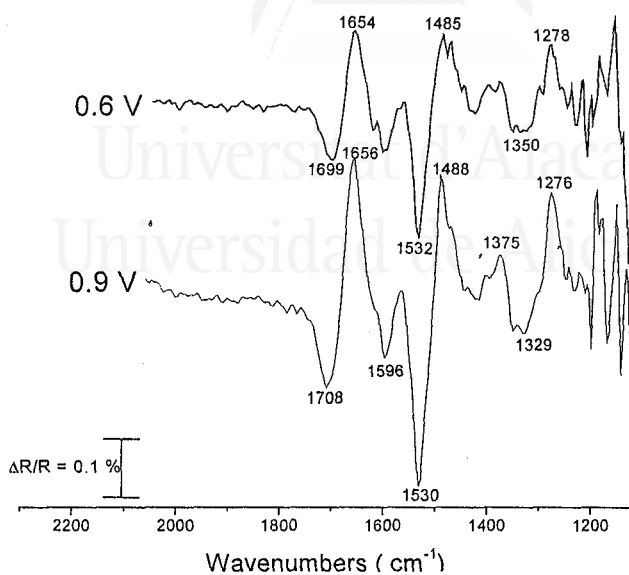
Para analizar las especies producidas durante la oxidación de 2-ABA se realizó el espectro FT-IR que se muestra en la figura 4.11. El procedimiento experimental ha sido el mismo que el del capítulo anterior, tras obtener una película polimérica sobre el electrodo de oro según el procedimiento de la sección 4-2-A, se lava con agua ultrapura, se introduce en la célula a potencial controlado de 0.2V y se presiona sobre el prisma de CaF_2 . A continuación se registra un voltograma en la célula electroquímica en HClO_4 0.1M y en ausencia de monómero, obteniéndose un perfil como de la figura 4.4, tras lo cual se toman 1000 interferogramas de forma alternada entre el potencial de referencia 0.2V y el de muestra. En la figura 4.11 se muestran los espectros obtenidos para los potenciales indicados. A 0.5V se observa la aparición de varias bandas cuyas intensidades aumentan con el potencial. Cuando el potencial es 0.9V, se observan dos bandas positivas a 1496 y 1683 cm^{-1} . La banda a 1496 cm^{-1} se puede asignar a la tensión C=C de anillos aromáticos mientras que la banda en 1683 cm^{-1} a la tensión C=O del grupo carboxílico. El carácter positivo de estas bandas indica la desaparición de estas especies al potencial de 0.9V. También se observa una clara banda negativa a 1558 cm^{-1} que puede asociarse a la vibración de tensión de enlaces C=N en unidades quinoides y una banda también negativa a 1733 cm^{-1} que puede asociarse a la tensión C=O del grupo carboxílico. Esta banda está relacionada con la banda a 1683 cm^{-1} ambas correspondientes a la tensión del carbonilo en ácidos carboxílicos. El desplazamiento de dicha banda puede indicarnos la formación de un enlace por puente de hidrógeno intermolecular al igual que lo sugerido en el caso del electrodo de platino.

Figura 4.11)
Espectros FT-IR
in-situ del Pol(2-ABA)
creada sobre el
electrodo de oro en
 HClO_4 0.1M.
Potencial de referencia
0.2V en todos los casos
Potenciales muestra
indicados en cada
espectro.
100 interferogramas a
cada potencial



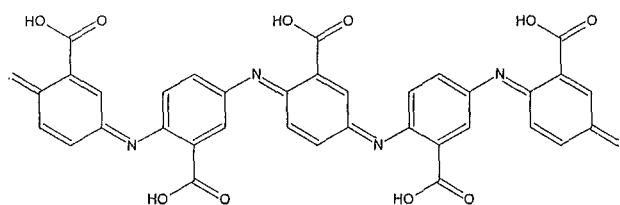
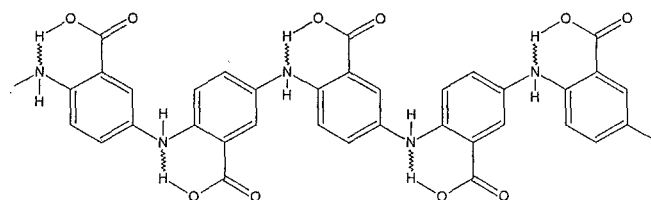
Se repitió el experimento utilizando agua deuterada para mejorar la zona próxima de 1640 cm^{-1} (figura 4.12), observándose dos bandas positivas en 1488 cm^{-1} correspondiente a la tensión $\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático y 1276 cm^{-1} correspondiente a la desaparición de aminas aromáticas (tensión $\text{C}-\text{N}$), pero se observa la aparición de dos nuevas bandas en 1708 cm^{-1} y 1530 cm^{-1} . La banda negativa en 1708 cm^{-1} que puede ser asociada a la tensión $\text{C}=\text{O}$ del grupo carbonilo del ácido carboxílico y la banda positiva en 1530 cm^{-1} que pueden ser asignadas a las tensiones $\text{C}-\text{C}$ y $\text{C}-\text{N}$ de las unidades quinoides y una banda negativa a 1329 cm^{-1} asignada a la tensión $\text{C}-\text{N}^{\bullet+}$ de unidades semiquinoides, y que, por tanto, están apareciendo durante la oxidación del polímero. Y por último podemos ver la aparición de una nueva banda positiva a 1656 cm^{-1} que podríamos asociar a la tensión del carbonilo del grupo carboxílico. Al igual que en agua normal se observa un desplazamiento de dicha banda con el potencial de aproximadamente 50 cm^{-1} que podría corresponder a la formación del enlace de hidrógeno intramolecular en el estado reducido del polímero.

Figura 4.12) Espectros FT-IR in-situ del Poli(2-ABA) creada sobre el electrodo de oro HClO_4 0.1M / D_2O . Potencial de referencia 0.2V en todos los casos. Potenciales muestra indicados en cada espectro. 1000 interferogramas a cada potencial



Por tanto, podemos considerar que la estructura del polímero es del tipo polianilina con la sustitución del grupo carboxílico en posición orto con respecto al nitrógeno. Así, la forma reducida del polímero a potenciales menos positivos podría corresponder al grupo amino protonado a través del grupo -OH del ácido carboxílico con la formación de un enlace intramolecular (Esquema 4.1). Y la forma oxidada (a potenciales más positivos) daría lugar a la formación de un anillo quinoide con la aparición de un grupo imino, liberando de nuevo al grupo ácido (Esquema 4.2)

Esquema 4.1) Forma totalmente reducida del polímero poli(2-ABA) →

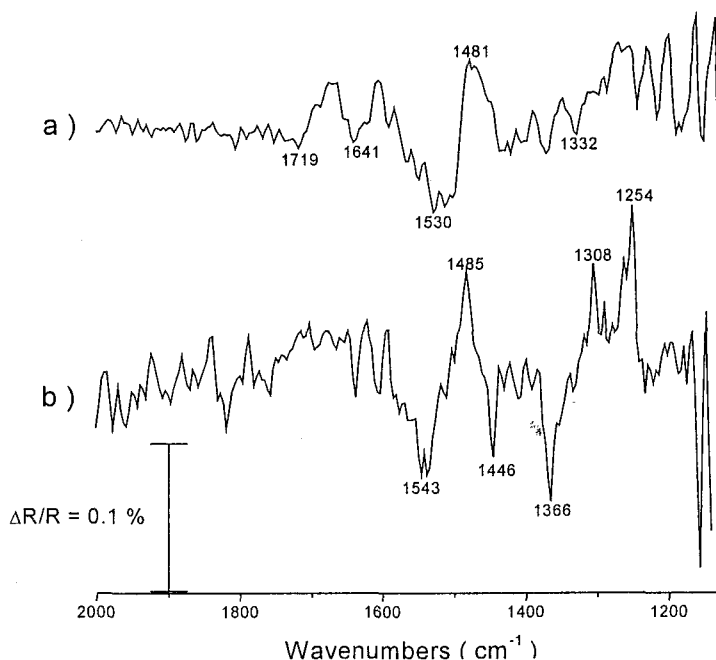


← Esquema 4.2) Forma totalmente oxidada del polímero poli(2-ABA)

4-3-B- FT-IR de Poli(3-ABA)

Los espectros FT-IR del poli(3-ABA) obtenidos en HClO_4 0.1M en H_2O y D_2O se muestran en la figura 4.13, en H_2O muestra bandas positivas a 1485 y 1308 cm^{-1} y bandas anchas negativas a 1543, 1446 y 1366 cm^{-1} . Las bandas positivas indican la desaparición del grupo funcional responsable de estas absorciones, mientras que las bandas negativas representan la aparición de especies al potencial muestra. Así, las bandas negativas próximas a 1446 cm^{-1} y 1543 cm^{-1} pueden asociarse a la vibración de tensión de enlaces C=C y C=N en estructuras quinoideas respectivamente, que aparecen a 0.9V. La banda positiva a 1485 cm^{-1} puede asignarse a la vibración de tensión C=C del anillo aromático que debido a su carácter positivo indica su desaparición a potenciales positivos.

Figura 4.13)
Espectros FT-IR in-situ
del Poli(3-ABA) creada
sobre el electrodo de oro
en HClO_4 0.1M
(a) D_2O y (b) H_2O
Potencial de referencia
0.2V. Potencial de
muestra 0.9V.
1000 interferogramas a
cada potencial



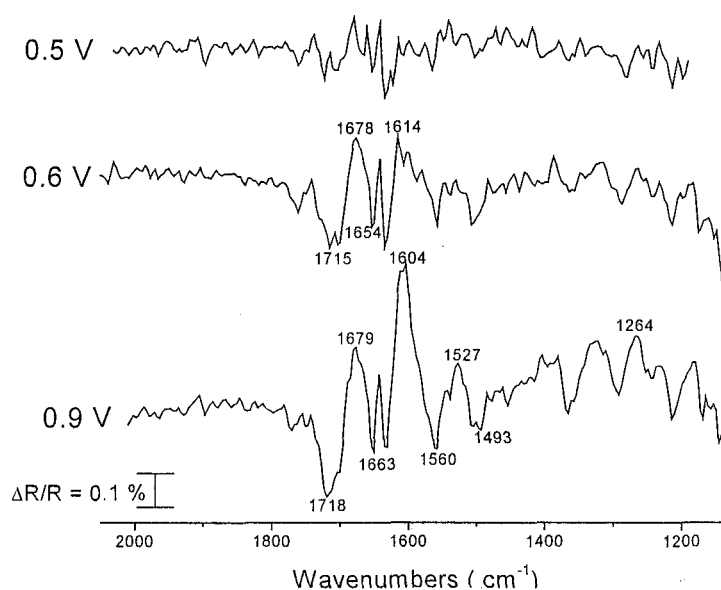
La banda a 1485 cm^{-1} está también presente en el espectro FT-IR en D_2O a 1481 cm^{-1} (figura 4.13.a), y se puede asignar al estiramiento C=C del anillo aromático, el cual desaparece durante la oxidación del polímero. En este caso, no se observa una banda clara asignable al grupo carbonilo; sin embargo, en agua deuterada si se observa una pequeña banda negativa a 1719 cm^{-1} se podría asignarse a éste grupo. Las bandas negativas observadas a 1641 cm^{-1} y 1530 cm^{-1} también está presente en D_2O y se puede atribuir al estiramiento C=C y C=N de los anillos quinoideas respectivamente, en las unidades producidas por la oxidación. También se puede observar una banda negativa a

aproximadamente 1332 cm^{-1} se puede asociar al estiramiento C-N de las aminas aromáticas al igual que se ha hecho para la polianilina.

4-3-C- FT-IR de Poli(4-ABA)

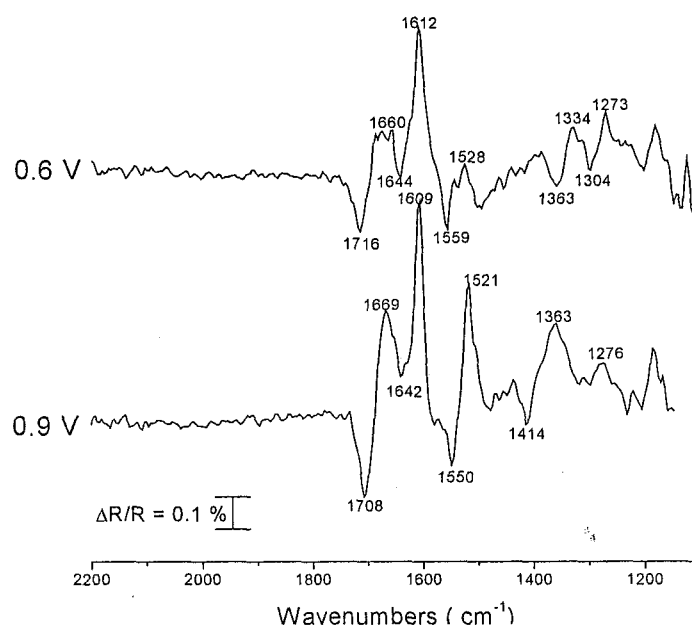
También se caracterizó el polímero del 4-ABA mediante espectroscopia FT-IR. Los espectros se obtuvieron trabajando en las mismas condiciones de electrolito y concentración que en los experimentos voltamétricos. En este caso el electrodo de oro modificado con la película polimérica se introdujo a potencial controlado de 0.2V , se presionó contra el prisma de CaF_2 y se tomaron 100 interferogramas al potencial de referencia a continuación se cambió al potencial hacia valores más positivos para recoger los espectros muestra. La figura 4.14, muestra los espectros obtenidos en H_2O a diferentes potenciales. En el espectro registrado a 0.5V no se observan bandas claras. Sin embargo, la intensidad de estas bandas aumenta con el potencial. A 0.9V aparecen dos bandas positivas a 1604 cm^{-1} y 1527 cm^{-1} que puede asignarse a la vibración de tensión C-C del anillo aromático que desaparece a potenciales más positivos.

Figura 4.14) Espectros FT-IR in-situ del Poli(4-ABA) creada sobre el electrodo de oro en HClO_4 0.1 M . los espectros se obtuvieron a los potenciales muestra indicados. Potencial de referencia 0.2V en todos los casos 100 interferogramas a cada potencial



Como antes, el carácter positivo de estas bandas significa que el anillo aromático está desapareciendo al potencial de muestra. Además, se observan dos bandas negativas a 1632 cm^{-1} y 1663 cm^{-1} que podrían asignarse a la vibración de tensión C=C del anillo en estructuras quinoides. Sin embargo, éstas bandas están distorsionadas por la absorción característica del H_2O . Además aparece una banda negativa a 1718 cm^{-1} que podría asociarse a la tensión C=O del grupo carboxílico. Esta banda estaría relacionada con la banda positiva a 1679 cm^{-1} que podría corresponder a la tensión del C=O en ácidos carboxílicos que forman un enlace de hidrógeno intermolecular, su carácter positivo indica que dicho enlace se libera en el estado oxidado del polímero [8].

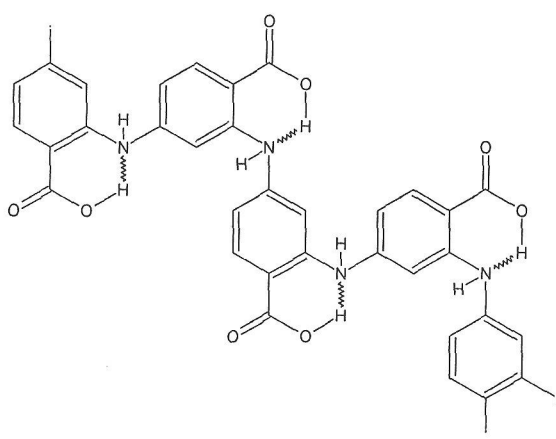
Figura 4.15)
Espectros FT-IR in-situ del
Poli(4-ABA) creada sobre el
electrodo de oro en
 HClO_4 0.1 M/ D_2O los espectros
se obtuvieron a los potenciales
muestra indicados.
Potencial de referencia 0.2V en
todos los casos
500 interferogramas a cada
potencial



La figura 4.15 muestra los espectros obtenidos en agua deuterada en la que se observan claramente las bandas negativas a 1644 cm^{-1} y 1559 cm^{-1} asociadas a la formación de unidades quinoides, así como las bandas positivas alrededor de 1610 cm^{-1} y 1528 cm^{-1} relacionadas con la desaparición del anillo aromático. Se observa además la banda bipolar a 1716 cm^{-1} y 1669 cm^{-1} correspondiente a la tensión del C=O del ácido carboxílico.

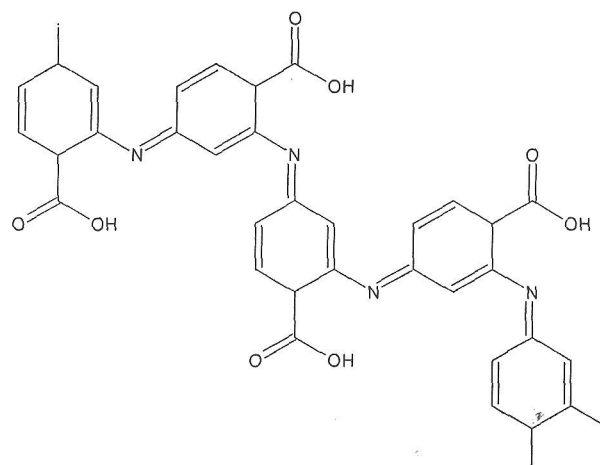
Por tanto, podríamos considerar que la estructura del polímero corresponde a una estructura como la mostrada en el esquema 4.3 en la que la sustitución del grupo amino se realiza en la posición *orto* con respecto al grupo carboxílico. La forma

reducida del polímero a potenciales menos positivos podría corresponder al grupo amino protonado a través del grupo -OH del ácido carboxílico con la formación de un enlace intramolecular (Esquema 4.3). Y la forma oxidada (a altos potenciales) daría lugar a la formación de un anillo quinoide con la aparición de un grupo imino, liberando de nuevo al grupo ácido (Esquema 4.4). Es de destacar en este caso que en la forma totalmente oxidada todos los anillos aromáticos están en forma de imina a diferencia de los otros dos polímeros en los que la estructura era tipo polianilina con la mitad de los anillos quinoides en la forma oxidada.



← Esquema 4.3) Forma totalmente reducida del polímero poli(4-ABA)

Esquema 4.4) Forma totalmente oxidada del polímero pol(4-ABA) →



4-4 Caracterización de los polímeros mediante microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido ha sido utilizada para obtener información sobre la morfología de las películas poliméricas creadas. Estas películas han sido obtenidas por oxidación electroquímica de los isómeros del ácido aminobenzoico 0.01 M en una disolución de ácido perclórico 0.1 M barriendo durante 25 ciclos entre 0.06V y 1.25V. Podemos ver en la figura 4.16, las micrografías obtenidas a 3000 aumentos. Como se puede apreciar, el depósito presenta un aspecto muy homogéneo y liso y diferente a la superficie de oro sin recubrir. Podemos considerar que el polímero cubre toda la superficie del electrodo de oro, aunque el espesor es francamente pequeño.



Figura 4.16-a) Micrografía electrónica de barrido de la superficie del electrodo de oro recubierto por la película polimérica generada por oxidación electroquímica del 2-ABA 0.01M durante 25 ciclos hasta el potencial límite 1.25 V (3000 aumentos). La zona situada a la izquierda de la interfase (más oscura) corresponde al Poli(2-ABA) y la de la derecha muestra el electrodo sin recubrir



Figura 4.16-b) Micrografía electrónica de barrido de la superficie del electrodo de oro recubierto por la película polimérica generada por oxidación electroquímica del 3-ABA 0.01M durante 25 ciclos hasta el potencial límite 1.25 V (3000 aumentos).

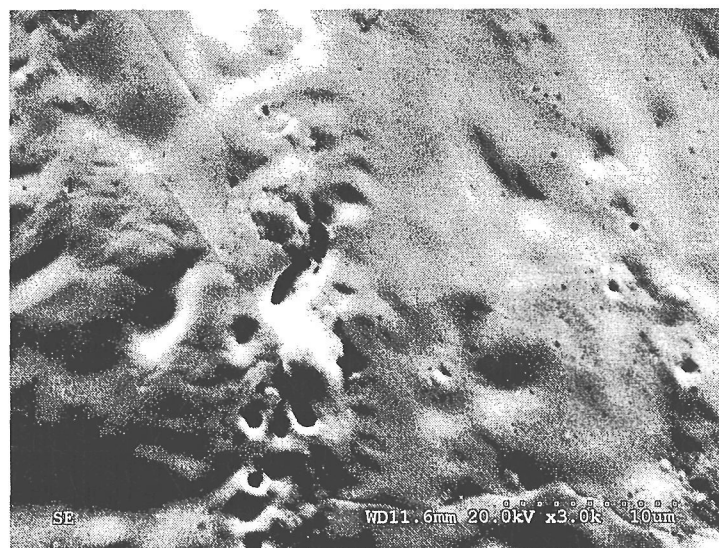


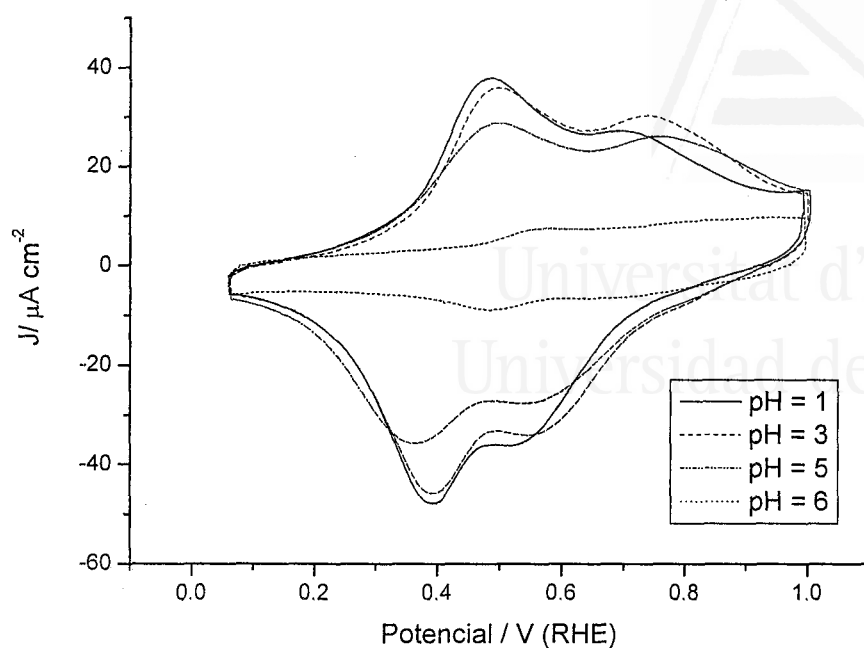
Figura 4.16-c) Micrografía electrónica de barrido de la superficie del electrodo de oro recubierto por la película polimérica generada por oxidación electroquímica del 4-ABA 0.01M durante 25 ciclos hasta el potencial límite 1.25 V (3000 aumentos).

4-5 Comportamiento de los polímeros obtenidos a diferentes pHs

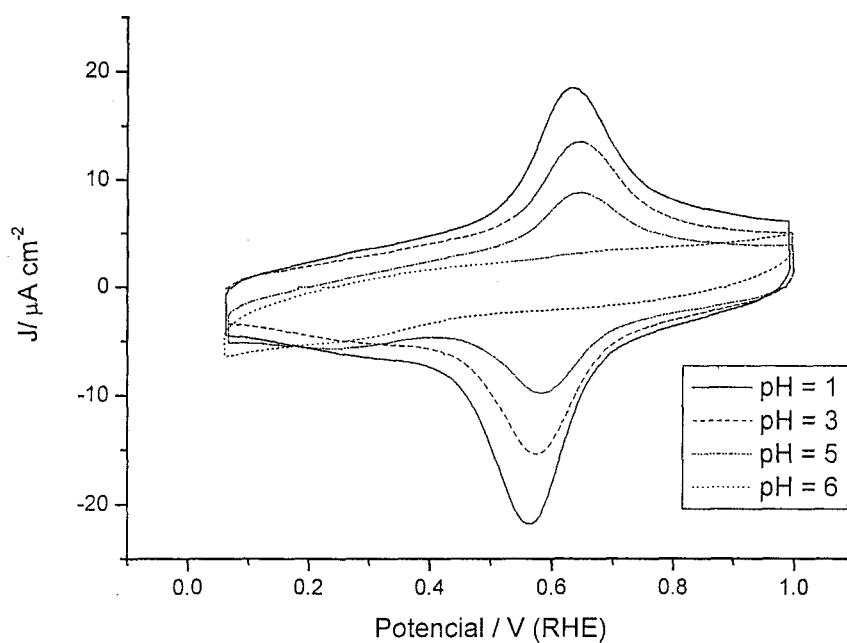
Hasta ahora sólo hemos comprobado el comportamiento voltamétrico de las películas a un valor de pH muy ácido ($\text{pH} \approx 1$). En este apartado, vamos a ver cómo influye el pH en el voltograma y en el comportamiento de las películas poliméricas obtenidas. Las repuestas voltamétricas de los polímeros en los diferentes pHs se muestran en la figura 4.17. Al igual que ocurría con el electrodo de platino, se observa una disminución en la respuesta voltamétrica con el aumento del pH. En la tabla 4.2 se observa que la carga voltamétrica asociada a los procesos redox disminuye con el aumento del pH y desaparecen a valores próximos a 6. Podemos decir que la película polimérica se disuelve totalmente en el electrolito soporte a $\text{pH} = 6$ puesto, si el electrodo se lleva de nuevo a $\text{pH} = 1$ se observa un voltograma parecido del blanco del electrodo de oro.

	<i>Poli(2-ABA) $Q_{\text{oxidación}}/\mu\text{C}$</i>	<i>Poli(3-ABA) $Q_{\text{oxidación}}/\mu\text{C}$</i>	<i>Poli(4-ABA) $Q_{\text{oxidación}}/\mu\text{C}$</i>
<i>pH = 1</i>	95	35	38
<i>pH = 3</i>	91	27	29
<i>pH = 5</i>	82	17	26
<i>pH = 6</i>	24	10	13

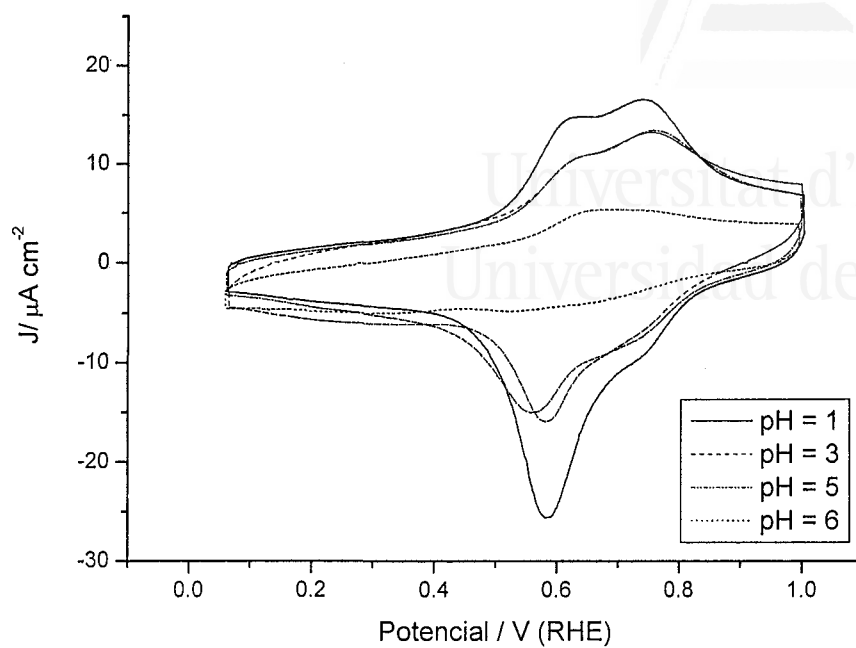
Tabla 4.2) Valores de las cargas voltamétricas de la oxidación de los tres polímeros obtenidos "Poli(2-ABA), Poli(3-ABA) y Poli(4-ABA)" calculado desde 0.3 V hasta 0.9 V en disoluciones de HClO₄ de diferentes pHs



Figuras 4.17-a) Efecto del pH sobre los voltagramas del electrodo de oro modificado por las películas poliméricas creadas por la oxidación electroquímica de 2-ABA $10^{-2} M$ en $HClO_4$ $0.1 M$ $v = 50 mV/s$



Figuras 4.17-b) Efecto del pH sobre los voltagramas del electrodo de oro modificado por las películas poliméricas creadas por la oxidación electroquímica de 3-ABA $10^{-2} M$ en $HClO_4$ $0.1 M$ $v = 50 mV/s$



Figuras 4.17-c) Efecto del pH sobre los voltagramas del electrodo de oro modificado por las películas poliméricas creadas por la oxidación electroquímica de 4-ABA 10^{-2} M en HClO₄ 0.1 M $v = 50$ mV/s

4-6- Conclusiones

- 1- La electropolimerización de los isómeros de ácido aminobenzoico en disoluciones acuosas ácidas sobre electrodos de oro, forma películas poliméricas electroactivas.
- 2- De los experimentos FT-IR in-situ se puede concluir que la forma reducida de los polímeros del ácido aminobenzoico a potenciales menos positivos indican la presencia de anillo benceno aromático, mientras que este anillo desaparece a potenciales más positivos y se oxida a las unidades quinoides con el grupo imino.
- 3- La microscopía electrónica de barrido muestra un recubrimiento muy uniforme de la superficie de oro pero con un espesor pequeño para los tres homopolímeros estudiados.
- 4- El comportamiento electroquímico de las películas poliméricas del ácido aminobenzoico muestra que son electroactivas hasta valores de $\text{pH} = 5$ debido a la presencia del grupo carboxílico en su estructura.
- 5- No existen diferencias significativas entre los resultados obtenidos empleando superficies de platino u oro.

4-7- Bibliografía

- 1- A.Hamelin, J Electroanal. Chem, 407 (1996) 1.
- 2- A.Hamelin. A.M.Martins. J. Electroanal. Chem 407 (1996) 13
- 3- H.Angerstein-Kozłowska, B.E.Conway, A.Hamelin, L.Stoicoviu, Electrochim Acta, 31 (1986) 1051
- 4- B.M.Ocko, J.Wang. A.Davenport, H.Isaacs, Phys, Rev. Lett, 65 (1990) 1466
- 5- I.M.Tidswell, N.M.Markovic, C.A.Lucas, P.N.Ross, Phys. Rev. B, 47 (1993) 1654.
- 6- X.Gao, A.Hamelin, M.J.Weaver, Phys. Rev. Lett 67 (1991) 618.
- 7- O.M.Magnussen, J.Wiechers, R.J.Behm, Surf. Sci 289 (1993) 139.
- 8- A. Benyoucef, F. Huerta, J.L. Vázquez and E. Morallón, Euro. Polymer J.
41 (2005) 843.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo - 5



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Electropolimerización sobre superficies de grafito y carbón vítreo

5-1 Caracterización voltamétrica de los electrodos de grafito y carbón vítreo

En general, la respuesta voltamétrica de un electrodo de grafito o carbón vítreo es de naturaleza capacitativa en un rango de potencial considerablemente ancho. Este rango de potenciales está limitado por los procesos de desprendimiento de hidrógeno y de oxígeno (junto con la corrosión del propio electrodo). En principio, los electrodos de carbón pueden usarse a potenciales más negativos y más positivos que el platino u oro en el mismo electrolito [1].

La figura 5.1, muestra los voltagramas típicos de los electrodos pulidos de grafito y carbón vítreo en HClO_4 0.1 M. En consonancia con el rango práctico de utilización del grafito (o carbón vítreo), la corriente registrada puede asociarse mayoritariamente al proceso de carga/descarga de la doble capa. Este proceso pseudocapacitativo queda reflejado en la existencia de un par de procesos reversibles característicos [2], que se perfilan con nitidez creciente en ciclos sucesivos hasta 1.6V. Esto es debido a que la oxidación incipiente de los electrodos, como el resto de carbones, conlleva un incremento de los grupos oxigenados superficiales. Fenómeno que se conoce como (activación del electrodo). La oxidación de los electrodos involucra los siguientes procesos en mayor o menor proporción :

- Formación de óxidos superficiales, que son precursores de la formación de

CO₂.

- Oxidación del agua y desprendimiento de oxígeno molecular.
- Corrosión del electrodo, con formación de CO₂ (y de CO en baja proporción) y de productos solubles como ácido melífico C₆(COOH)₆ o sus sales.

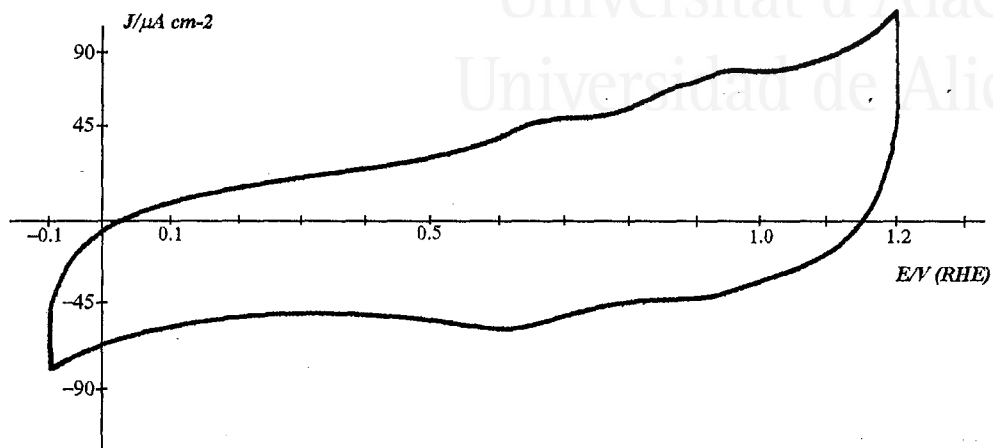


Figura 5.1-a) Voltograma estabilizado del electrodo de grafito en HClO₄, 0.1M. $v = 50 \text{ mV/s}$

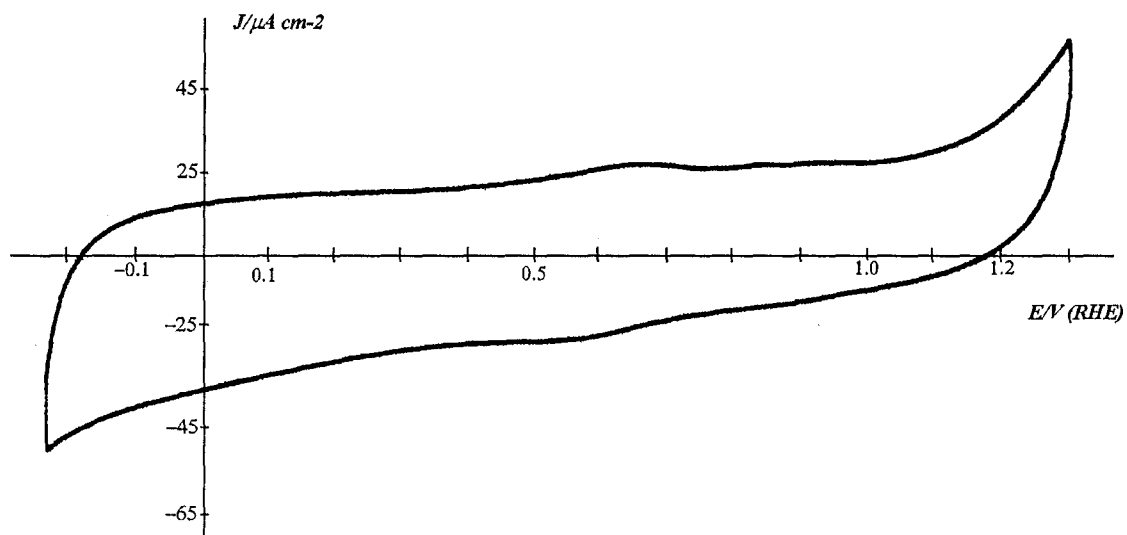


Figura 5.1-b) Voltograma estabilizado del electrodo de carbón vítreo en HClO₄, 0.1M. $v = 50 \text{ mV/s}$

5-2 Caracterización voltamétrica de los polímeros del ácido aminobenzoico

5-2-A- Electropolimerización sobre electrodos de grafito

- **Oxidación del ácido 2-aminobenzoico**

En este caso, la respuesta voltamétrica obtenida durante la oxidación del 2-ABA sobre un electrodo de grafito difiere considerablemente de la que se presentaba en los capítulos anteriores para los electrodos de platino y oro. La figura 5.2, muestra los voltagramas cíclicos registrados para un electrodo de grafito en una disolución de trabajo HClO_4 0.1 M que contenía 2-ABA 0.01 M. El contacto eléctrico se realizó a 0.2V, potencial al que no se aprecia reacción electroquímica e inmediatamente se inició el programa de polarización hasta -0.20V y, posteriormente hasta 1.20 V

Durante el primer barrido hasta 1.20V aparece un pico anódico a 1.18V relacionado con la oxidación del 2-ABA. En el barrido de potenciales en sentido negativo aparecen cuatro picos catódicos a 0.82V, 0.66V, 0.53V y 0.38V, respectivamente, relacionados con los picos anódicos del barrido positivo. Tras 25 barridos de potencial, se puede observar la existencia de dos pares redox claramente definidos, el primero 0.45/0.35 V y el segundo a 0.67/0.63 V. La figura 5.3 muestra la respuesta del polímero en ausencia de monómero en la disolución HClO_4 0.1M. Podemos ver la presencia de los dos procesos redox y que en el caso de la polianilina pueden deberse a la existencia de la transición desde el estado totalmente reducido, leucoemeraldina al estado conductor emeraldina en el primer proceso redox y la transición desde el estado emeraldina al estado completamente oxidado, pernigranilina, en el segundo proceso redox.

Es de destacar el elevado valor de la carga voltamétrica en comparación con la obtenida en electrodos metálicos.

Figura 5.2) Voltagramas registrados durante la oxidación electroquímica de 2-ABA 0.01 M en HClO_4 0.1 M sobre un electrodo de grafito. Barriendo hasta un potencial de 1.20V
Barridos : 1° (—), 2° (---),
5° (.....) 25° (-●-)
 $v = 50 \text{ mV/s}$

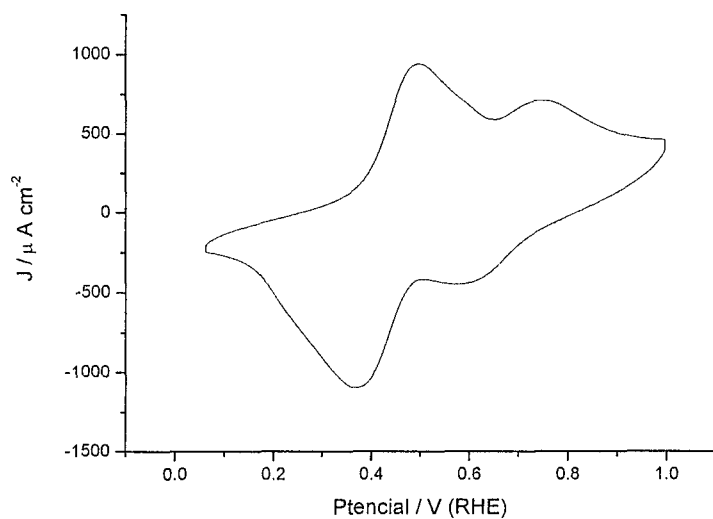
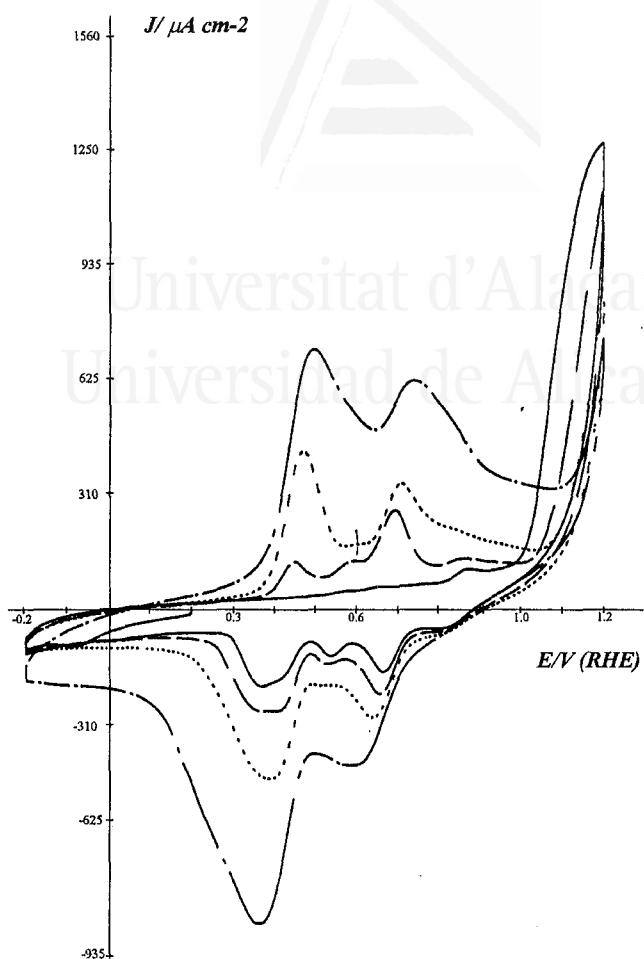


Figura 5.3) Voltograma estabilizado del electrodo de grafito modificado por la película polimérica creada durante la oxidación electroquímica de 2-ABA 0.01 M en HClO_4 0.1 M
 $v = 50 \text{ mV/s}$

• Oxidación del ácido 3-aminobenzoico

La figura 5.4 muestra los voltagramas registrados con un electrodo de grafito en una disolución de trabajo que contenía HClO_4 0.1 M y 3-ABA 0.01 M. El contacto eléctrico con la superficie se realizó a 0.2V e, inmediatamente, se inició el programa de oxidación entre los potenciales de -0.2V y 1.25V. A partir del segundo ciclo aparecen dos picos anódicos a potenciales 0.60V y 0.77V y dos picos catódicos a 0.57V y 0.71V. Sin embargo, a partir del tercer ciclo crece sólo un pico anódico y otro catódico, separados 130 mV. La figura 5.5, muestra la respuesta voltamétrica del poli(3-ABA) obtenido anteriormente tras lavar con agua ultrapura para eliminar cualquier resto de monómero que pudiera estar presente. El perfil voltamétrico obtenido se asemeja mucho al que se registra durante la polimerización con la aparición de un par redox aproximadamente a 0.66V. Al igual que en el caso del poli(2-ABA), resalta el hecho de la gran cantidad de material polimérico que se puede aislar sobre la superficie de grafito, mucho mayor que sobre los electrodos metálicos.

Figura 5.4)
 Voltagramas registrados durante la oxidación electroquímica de 3-ABA 0.01 M en HClO_4 0.1 M sobre un electrodo de grafito. Barriendo hasta un potencial de 1.25V
 Barridos : 1° (—),
 2° (---), 5° (.....)
 25° (-●-)
 $v = 50 \text{ mV/s}$

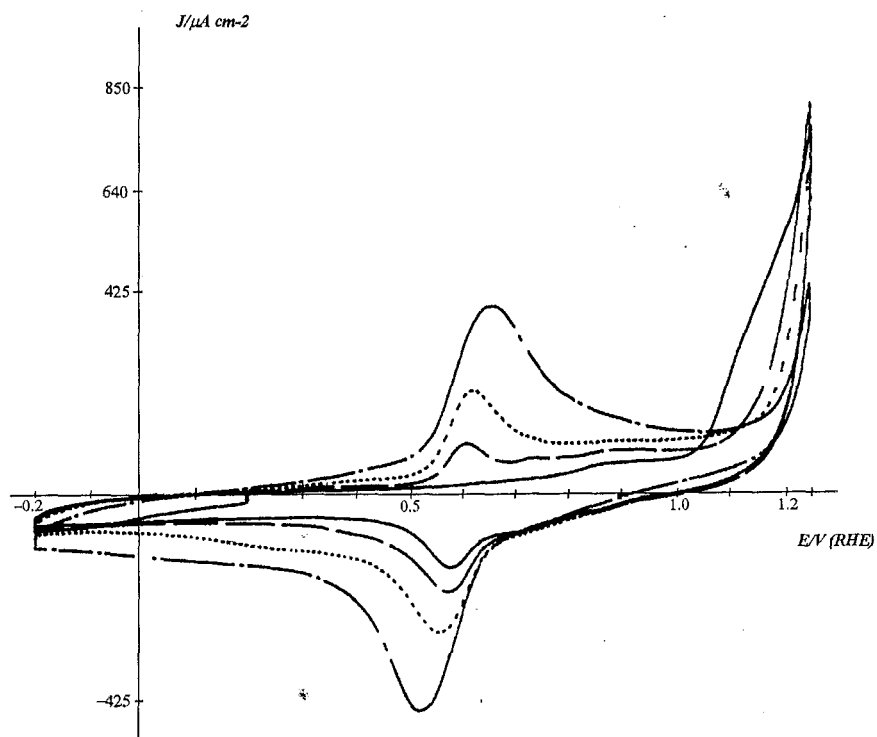
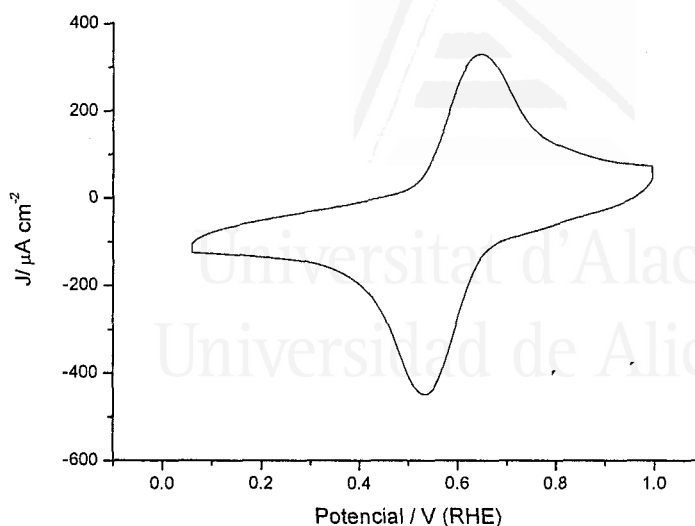


Figura 5.5) Voltagrama estabilizado del electrodo de grafito modificado por la película polimérica creada por la oxidación electroquímica de 3-ABA 0.01 M en HClO_4 0.1 M $\nu = 50 \text{ mV/s}$



• Oxidación del ácido 4-aminobenzoico

Después de estudiar la polimerización de los isómeros *orto*- y *meta*-aminobenzoico, se va a continuar con el isómero 4-ABA. Los voltagramas en la figura 5.6 indican que no hay un efecto especial durante la oxidación del 4-ABA 0.01 M en HClO_4 0.1 M ciclando entre los potenciales -0.2V y 1.25V. En el ciclo 25 se extrae el electrodo de la disolución, se lava con abundante agua para eliminar cualquier resto de monómero de la superficie y se registra su respuesta voltamétrica en una célula con electrolito soporte. El voltagrama así obtenido se muestra en la figura 5.7 que confirma la formación de una película polimérica de carácter electroactivo, con la presencia de los procesos redox a 0.60V y 0.80V respectivamente; siendo el segundo de mayor intensidad que el primero.

Figura 5.6) Voltagramas registrados durante la oxidación electroquímica de 4-ABA 0.01 M en HClO_4 0.1 M sobre un electrodo de grafito. Barriendo hasta el potencial de 1.25V Barridos: 1° (—), 2° (---), 5° (.....), 25° (-●-) $\nu = 50 \text{ mV/s}$

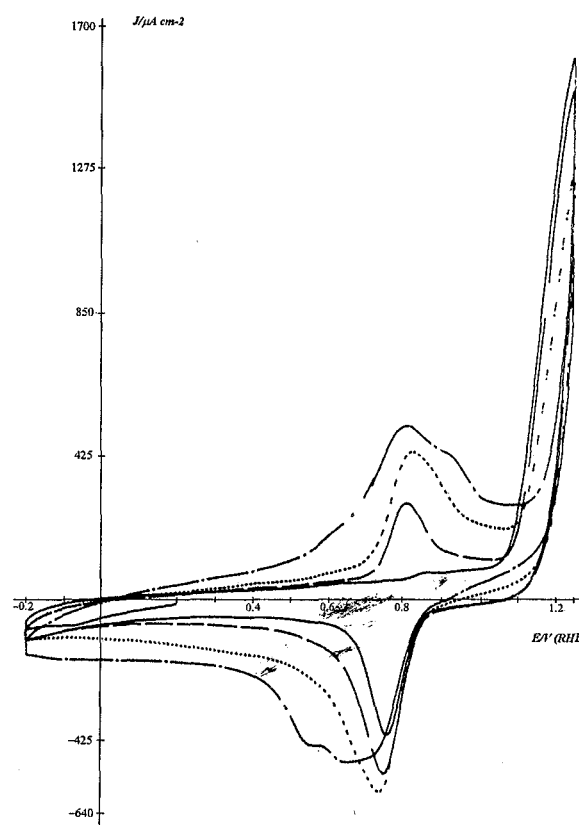
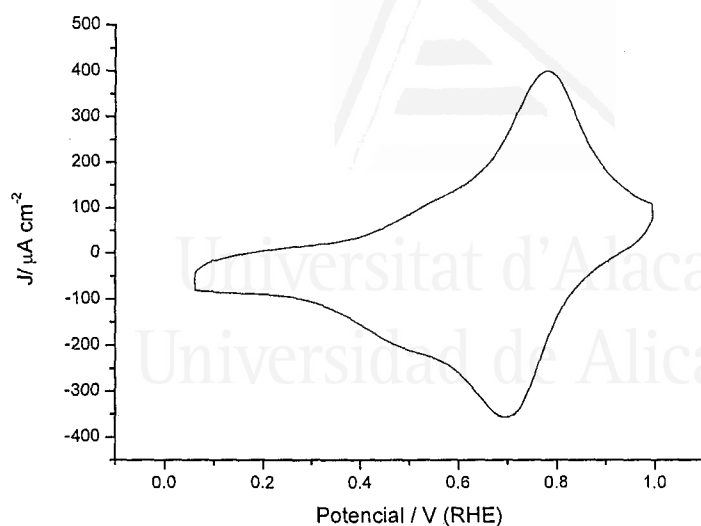


Figura 5.7) Voltagrama estabilizado del electrodo de grafito modificado por la película polimérica creada por la oxidación electroquímica de 4-ABA. 0.01 M en HClO_4 0.1 M $v = 50 \text{ mV/s}$

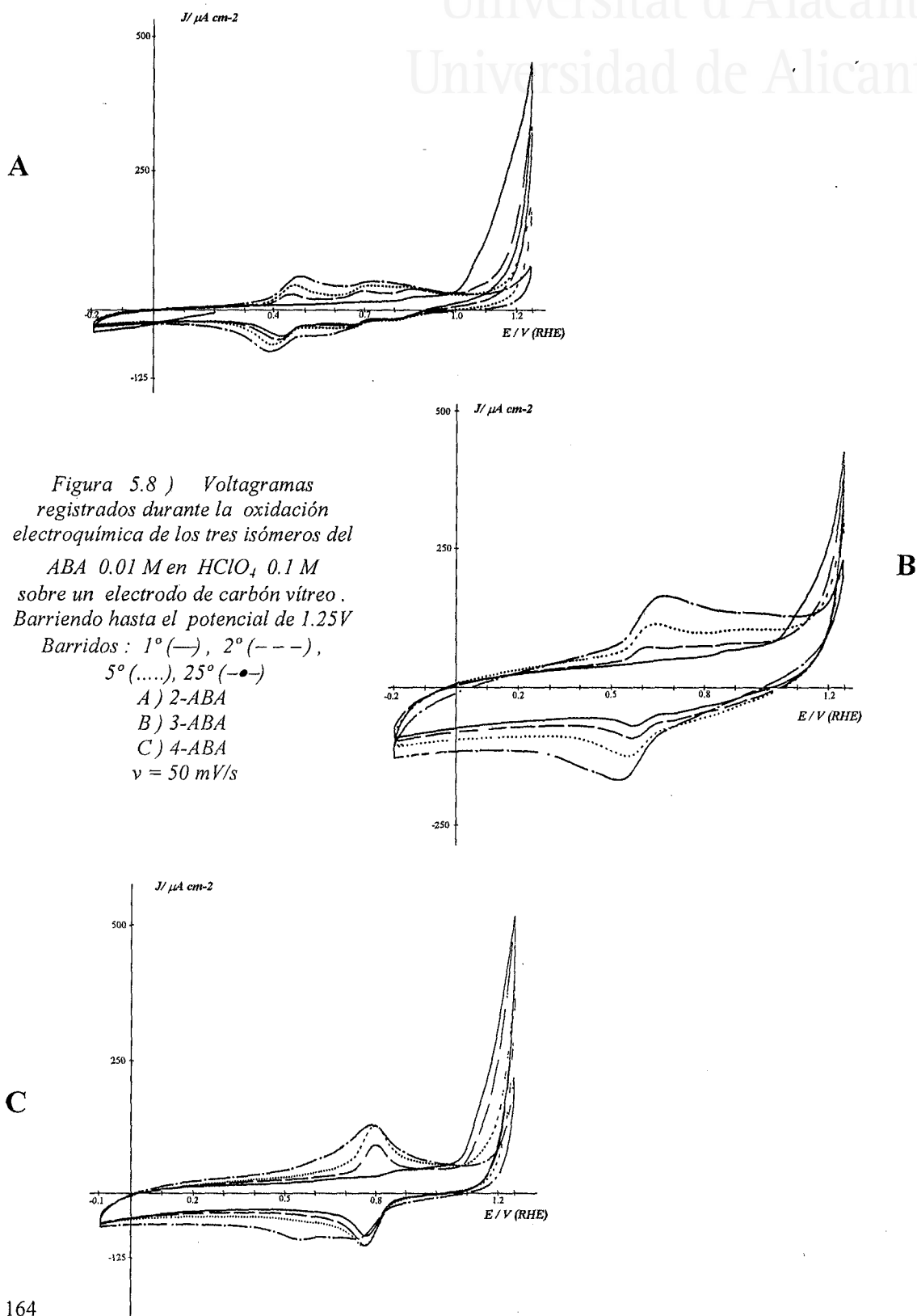


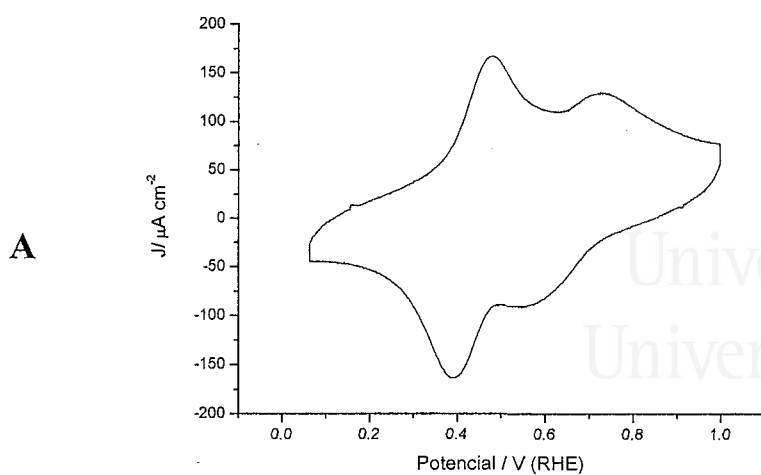
5-2-B- Electropolimerización sobre electrodos de carbón vítreo

La voltametría cíclica registrada durante la oxidación de cada uno de los isómeros del ácido aminobenzoico 0.01 M en HClO_4 0.1 M ha sido empleada para crear las películas poliméricas sobre electrodos de carbón vítreo (figura 5.8). Puede observarse que tras la oxidación de los isómeros del ácido aminobenzoico aparecen varios procesos redox que crecen con el ciclado y que asociamos al polímero electroactivo. Del mismo modo que se ha hecho con los electrodos de grafito, se ha utilizado la voltametría cíclica también para comprobar la existencia de los recubrimientos sobre la superficie de los electrodos y, a la vez, para obtener información acerca de las características electroquímicas de los electrodos modificados por estos recubrimientos (figura 5.9).

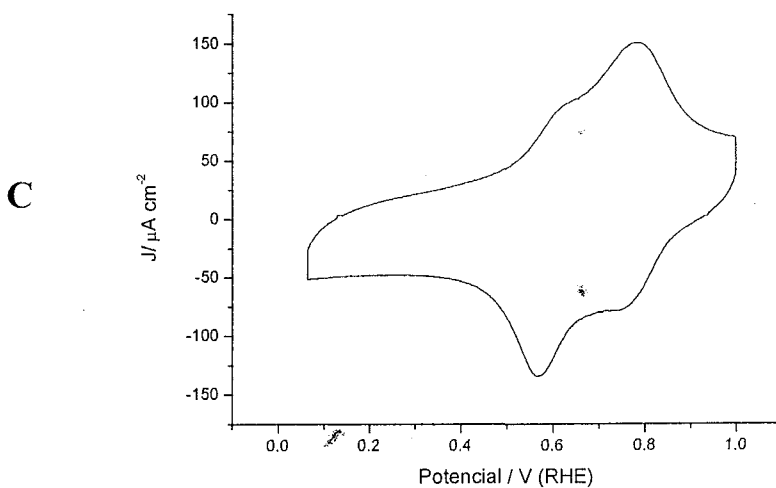
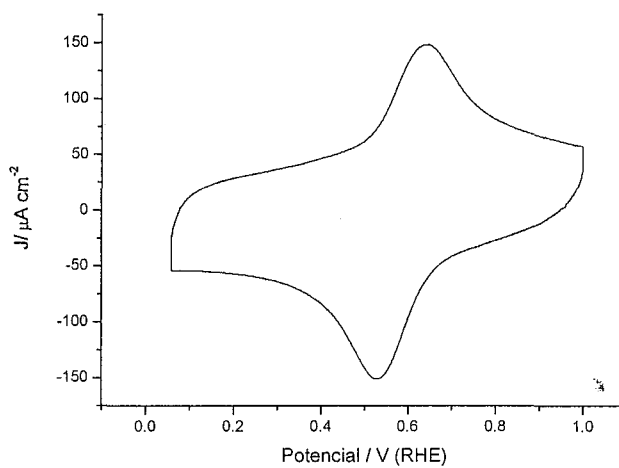
La comparación de la respuesta voltamétrica obtenida sobre los dos electrodos de carbón durante la síntesis de los tres polímeros indica que los materiales obtenidos son muy similares, mostrando procesos redox en el mismo rango de potenciales que los obtenidos sobre grafito. Por ejemplo, el poli(2-ABA) presenta dos procesos redox en (0.49/0.40 V) y (0.71/0.54 V), mientras que en el poli(3-ABA) muestra un par redox a (0.64/0.57 V) y el poli(4-ABA) presenta dos procesos redox aproximadamente a los mismos potenciales pero con una intensidad relativa diferente al obtenido sobre grafito.

Thiemann y Brett [3,4] han estudiado la homopolimerización de los ácidos aminobenzoicos sobre carbón vítreo en H_2SO_4 obteniendo unos perfiles voltamétricos diferentes a los aquí mostrados. Esta diferencia puede deberse al elevado potencial utilizado por estos autores ($1V_{ECS}$) durante la respuesta voltamétrica de los polímeros que puede provocar la degradación o sobreoxidación de los polímeros.





Figuras 5.9) Voltagramas estabilizados del electrodo de carbón vítreo modificado por la película polimérica creada durante la oxidación electroquímica de los tres isómeros del ABA 0.01 M en HClO_4 0.1 M
 A) Poli(2-ABA)
 B) Poli(3-ABA)
 C) Poli(4-ABA)
 $v = 50 \text{ mV/s}$



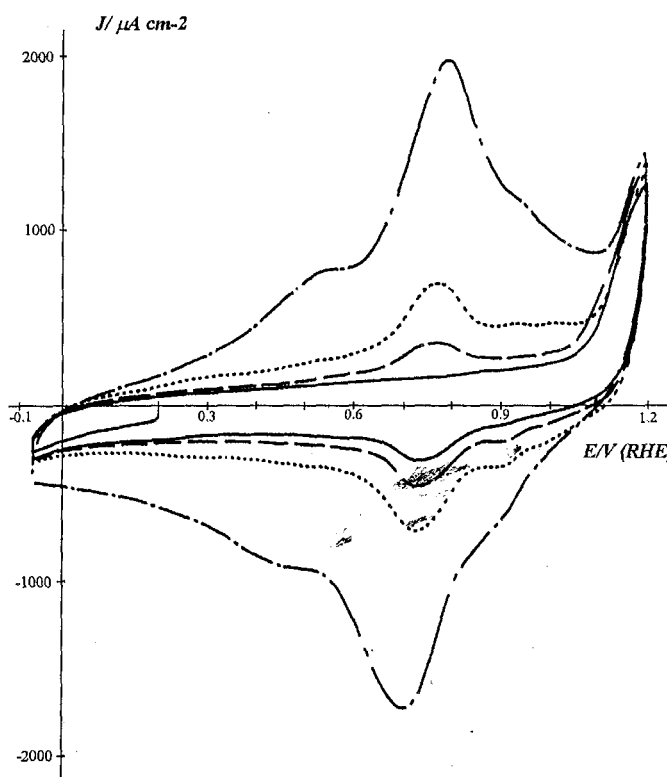
5-3 Copolimerización electroquímica de anilina y ácidos aminobenzoicos sobre grafito.

Si se compara el comportamiento de la electropolimerización de los isómeros de ABA en grafito y carbón vítreo; se observa que es con el grafito donde se obtienen mayores valores de carga asociada a los homopolímeros indicándonos que es con este electrodo con el que se obtienen mayores espesores de polímero. Por tanto, será con este electrodo con el que se estudie la copolimerización con anilina.

5-3-A- Oxidación de anilina

Para la comparación entre el comportamiento voltamétrico de la síntesis de los homopolímeros y los copolímeros empezaremos los experimentos de polimerización electroquímica de anilina 3 mM en HClO_4 0.1 M sobre un electrodo de grafito. La figura 5.10 muestra la oxidación de anilina hasta 1.20V; observándose el crecimiento desde el segundo barrido de procesos redox aproximadamente a 0.52V y 0.75V. En este caso; la corriente de oxidación a 1.20V no disminuye con el número de ciclos. El voltagrama del electrodo modificado por la película polimérica obtenida tras 25 ciclos hasta el potencial límite 1.20V en el electrolito soporte (figura 5.11) muestra dos procesos redox en 0.53/0.44 V y 0.73/0.69 V.

Figura 5.10) Voltagramas registrados durante la oxidación electroquímica de ANI 3 mM en HClO_4 0.1 M sobre un electrodo de grafito, barriendo hasta el potencial de 1.20V
Barridos: 1° (—), 2° (---), 5° (.....), 25° (-●-).
 $v = 50 \text{ mV/s}$



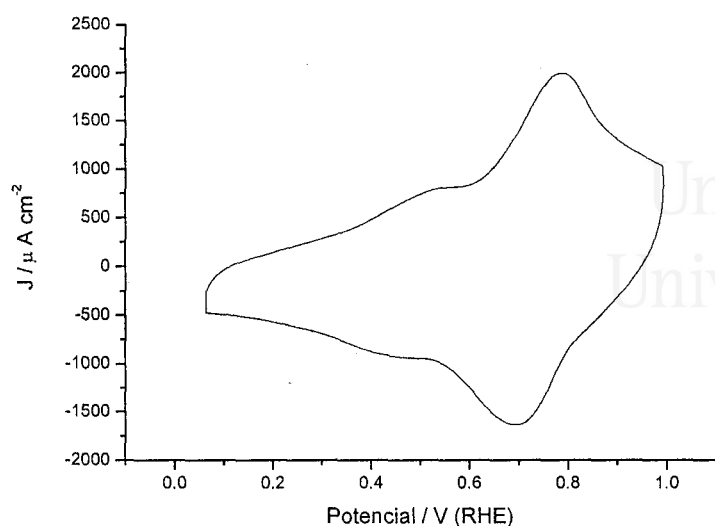


Figura 5.11) Voltograma estabilizado del electrodo de grafito modificado por la película polimérica creada por la oxidación electroquímica de ANI 3 mM en HClO_4 0.1 M $v = 50 \text{ mV/s}$

5-3-B- Oxidación de 2-ABA con ANI

Los voltagramas registrados durante la oxidación de 2-ABA 0.01M con ANI 3 mM en HClO_4 0.1 M sobre un electrodo de grafito se muestran en la figura 5.12. Tras el tratamiento mecánico y limpieza en ultrasonidos, el electrodo se introdujo en la disolución de trabajo a 0.2V y de inmediato se inició el programa de oxidación. La comparación del voltagrama registrado en la disolución que contiene sólo 2-ABA en ácido perclórico en las mismas condiciones (figura 5.2) indica que no existe una modificación importante, pero el crecimiento de la película polimérica es más rápido en los copolímeros. La respuesta voltamétrica del copolímero poli(2-ABA-co-ANI) en HClO_4 0.1 M figura 5.13 es muy semejante a la que se registra para un electrodo recubierto del homopolímero poli(2-ABA) en las mismas condiciones, observándose una mayor carga en el caso del copolímero. Se observa además un mayor aumento del segundo proceso redox asociado con la contribución de polianilina, por tanto, podríamos considerar que el copolímero es en bloques.

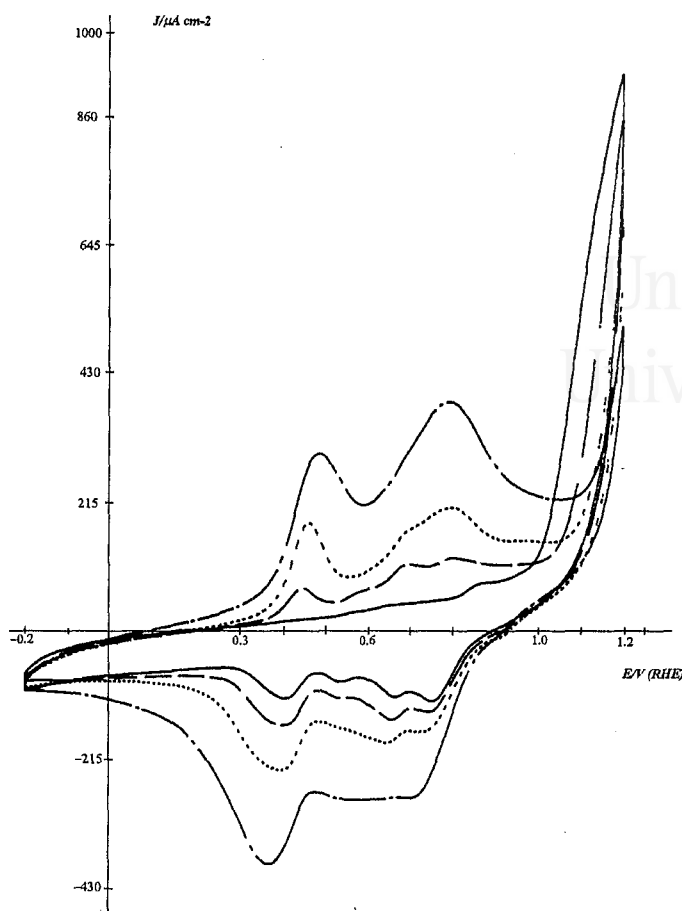
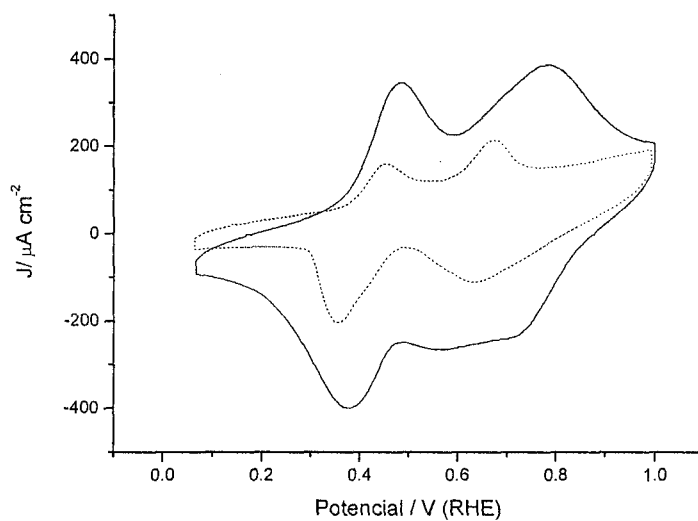


Figura 5.12) Voltagramas registrados durante la oxidación electroquímica de 2-ABA 0.01 M con ANI 3 mM en HClO_4 0.1 M sobre un electrodo de grafito, barriendo hasta un potencial de 1.25V
Barridos 1° (—), 2° (---), 5° (.....), 25° (-·-·)
 $v = 50 \text{ mV/s}$

Figura 5.13) Voltagramas estabilizados del electrodo de grafito modificado por la película polimérica creada por la oxidación electroquímica de 2-ABA. 0.01 M con ANI 3mM en HClO_4 0.1 M (línea continua) y del homopolímero poli(2-ABA) (línea discontinua)
 $v = 50 \text{ mV/s}$



5-3-C- Oxidación de 3-ABA con ANI

La figura 5.14, muestra los voltagramas registrados durante la electropolimerización de 3-ABA 0.01 M con anilina 3 mM en una disolución que contenía HClO_4 0.1 M sobre una superficie del grafito. El electrodo se sumergió a 0.2V y se inició el programa de polimerización hasta 1.25V. El perfil voltamétrico registrado durante la copolimerización de 3-ABA con anilina difiere del obtenido durante la homopolimerización de 3-ABA (figura 5.4). En este caso se observan dos procesos redox que crecen con el ciclado hasta 1.25V.

El estudio electroquímico sobre el electrodo modificado por el polímero poli(3-ABA-co-ANI) en una disolución que contenía sólo electrolito soporte HClO_4 0.1 M se muestra en la figura 5.15. Se observa en la figura 5.15 un par redox a 0.63/0.51 V que se corresponde con el obtenido para el homopolímero poli(3-ABA) y un segundo proceso redox a 0.79/0.73 V que indica la contribución de los anillos de anilina a la respuesta global del polímero. Se ha presentado en esta figura la respuesta de un electrodo de grafito modificado con poli(3-ABA), en el que se observa la ausencia del segundo proceso redox correspondiente a la polianilina. Por tanto, podemos considerar que el copolímero muestra una estructura en bloques, al igual que en el caso del platino.

Figura 5.14) Voltagramas registrados durante la oxidación electroquímica de 3-ABA 0.01 M con ANI 3mM en HClO_4 0.1 M sobre un electrodo de grafito, barriendo hasta un potencial de 1.25V
Barridos 1° (—), 2° (---), 5° (.....), 25° (-●-)
 $v = 50 \text{ mV/s}$

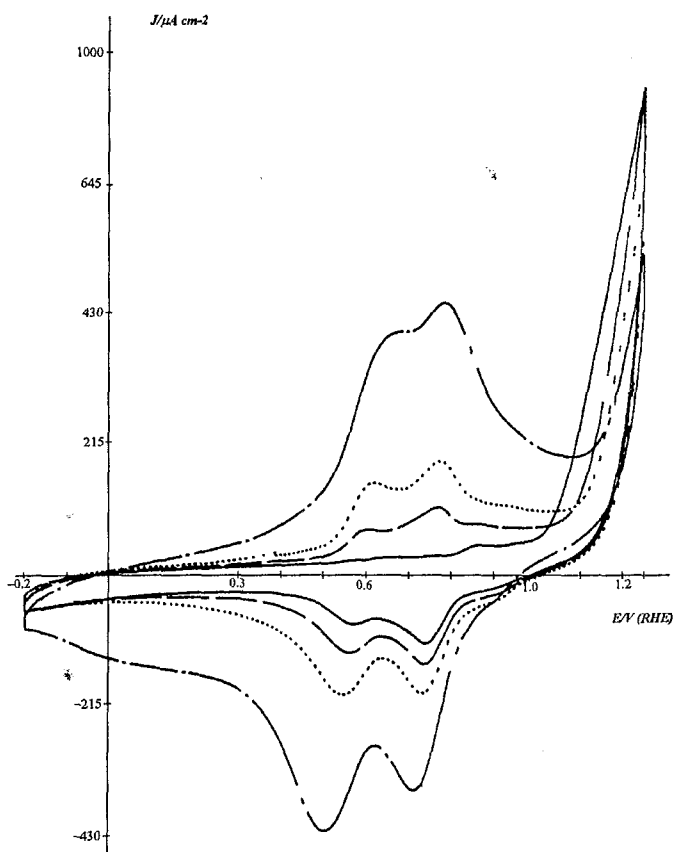
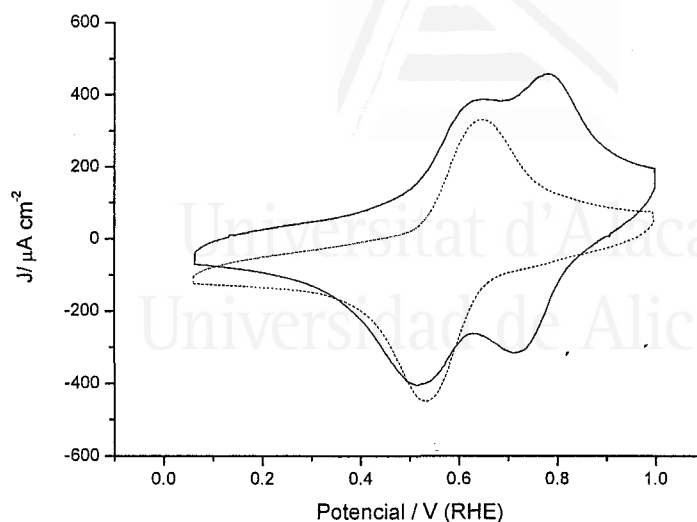


Figura 5.15) Voltagrama estabilizados de un electrodo de grafito modificado por la película polimérica creada por la oxidación electroquímica de 3-ABA 0.01 M con ANI 3 mM en HClO_4 0.1 M (línea continua) y del homopolímero Poli(3-ABA) (línea discontinua)



5-3-D- Oxidación de 4-ABA con ANI

La figura 5.16, muestra los voltagramas registrados durante la oxidación de 4-ABA 0.01 M y anilina 3 mM sobre un electrodo del grafito en condiciones experimentales semejantes a las empleadas en el caso de la homopolimerización. En general, la comparación de las curvas voltamétricas en presencia o en ausencia de anilina indica que el comportamiento electroquímico de estos polímeros es muy similar. También podemos observar que no hay un gran efecto de la presencia de la anilina a la respuesta electroquímica del copolímero poli(4-ABA-co-ANI) si se compara con el homopolímero poli(4-ABA) en la (figura 5.17). La cantidad de polímero creado sobre el electrodo es siempre mayor en la copolimerización del ácido aminobenzoico con anilina.

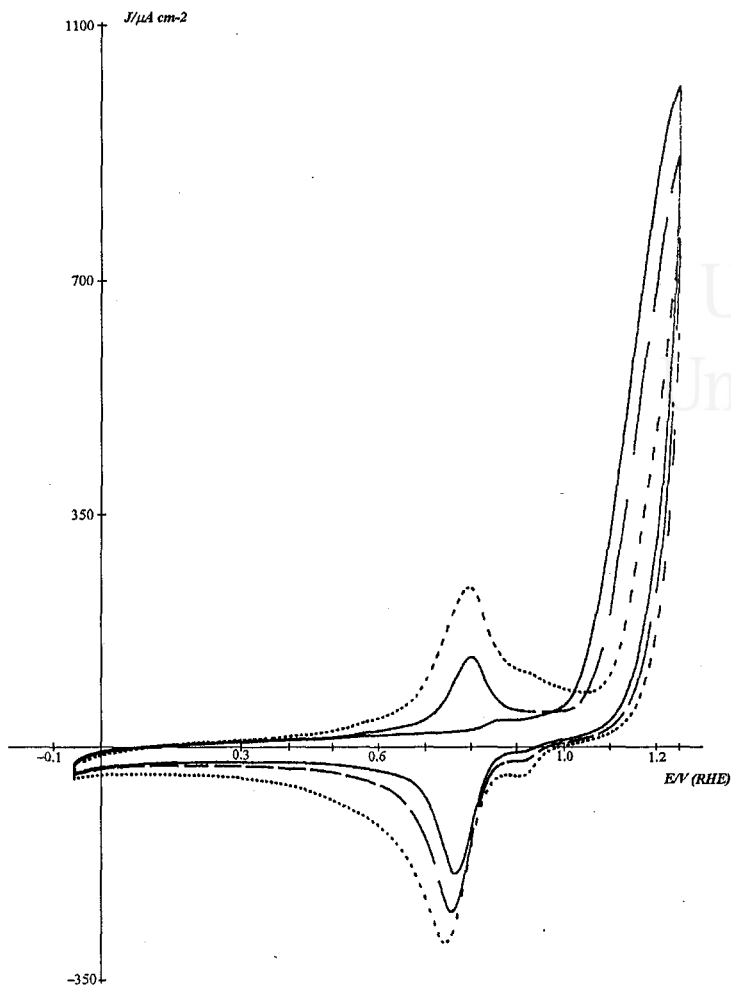
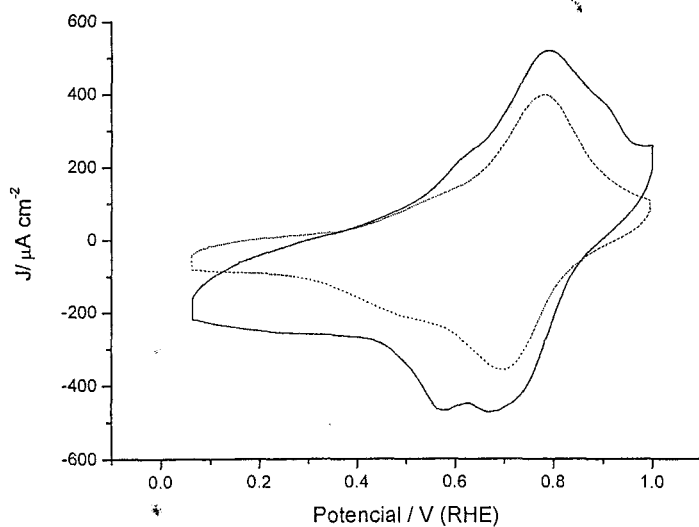


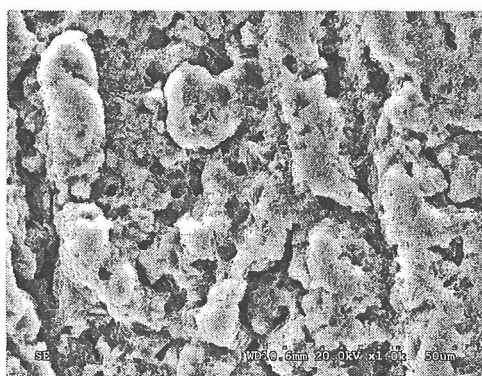
Figura 5.16) Voltagramas registrados durante la oxidación electroquímica de 4-ABA 0.01 M con ANI 3 mM en HClO_4 0.1 M sobre un electrodo de grafito. Barriendo hasta un potencial de 1.25 V. Barridos 1° (—), 2° (---), 5° (....), 25° (-●-) $v = 50 \text{ mV/s}$

Figuras 5.17) Voltagramas estabilizados del electrodo de grafito modificado por la película polimérica creada por la oxidación electroquímica de 4-ABA. 0.01 M con ANI 3 mM en HClO_4 0.1 M (línea continua) y del homopolímero Poli(4-ABA) (línea discontinua) $v = 50 \text{ mV/s}$



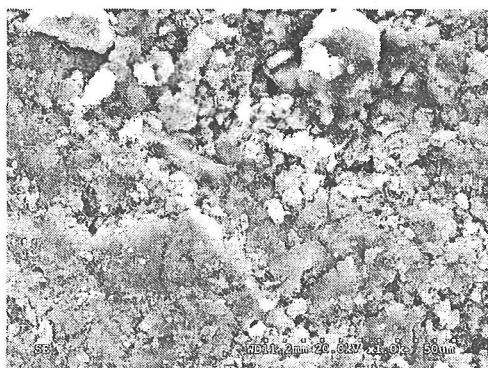
5-4 Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido de los polímeros y copolímeros obtenidos

En la figura 5.18, podemos ver la micrografía obtenida mediante SEM a 1000 aumentos de las diferentes superficies de los electrodos de grafito y carbón vítreo modificados por las películas poliméricas. Resulta evidente la existencia del depósito polimérico, que es el responsable de obturar los poros típicos de los electrodos pulidos.

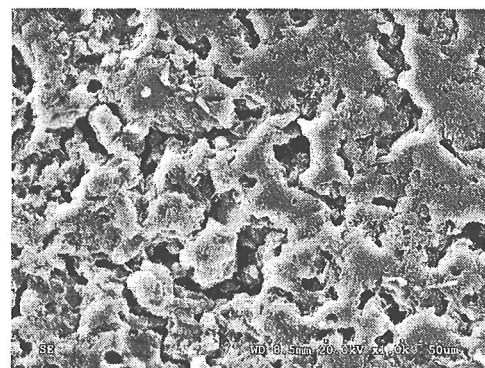


Grafito

Figura 5.18-a) Micrografía de la superficie del electrodo de grafito pulido (limpio)

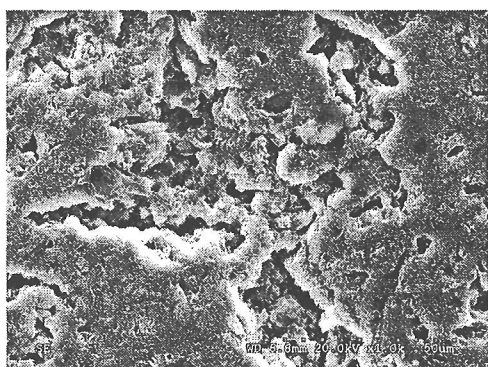


(a) Poli(2-ABA)

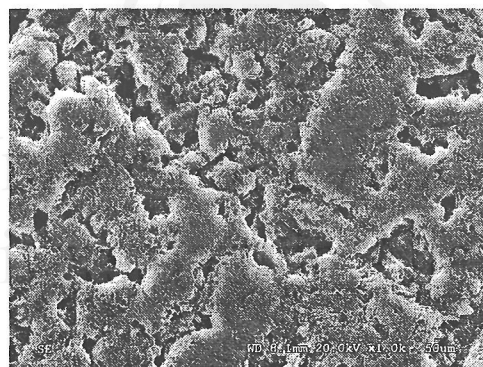


(b) Poli(2-ABA-co-ANI)

Figura 5.18-b) Micrografía de la superficie del electrodo de grafito recubierto por la película polimérica por oxidación electroquímica del 2-ABA 0.01 M (a) y del 2-ABA 0.01M con anilina 3 mM (b) durante 25 ciclos hasta el potencial limite 1.25

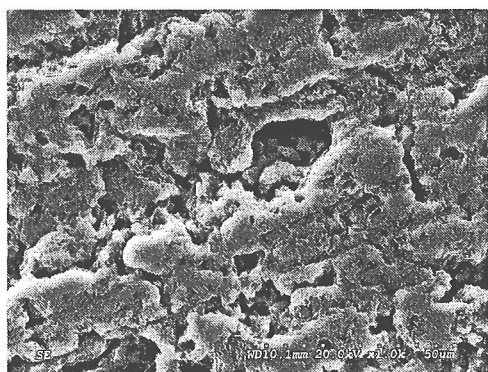


(a) Poli(3-ABA)

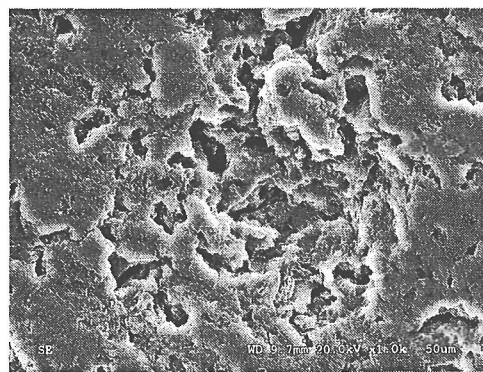


(b) Poli(3-ABA-co-ANI)

Figura 5.18-c) Micrografía de la superficie del electrodo de grafito recubierto por la película polimérica por oxidación electroquímica del 3-ABA 0.01 M (a) y del 3-ABA 0.01 M con anilina 3 mM (b) durante 25 ciclos hasta el potencial límite 1.25 V.

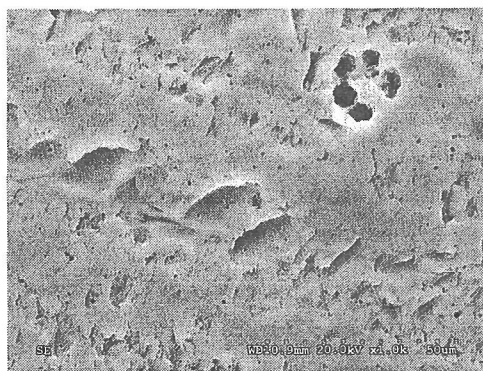


(a) Poli(4-ABA)



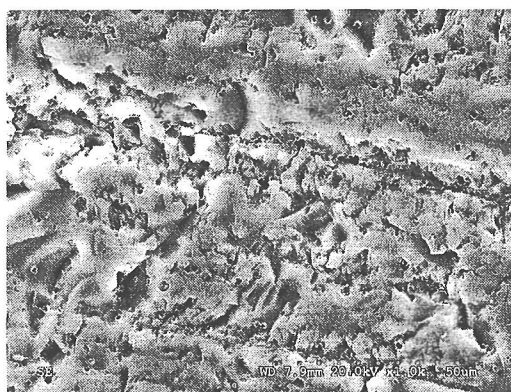
(b) Poli(4-ABA-co-ANI)

Figura 5.18-d) Micrografía de la superficie del electrodo de grafito recubierto por la película polimérica por oxidación electroquímica del 4-ABA 0.01 M (a) y del 4-ABA 0.01 M con anilina 3 mM (b) durante 25 ciclos hasta el potencial límite 1.25 V.

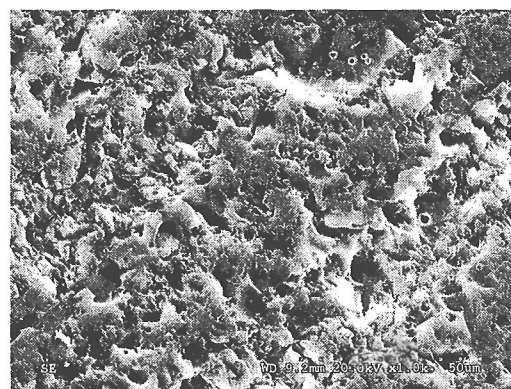


Carbón Vítreo

Figura 5.18-e) Micrografía de la superficie del electrodo de carbón vítreo pulido (limpio)

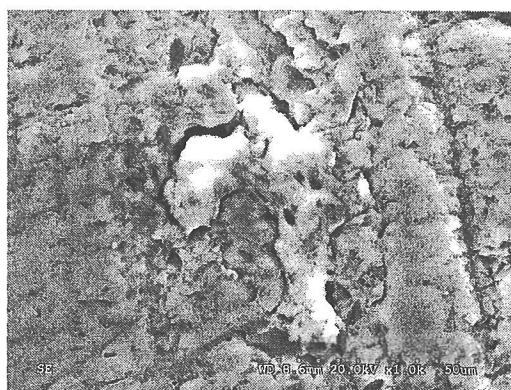


(a) Poli(2-ABA)

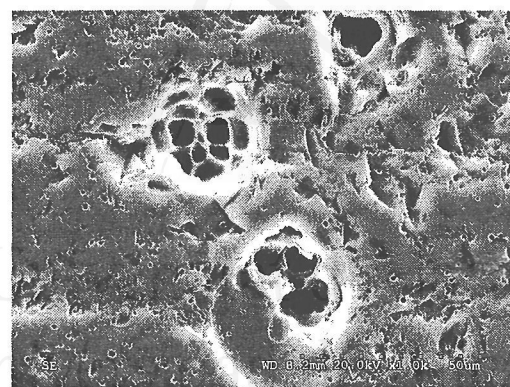


(b) Poli(2-ABA-co-ANI)

Figura 5.18-f) Micrografía de la superficie del electrodo de carbón vítreo recubierto por la película polimérica por oxidación electroquímica del 2-ABA 0.01 M (a) y del 2-ABA 0.01 M con anilina 3 mM (b) durante 25 ciclos hasta el potencial límite 1.25 V.

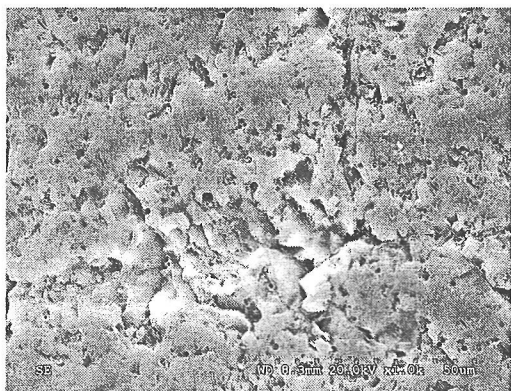


(a) Poli(3-ABA)

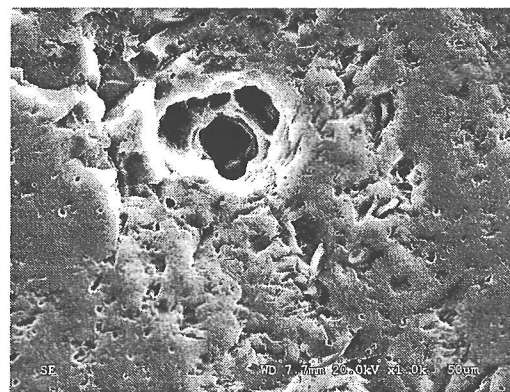


(b) Poli(3-ABA-co-ANI)

Figura 5.18-h) Micrografía de la superficie del electrodo de carbón vítreo recubierto por la película polimérica por oxidación electroquímica del 3-ABA 0.01 M (a) y del 3-ABA 0.01 M con anilina 3 mM (b) durante 25 ciclos hasta el potencial límite 1.25 V.



(a) Poli(4-ABA)



(b) Poli(4-ABA-coANI)

Figura 5.18-i) Micrografía de la superficie del electrodo de carbón vítreo recubierto por la película polimérica por oxidación electroquímica del 4-ABA 0.01 M (a) y del 4-ABA 0.01 M con anilina 3 mM (b) durante 25 ciclos hasta el potencial límite 1.25 V.

5-5- Conclusiones

- 1- La electropolimerización de los monómeros del ácido aminobenzoico en medio acuoso ácido sobre la superficie de grafito forma películas poliméricas electroactivas. Los polímeros creados son similares a los obtenidos sobre los electrodos de carbón vítreo.
- 2- La cantidad de material que es posible sintetizar sobre los electrodos de carbón es muy superior a la que se obtiene sobre electrodos metálicos.
- 3- Los materiales sintetizados por la copolimerización electroquímica de las mezclas del ácido aminobenzoico con anilina presentan un comportamiento electroactivo sobre grafito y carbón vítreo. Además, la carga voltamétrica de los copolímeros obtenidos aumenta respecto a la obtenida con los homopolímeros.
- 4- La caracterización voltamétrica de los copolímeros creados sobre la superficie de grafito muestra la existencia de dos pares redox. La carga asociada a estos procesos redox aumenta con la presencia de anilina en la disolución de polimerización.
- 5- Los copolímeros mantienen la respuesta voltamétrica tanto de los homopolímeros de los ácidos aminobenzoicos como de la anilina, indicando así una estructura en bloques principalmente para los Copolímeros obtenidos a partir de 2-ABA y 3-ABA.

5-6- Bibliografía

- 1- K. Kinoshita, Carbon Electrochemical and physicochemical properties, John Wiley & Sons, New York (1988)
- 2- César Quijada Tomás, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante (1997)
- 3- C. Thiemann, C.M.A. Brett. Synth.Met. 123 (2001) 1
- 4- C.M.A. Brett, C Thiemann. J.Electroanal.Chem. 538 (2002) 215



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo - 6



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Conclusiones generales

- 1- Durante la oxidación electroquímica de los monómeros del ácido aminobenzoico en disoluciones acuosas ácidas se crean películas poliméricas electroactivas sobre la superficie del electrodo correspondiente (platino, oro, grafito y carbón vítreo) que presentan distinta permeabilidad al electrolito y que tiene un espesor pequeño, siendo mayor en el caso de los electrodos carbonosos.
- 2- Los máximos de los picos de oxidación electroquímica de los 3-ABA y 4-ABA se producen casi al mismo potencial, mientras este pico de oxidación se da a potenciales menos positivos en el caso del monómero 2-ABA. Estos resultados indican que la oxidación del 2-ABA es más fácil sobre los electrodos estudiados.
- 3- De los estudios de espectroscopía infrarroja (FT-IR in-situ) se puede concluir que la estructura propuesta para los homopolímeros 2-ABA y 3-ABA es de tipo polianilina con los grupos carboxílicos en posición *orto* con respecto al grupo amino.
- 4- La presencia de cantidades pequeñas de anilina en la disolución aumenta la velocidad de la polimerización, obteniéndose copolímeros con estructura en bloques.
- 5- El comportamiento electroquímico de las películas poliméricas del ácido aminobenzoico muestra que, al contrario que la polianilina, son electroactivas a valores de pH por encima de 3. Esto es debido a la presencia del grupo carboxílico en la estructura del polímero. A pHs superiores a 5 los polímeros se disuelven rápidamente.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Apéndice –1



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Aplicaciones de los polímeros conductores

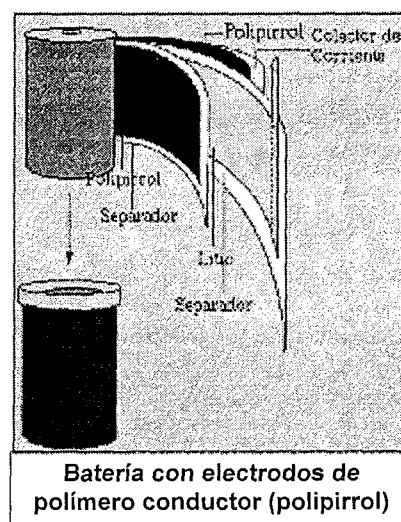
A continuación se presenten algunas aplicaciones de los polímeros conductores.

1-1 Baterías

Una de las aplicaciones más conocidas son las baterías recargables, éstas son de menor peso que las convencionales que contenían plomo y ácido sulfúrico, entre otras propiedades.

El uso de electrodos poliméricas evita el desgaste mecánico asociado a la disolución/deposición del electrodo que ocurre durante el proceso de carga y descarga de las baterías comunes ($\text{Pb}_{(s)} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}_{(aq)}$). Además los polímeros no contiene sustancias tóxicas ni contaminantes.

La oxidación reversible del polipirrol y otros polímeros conductores y la formación de polarones y bipolarones suponen el almacenamiento de cargas positivas a lo largo de la cadena polimérica. Otros polímeros, como el politiofeno, pueden ser reducidos almacenando radicales aniones y dianiones. El descubrimiento por Armand de que el polióxido de etileno disolvía, en estado fundido, al LiClO_4 , y de que se podían obtener láminas sólidas y transparentes desde esta disolución, con una elevada conductividad iónica, cierra el círculo para una batería totalmente polimérica y en estado sólido; ánodo, cátodo y electrolito [1-4].



Este tipo de baterías triplican la capacidad de las baterías de Li existentes en la actualidad, con un voltaje de dos a tres veces mayor que el de las baterías Ni–Cd y 1,5 mayor que las baterías Pb–ácido que se utilizan en los automóviles. Su mayor problema es que la velocidad de descarga espontánea (que determina la vida útil de una batería) resulta ser significativamente menor que el de baterías clásicas.

1-2 Aplicaciones biomédicas

El cuerpo humano es otro “dispositivo” en el que los polímeros conductores podrían desempeñar un papel importante en el futuro debido a su alta estabilidad y a su carácter inerte se especula con la posibilidad de su utilización en prótesis neurológicas y musculares [5].

1-2-A Músculos artificiales

La oxidación/reducción electroquímica de los polímeros conductores lleva asociado un cambio de volumen del material [6]. El cambio de volumen (propiedad mecánica) está asociado al grado de oxidación y éste a la carga consumida en el proceso electroquímico: propiedad electroquímica.

Partimos de un polímero en estado neutro. Las elevadas interacciones polímero-polímero hacen que la estructura sea muy compacta. Al oxidarse y extraerse electrones de la cadena, las nacientes cargas positivas en cadenas vecinas provocan fuertes repulsiones electrostáticas. Mediante variaciones conformacionales las cadenas se mueven, la estructura se abre y los contraiones de la disolución penetran en el polímero para mantener la electroneutralidad. Con los iones también penetran moléculas del disolvente con lo que el polímero se expande. Como la cantidad de contraiones que penetran es controlado por la carga de oxidación, también lo es la variación del volumen; puede ser detenida en cualquier momento o puede ser invertida desde cualquier momento.

Son de reseñar los siguientes aspectos del proceso:

- La modificación de las dimensiones
- Las variaciones conformacionales en las cadenas poliméricas
- El intercambio de iones con el medio

- El encadenamiento de procesos eléctricos, químicos y mecánicos
- El mantenimiento de la temperatura constante
- El trabajar con sistemas húmedos en disoluciones electrolíticas.

Al estar el movimiento basado en una propiedad electroquimiomecánica, está influenciado por las variables químicas y eléctricas que actúen sobre la cinética electroquímica del proceso; el gradiente de potencial, la corriente que fluye por el sistema, o la concentración del electrolito en el medio.

El estado actual de desarrollo de los músculos artificiales permite estar trabajando en aplicaciones para microrrobótica, en equipos quirúrgicos manejables al final de una sonda, en los catéteres para controlar su flexibilidad y facilitar su penetración, en equipos ópticos como posicionadores y como sensores-actuadores en sistemas de detección y alarma.

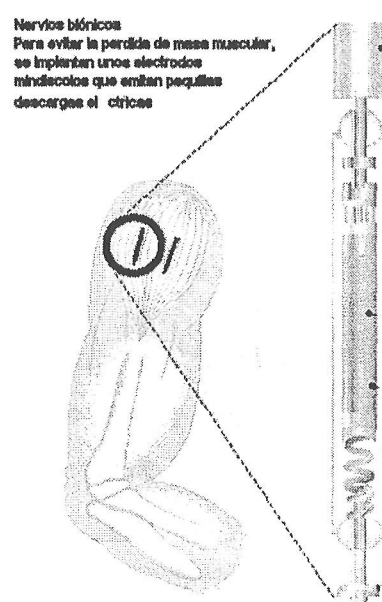
La última generación de músculos artificiales basados en polímeros conductores nos ha acercado a los músculos naturales en varios aspectos fundamentales; trabajan a bajo potencial (0.1 V- 2 V) “los músculos naturales a 0.06 - 0.15 V, que es el potencial del pulso nervioso”, el mismo material es conductor electrónico, iónico y es actuador y sensor de las condiciones de trabajo. Pero se diferencian de los músculos naturales en dos aspectos, el primero es que los artificiales trabajan en contracción y expansión mientras que el natural sólo en contracción, el segundo consiste en las variaciones de energía siendo ésta química → mecánica en los naturales y eléctrica → mecánica en los artificiales.

1-2-B Nervios artificiales

Las señales del sistema nervioso van codificadas en pulsos iónicos K^+ , Na^+ o Ca^{2+} , o químicos –neurotransmisores– muchos de ellos también iónicos. Para llegar a entender la sutileza de las órdenes enviadas por el cerebro para mover un brazo, y para poder llegar a amplificarlas y emplearlas en mover un brazo artificial o en conseguir que un paciente no pierda masa muscular después de un accidente cerebro-vascular, necesitamos un transductor ión-electrón. Los óxidos metálicos son empleados como transductores en redes neuronales, pero no son biocompatibles. Los polímeros conductores son biocompatibles, pero intercambian aniones

El intercambio de aniones se puede transformar en un intercambio de cationes mediante una ingeniería molecular sencilla en la síntesis. Al electrogenerar polipirrol en presencia de un polielectrolito, como sulfato de poliestireno, carboximetil celulosa o poliácido acrílico, se genera un material compuesto polipirrol-polielectrolito, debido a que el polielectrolito va compensando las cargas positivas del polímero durante la generación. Al reducir el polímero los aniones no se van, ya que forman parte de una madeja polimérica entrelazada. Para mantener el principio de electroneutralidad obligamos a que penetren cationes desde el exterior para asociarse con el polianión. Durante la oxidación se expulsan los cationes [5].

El polímero conductor se transforma así en un transductor en el que una entrada de electrones en el material va asociada con una entrada de cationes y viceversa. Al ser un gel y comportarse, al mismo tiempo, como una membrana, los cationes presentes en el polímero - y su potencial eléctrico - dependen de la concentración en el medio. Ello quiere decir que el electrodo polimérico responde ante la concentración del medio con un potencial eléctrico, por lo que disponemos de la interfase adecuada, biocompatible y sensible, capaz de recibir señales eléctricas y transformarlas en señales iónicas, por lo tanto entendibles por el sistema nervioso, o de responder ante una variación de la concentración iónica, provocada por un pulso nervioso; transformándola en una señal eléctrica.



Nervios biónicos
Para evitar la pérdida de masa muscular, se implantan unos electrodos minúsculos que emiten pequeñas descargas de crítes

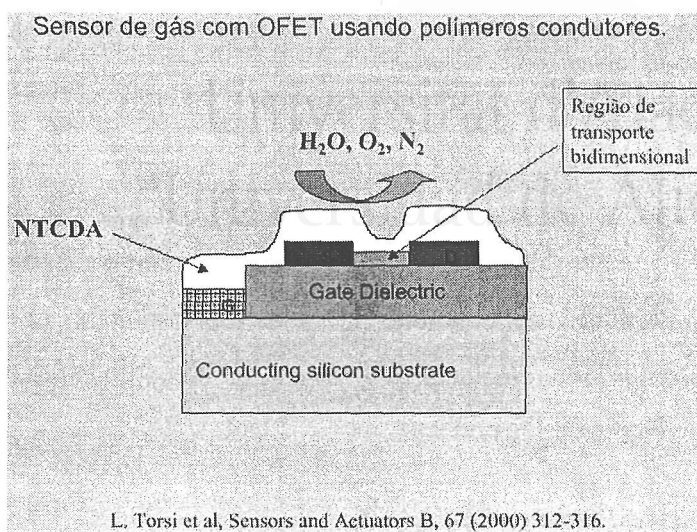
Ejemplo de utilización de nervios artificiales con electrodos de polímero conductor

1-3 Sensores

Existen empresas como Allied-Signal que desde hace tiempo trabajan en la utilización de polímeros conductores en dispositivos sensores.

El dopado al que se someten los polímeros es bastante sensible al calor, sufriendo así una pérdida de conductividad al calentarse. Conectándolo a una resistencia, estos polímeros permiten controlar la temperatura a la que, por ejemplo, un producto farmacéutico llega a alterarse [7-17].

Podríamos usarlos también como sensores de radiación si se colocan en una atmósfera de gases que los convierte en dopantes activos cuando son expuestos a radiación [18,19].



1-4 Aplicaciones debidas al electrocromismo

Los polímeros conductores al oxidarse y/o reducirse son capaces de absorber/emitar luz en la región del visible, longitud de onda de 400 a 600 nm aproximadamente.

1-4-A Ventanas inteligentes

Mediante esta propiedad, permiten el control de la intensidad de la luz que es capaz de penetrar en un espacio cerrado; edificios, coches, aviones, etc. Se utiliza una estructura en tres capas, polímero conductor- óxido metálico- electrolito. La oxidación del polímero provoca un cambio del color (de amarillo claro a azul en el caso del polipirrol) e incrementa su reflectividad. La simultánea reducción del oxidante provoca un cambio similar de incoloro a azul (óxido de wolframio). La capa intermedia actúa como un electrolito sólido transparente. Por lo tanto durante la oxidación del polímero la intensidad de luz que atraviesa la ventana disminuye y la reflectividad aumenta. Durante la reducción polimérica ocurre el proceso inverso.

La intensidad puede ser controlada manualmente o automáticamente mediante la conexión de un suministrador de potencial con un fotomultiplicador a través de un microprocesador y un programa que defina el nivel de intensidad requerido. Cuando anochece la luz no es suficiente para mantener la iluminación adecuada (estando el polímero en estado reducido) se conecta automáticamente la luz eléctrica y se controla la intensidad hasta alcanzarse el nivel adecuado de intensidad.

1-4-B Espejos inteligentes

Este dispositivo está basado también en dispositivos electrocrómicos. Trabaja con grandes reflectancias y bajas absorciones. La reducción parcial provoca un incremento en la absorción evitando altas intensidades de reflexión en los espejos retrovisores de los coches.

1-4-C Filtros ópticos

Un cambio en el estado de oxidación incluye un filtro para un nuevo color. Son necesarios polímeros que pasen a través de diferentes colores bien definidos (anilinas, tiofenos, etc.) o capaces de grandes variaciones de absorción en diferentes zonas del IR.

1-4-D Detección de fraudes

Los metales sintéticos se incorporan ya en muchos alimentos congelados. Ya que al variar la conductividad el polímero no puede seguir el proceso continuo de oxidación-reducción. Debido a que ésta se hace casi nula al aumentar la temperatura debido a la salida de los dopantes (la entrada no es espontánea) el polímero quedará de un color determinado si ha habido fraude, entendiéndose por fraude la descongelación durante el almacenaje o manufacturación. Algo que está prohibido por la legislación española.

1-4-E Pantallas planas y dispositivos de visualización

Ambos dispositivos están basados en propiedades electrocrómicas. Se pueden construir sobre sistemas transparentes o sobre superficies metálicas pulidas (espejos). Las propiedades más importantes son la variación de la definición del color en pequeñas superficies y los tiempos de transición, menores de 0.1 s para pantallas planas.

1-5 Escudos electromagnéticos

Los polímeros conductores absorben también energía electromagnética de bajas frecuencias se pueden utilizar, y de hecho se hace, como escudos electromagnéticos para detener las pérdidas de radiación en los terminales de ordenador [5].

Con este fin se utilizan normalmente plásticos rellenos de carbono o metales, pero debido a la facilidad de manipulación y a la mayor conductividad de los polímeros dopados homogéneamente les proporcionan ventajas. Las elevadas pérdidas de microondas de la polianilina hacen que sea especialmente valiosa para este fin.

1-6 Recubrimientos anti-corrosión

Gracias a que durante el dopaje se puede decidir si una parte del polímero debe ser inerte electroactivamente se ha diseñado recubrimientos para evitar la corrosión en aceros [5,16].

Aunque todavía no han sido desarrollados a la perfección son capaces de proteger al substrato tanto en aire, como en disoluciones de H_2SO_4 de concentración hasta 4 N. Los polímeros elegidos en esta ocasión en todos los estudios consultados en el polipirrol y el poli-3-metiltiofeno.

1-7 Membranas para depuración de aguas

Se han desarrollado muchos esfuerzos en hacer membranas de recubrimiento de electrodo para poder descontaminar aguas, la membranas convencionales no son demasiado inertes, su vida es “bastante corta” y no son tan fácilmente manipulables como las membranas de plástico conductor.

Se emplean membranas de polipirrol y polianilina como electrodos en cubas electrolíticas de transporte gracias a que la polaridad del polímero puede ser cambiada fácilmente con un pequeño ajuste en el potencial del sistema. Su uso más frecuente es la electrodiálisis en depuradoras de agua

El principal objetivo de los estudios llevados a cabo se basa en tres aspectos fundamentales:

1. El transporte de materia tanto orgánica como inorgánica con éste tipo de electrodos.
2. Conseguir membranas robustas y que permitan un trabajo y limpieza fácil.
3. Tener un control en el flujo y la selectividad del transporte. Que se consigue con la disolución de sales inorgánicas.

Por lo tanto esta es una aplicación de los polímeros conductores como meras resinas de intercambio iónico.

1-8 Aplicaciones analíticas

Como otra aplicación debida al poder de cambiadores iónicos de los polímeros conductores podríamos hablar de este tipo de sensores, ya que son capaces de detectar y separar iones como Hg^{2+} e incluso Au^0 de una gran variedad de disoluciones tanto acuosas como con disolventes orgánicos [8].

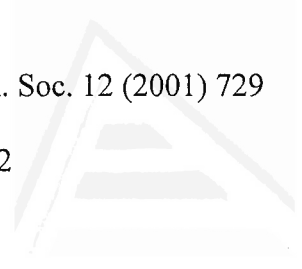
En este caso es polímero elegido ha sido polipirrol funcionalizado con ditiocarbamato. Su gran desventaja radica en la baja precisión de los resultados obtenido en todos los estudios consultados. Como ventajas cabe destacar su una gran versatilidad en cuanto a capacidad de trabajo se refiere y su bajo coste de fabricación.

1-9 Bibliografía

- 1- C. Barbero, M.C. Miras, B. Schnyder, O. Haas and R. Kötz *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 1775
- 2- L. Yang, W. Qiu and Q. Liu *Solid State Ionics* 86 (1996) 819
- 3- W. Qiu, R. Zou, L. Yang and Q. Liu *Solid State Ionics* 86 (1996) 903.
- 4- H. Tsutsumi, S. Yamashita and T. Oishi *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 477.
- 5- Development and application of chiral conducting polymers (optically active, polyaniline) . Mir Rezas Majidi. University of Wollongong Australia (1995).
- 6- T.F.Otero, *Modern Aspects in Electrochemistry*, Vol 3, pp 307. R.E.White (Ed). Kluwer Academic. New York (1999)
- 7- J. Ye and R.P. Baldwin *Anal. Chem.* 60 (1988) 1982.
- 8- J. Yano *Curr. Top. Electrochem.* 3 (1994) 93.
- 9- M. Shaolin and K. Jinqing *Electrochim. Acta* 40 (1995) 241
- 10- X. Zhou, H. Cha, C. Yang and W. Zhang *Anal. Chim. Acta* 329 (1996) 105
- 11- I. G. Casella, R. I. Tommaso, A. Guerruri and E. Desimoni *Anal. Chim. Acta* 335 (1996) 217
- 12- Y. Yang and S. Mu *J. Electroanal. Chem.* 415 (1996) 71
- 13- H. Sangodkar, S. Sukeerthi, R.S. Srinivasan, R. Lai and A.Q. Contractor *Anal. Chem.* 68 (1996) 779
- 14- A.A. Karyakin, O.A. Bobrova, L.V. Lukachova and E.E. Karyakina *Sens. Actuators B* 33 (1996) 34
- 15- E. Pringsheim, E. Terpetschnig and O.S.* Wolfbeis *Anal. Chim. Acta* 357 (1997) 247
- 16- U.W.Grummt, A.Pron, M.Zagorska and S. Lefrant *Anal.Chim.Acta* 357 (1997) 253
- 17- D.M. Zhou, J.-J. Xu, H.Y. Chen and H.Q. Fang *Electroanalysis* 9 (1997) 1185.

18- P. A. Fiorito, S. I. Córdoba de Torresi, J. Braz. Chem. Soc. 12 (2001) 729

19- L. Torsi et al, Sensors and Actuators B. 67 (2000) 312



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

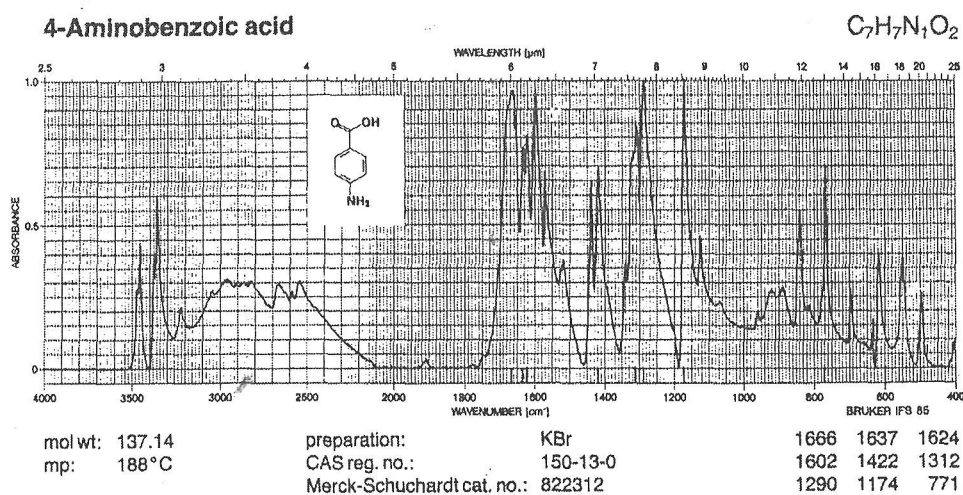
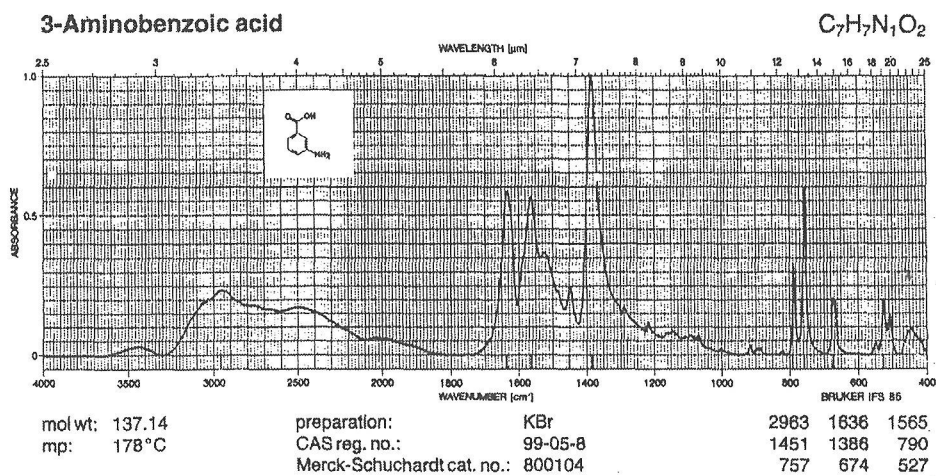
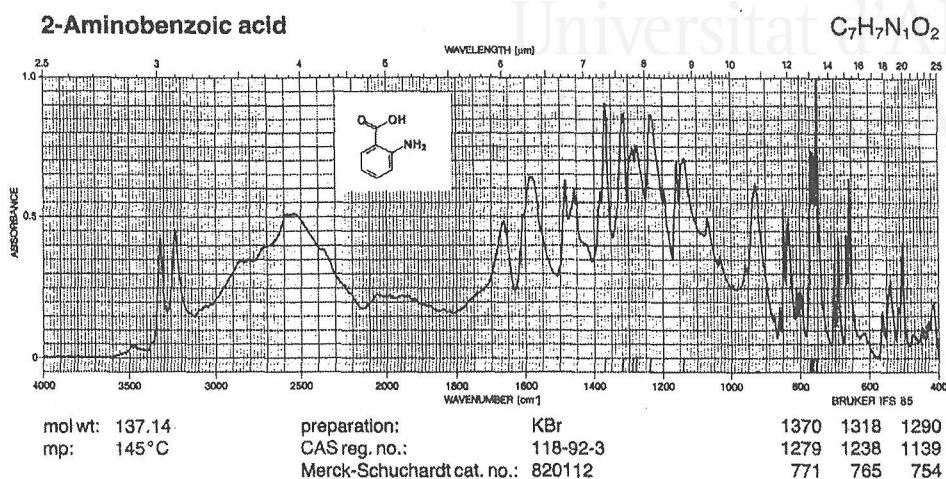
Apéndice –2



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2-1- Espectros de transmisión

A continuación se presentan los espectros de infrarrojos de transmisión de ácido 2-aminobenzoico, ácido 3-aminobenzoico y ácido 4-aminobenzoico.



2-2- Tabla de las frecuencias (FT-IR)

Asignaciones de las frecuencias de los estados reducido y oxidado de las películas poliméricas del ácido aminobenzoico en disolventes H₂O y D₂O.

	Frecuencia / cm ⁻¹		Asignación
	H ₂ O	D ₂ O	
Estado Reducido	1676	1660	Tensión C=O del ácido carboxílico
	1505	1489	Tensión C-C aromático
		1372	Flexión C-H
	1310 - 1242	1277	Deformación de anillo benzenoide y tensión C-N de amina aromática
Estado Oxidado	1720	1702	Tensión C=O del ácido carboxílico
	1600	1599	Tensión C=N de imina
	1560-30	1532	Tensión C=C anillo quinoide
	1480-40	1435	Tensión >C-N= quinoide
	1378	1336	Tensión C~N de orden intermedio
	1124	1121	Anión perclorato ClO ₄ ⁻

2-3- Publicaciones

A. Benyoucef , F. Huerta, J.L. Vázquez, E. Morallón

Synthesis and in situ FTIRS characterization of conducting polymers obtained from aminobenzoic acid isomers at platinum electrodes

European Polymer Journal 41 (2005) 843

N. Boutaleb, A. Benyoucef, H.J. Salavagione, M. Belbachir, E. Morallón

Electrochemical behaviour of conducting polymers obtained into clay-catalyst layers. An In-Situ Raman Spectroscopy study

European Polymer Journal en prensa (2005)

A. Benyoucef , F. Huerta, J.L. Vázquez, E. Morallón

Synthesis and in situ FTIRS characterization of copolymers of aniline and aminobenzoic acids. Effect of pH.

European Polymer Journal en preparación