



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO  
CAMPUS GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ELECTROSÍNTESIS DE POLÍMEROS CONDUCTORES (CP´S) PARA SU APLICACIÓN  
COMO MATERIAL FOTOVOLTAICO.  
POLIANILINA (PANI) Y POLIANILINA DOPADA CON ÓXIDO DE GRAFENO (PANI/OG),  
MEDIANTE MODELO DE PROPAGACIÓN DE FASE CONDUCTORA.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

**QUÍMICO**

PRESENTA:

GILBERTO ROCHA ORTIZ

DIRECTORA

DRA SILVIA GUTIERREZ GRANADOS

GUANAJUATO, GTO., 10 DE DICIEMBRE DE 2013

## Resumen

La búsqueda de nuevas fuentes de energía alternativa, es una temática importante al interior de las ciencias exactas. El desarrollo de las energías verdes, se presenta como un fenómeno prometedor para subsanar el gasto de recursos no renovables y facilitar el acceso de éstas a las sociedades. El diseño de las celdas solares cuya función es la transformación de energía solar a energía eléctrica, es un fenómeno de energía alternativa importante a analizar y comprender. Aunque la fabricación de celdas solares ya posee una cierta antigüedad siendo anteriormente diseñadas de compuestos inorgánicos como el silicio; en las últimas décadas, se han presentado avances importantes para sustituir los compuestos inorgánicos por orgánicos; los cuales, presentan algunas ventajas sobre el primero, tales como la reducción del costo de producción, la ligereza del material y la facilidad de transportación de éstas. Estos compuesto orgánicos, son conocidos como polímeros conductores; los cuales presentan propiedades de transmisión electrónica, por su conformación estructural.

Algunos de los factores relevantes a considerar para los polímeros conductores, es el arreglo del propio polímero, el proceso de dopado y el espesor de la película polimérica. En el primero, se atiende al tipo de polímero trabajado (poliacetileno, politiofeno, etc) que debe de presentar un arreglo conformacional altamente conjugado. El segundo, es el grado de oxidación de la película polimérica; la cual, puede aumentar, por la incrustación de algún otro polímero que presente de igual manera, el arreglo conformacional indicado. Mientras que el tercer fenómeno, se dirige directamente a una característica física de la misma película; ya que un menor espesor en la misma, presentaría una mayor distribución en el flujo de la carga; pero hay que tener en cuenta, la resistencia física de la misma.

En este trabajo, se pretende llevar a cabo la síntesis electroquímica de algunos polímeros conductores basados de anilina; cuya presentación oxidada se denomina polianilina (PANi). Su estructura consiste en la presencia de 8 anillos aromáticos, que al oxidarse en uno de sus estados, presenta propiedades electrodinámicas interesantes. A su vez, se realizó el proceso de dopado al insertarle óxido de grafeno, para intentar aumentar la conductividad del mismo.

De igual manera se analizaron relaciones entre valores importantes para la correcta acción del polímero. Datos como el espesor de la película polimérica, que brindaría información tanto sobre la resistencia mecánica en el manejo de la película polimérica, como en el tránsito de la carga sobre la misma. La constante de propagación, que explica la pérdida de difusión de los sitios redox. El factor de cobertura de sitios redox, que da una idea detallada de los sitios activos redox al interior de la película. Y por último el coeficiente de transferencia de electrón, que nos indica las condiciones de flujo de la carga hacia la película polimérica. Un modelo electroquímico que explica este fenómeno, es el modelo de Aoki; por medio de él, se puede tener un alcance teórico de la relación entre estos términos.

El modelo electroquímico está basado en las técnicas: voltamperometría cíclica y cronoamperometría. La primera nos brinda información sobre los procesos redox de la sustancias. Así, por esta técnica se oxidó la anilina (proceso denominado polimerización) para poder obtener la especie deseada. Una vez obtenida, se procedió a caracterizar y hacer pruebas de velocidades de barrido, para poder determinar teóricamente, mediante el modelo electroquímico, la relación del factor de cobertura de oxidación con el espesor. Mientras que por la cronoamperometría se puede obtener información cinética de las sustancias; que en el caso del presente trabajo, se utilizó para determinar la relación de la constante de propagación de especies redox al interior de la película polimérica con el espesor del mismo; así como el coeficiente de transferencia del electrón.

Este trabajo está dividido en tres capítulos. En un primero, se presenta información sobre los polímeros conductores; la polianilina; las técnicas electroquímicas empleadas; el modelo electroquímico de Aoki; el proceso de dopado y las aplicaciones de los polímeros conductores. En un segundo, se presentan los datos experimentales obtenidos tanto de la voltamperometría como de la cronoamperometría en películas de polianilina. Mientras que un tercero, se presentan los mismos resultados, pero aplicado a películas de polianilina con óxido de grafeno. A su vez, se muestran dos apéndices: el primero da información específica sobre el modelo electroquímico de Aoki; mientras que el segundo, indica las metodologías e instrumentos aplicado para la realización de este trabajo.

## **Índice**

<b>Resumen</b>	<b>3</b>
<b>Introducción</b>	<b>7</b>
<b>Objetivos</b>	<b>8</b>
<b>Capítulo I: características, propiedades y aplicaciones de los PCs: PANI</b>	<b>9</b>
1.1.-Acercamiento a los PC.	9
1.3.1 Breve descripción de la Teoría de Bandas aplicada a los CP's.	15
1.3.1.1 Influencia de los defectos de estructura y dopado en la conductividad intrínseca de los CP's.	16
1.2. Antecedentes de los polímeros conductores	18
1.3.- Propiedades conductoras de los CP's.	20
1.4. Clasificación de los CP's.	21
1.5 Polianilina, PANi.	23
1.6.- Comportamiento redox y método de obtención de PANi	24
1.7. Proceso de dopado.	26
1.8 Material dopante: grafeno.	28
1.9. Técnicas Instrumentales en la caracterización de los CP's.	30

1.10. Modelo de propagación de las zonas conductoras en los CP's.	31
1.11. Aplicaciones importantes de los CP's: celdas fotovoltaicas orgánicas	34
<b>Capítulo II.- Polimerización y caracterización de películas de PANi.</b>	<b>43</b>
2.1.-Parte experimental: materiales y metodología	44
2.2- Resultados y Discusiones.	45
<b>Capítulo III. Polimerización y caracterización de películas de PANi con óxido de grafeno.</b>	<b>82</b>
3.1.- Parte Experimental: materiales y metodología.	83
3.2.- Resultados y discusiones.	85
3.3.- Conclusiones.	105
<b>Conclusiones Finales.</b>	<b>107</b>
<b>Apéndice 1. Modelo de propagación de las zonas conductoras por inversión redox en películas delgadas constituidas por polímeros altamente conjugados.</b>	<b>110</b>
<b>Apéndice 2: Técnicas electroquímicas aplicadas en el proyecto de investigación</b>	<b>126</b>

## **Introducción.**

Actualmente gran parte de la investigación científica se está encaminando a la búsqueda de nuevas formas de energía alternativas. Una de ellas, corresponde a la energía solar que puede ser transformada a energía eléctrica mediante celdas fotovoltaicas. Se tiene ya registros de dispositivos elaborados a base de compuestos inorgánicos como el silicio; sin embargo, recientemente también se ha considerado explotar las propiedades conductoras de algunos materiales orgánicos que han mostrado tener buena conducción eléctrica; tal es el caso de los polímeros conductores. Aunque por ahora se ha visto que los sustratos orgánicos no rebasan las propiedades conductoras que poseen los materiales semiconductores inorgánicos; se ha analizado algunas ventajas en el uso este tipo de sustratos con respecto a los inorgánicos; por ejemplo, la posibilidad de obtener materiales mucho más ligeros y flexibles a comparación de los compuestos inorgánicos; aunado a la posibilidad de diseñar rutas de síntesis para disminuir el costo de producción en la obtención de los mismos; además, se pueden mejorar las propiedades conductoras de estos sustratos, considerando que tanto la estructura química, como la inclusión de especies químicas iónicas dentro de ellos, influirán de manera considerable en su conductividad. Lo anterior abre la posibilidad de poder alcanzar eficiencias muy semejantes a los sustratos inorgánicos que actualmente se utilizan para el mismo propósito. Es por ello, que el estudio de los polímeros conductores; entre ellos la polianilina, es de vital importancia para el conocimiento y el desarrollo de las celdas solares.

## **Objetivo General.**

El objetivo del presente trabajo, es llevar a cabo la síntesis electroquímica de algunos polímeros conductores a base de anilina primeramente y en segundo lugar con la inclusión de óxido de grafeno. Analizar la relación entre la constante de propagación, el espesor, el factor de cobertura de sitios redox y el coeficiente de transferencia de electrón de las películas poliméricas por medio de las técnicas voltamperometría cíclica y cronoamperometría; esto con el propósito de obtener información relevante para el diseño de materiales orgánicos altamente conductores y buscar su aplicación como material fotovoltaico.

## **Objetivos Particulares.**

- 1.- Realizar la polimerización de la anilina a diferentes velocidades de barrido, para obtener la especie oxidada deseada por medio de la voltametría cíclica.
- 2.- Caracterizar la película polimérica para obtener información más precisa sobre la oxidación.
- 3.- Someterlas a pruebas de diferentes velocidades de barrido para obtener la relación teórica entre el factor de cobertura y el espesor de la película.
- 4.- Someterlas a cronoamperometrías, variando valores de potencial, para obtener la relación teórica entre el espesor y el factor de cobertura de sitios redox; así como el valor del coeficiente de transferencia del electrón.

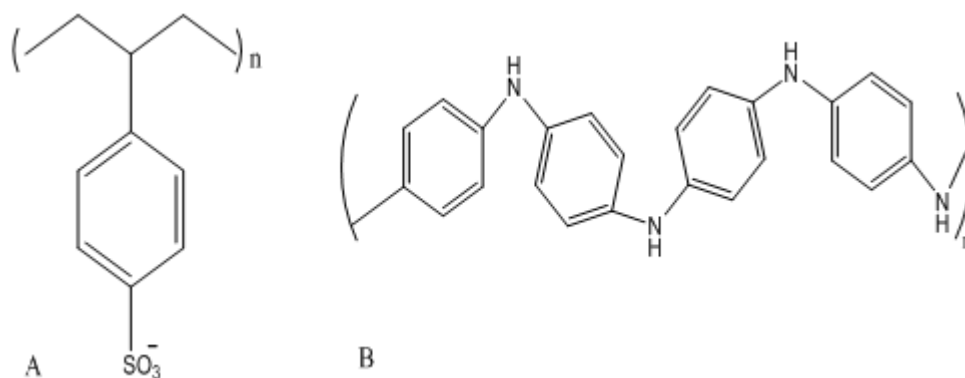
## Capítulo I.- Características, propiedades, usos y teoría de los polímeros conductores: la polianilina.

### 1.1.- Acercamiento a los polímeros conductores.

En las últimas décadas se ha presentado un creciente interés por la obtención y caracterización electroquímica de los polímeros electroactivos, en especial los polímeros electroconductores. Estas macromoléculas pueden ser oxidadas o reducidas electroquímicamente; experimentando con esto, procesos de transferencia de electrón con el medio ambiente. Tales características, en conjunto con las propiedades físicas, químicas y reológicas que poseen estos materiales (ligeros, flexibles y resistentes a la corrosión principalmente) los convierten en sustratos potencialmente útiles en el desarrollo de dispositivos electroquímicos.

La investigación electroquímica de los polímeros electroconductores posee una importancia, tanto fundamental, como práctica, debido básicamente, al hecho de que la mayoría de las aplicaciones de sus mismos sustratos, dependen completamente de las propiedades electroquímicas de los grupos activos incorporados en la cadena polimérica, que pueden comportarse de manera independiente o bien, pueden estar influenciados por la estructura macromolecular. De esta forma, la naturaleza química de estos grupos activos determinará considerablemente el comportamiento redox en tales sustratos. Asimismo, por la estructura química del polímero y las propiedades de transporte de carga, se ha establecido una clasificación que permite agrupar a estos sustratos en dos grandes grupos. El primero es el grupo llamado “*polímeros redox*”, que se caracterizan por tener sitios redox en una matriz electroinactiva, donde el transporte de carga se realiza por el mecanismo de “*salto*” (hopping) de electrones entre distintos sitios redox en el polímero. El segundo tipo corresponde a los polímeros denominados “*polímeros conductores*” (CP's), los cuales se caracterizan por ser macromoléculas que pueden conmutar de un estado aislante a otro conductor (cuasi-metálico), simplemente cambiando el estado de oxidación del polímero, ya sea de manera química o electroquímica. Estos diferentes tipos de moléculas se presentan a continuación en la figura 1.1.





**Figura 1.1.-** Dos moléculas electro-conductoras: a) molécula tipo redox: poli-estiren-sulfonato (PSS); b) molécula tipo polímero conductor: polianilina (PANi).

El presente trabajo se enfoca a la obtención y caracterización electroquímica de un tipo particular de CP's: la polianilina (PANi). De igual manera, se plantea una metodología electroquímica de caracterización de películas electrogeneradas con la finalidad de aplicarlas en el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos orgánicos.

### 1.2- Antecedentes de los polímeros conductores.

Recientemente el término “*polímero conductor*” es mencionado con frecuencia, tanto en el ámbito científico, como en la vida cotidiana. Lo anterior, se debe principalmente a las propiedades peculiares que este tipo de materiales poseen, y sobre todo, a las aplicaciones potenciales que se les atribuyen. No obstante, en décadas anteriores a 1970, los CP's [Conductings polymers] sólo formaban parte de la curiosidad científica, conociéndose casos aislados de polímeros con capacidad de conducir corriente eléctrica [1]. En la actualidad, ya se concibe una cantidad considerable de ejemplos en los cuales, se han reportado conductividades que superan varios órdenes de magnitud respecto a los polímeros orgánicos convencionales; originando con ello, un creciente interés por el estudio de este tipo de materiales, con el fin de obtener nuevos sustratos orgánicos que alcancen conductividades semejantes a los metales[2].

Durante mucho tiempo se pensó que los polímeros eran materiales aislantes a comparación de los metales. Estos últimos, presentan una conductividad eléctrica de  $10^4$  a  $10^6 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; mientras que los

polímeros presentan una conductividad eléctrica que no sobrepasa los  $10^{-14}$  S·cm<sup>-1</sup>; razón por la cual, se consideraban en el campo de la electrónica como “aislantes ó dieléctricos”. Las primeras evidencias tangibles que mostraron que los polímeros orgánicos podrían funcionar como conductores de corriente eléctrica, se presentó desde el siglo XIX, época en la cual, fueron obtenidos los primeros polímeros sintéticos: celuloide, rayón, baquelita y más concretamente, el caucho natural, que mediante la adición de negro de humo, podía aumentar su conductividad natural. En 1888, Dennstedt [3] publicó un trabajo, en el cual sintetizó negro de pirrol por reacción de oxidación dando un aspecto negro-rojizo. Sin embargo, tuvieron que pasar casi un siglo, hasta 1963, para que su conductividad fuera estudiada. No fue sino hasta en el año de 1977 que se descubrió y caracterizó un nuevo tipo de material polimérico que poseía una *alta conductividad electrónica* en un estado parcialmente oxidado, y a la par, pero con menor frecuencia, en un estado parcialmente reducido [4]. Por dicho descubrimiento, los científicos Alan J. Heeger, Alan G. Mac Diarmid y Hideki Shirakawa [5], fueron galardonados con el premio Nobel de Química en el año 2000 con el título “*descubrimiento y desarrollo de polímeros electrónicamente conductores*”.

Como en muchos otros casos en la historia de la ciencia, hubo algunos trabajos claves que anteceden a este descubrimiento; éstos incluyen predicciones teóricas realizadas, tanto por físicos, como por químicos teóricos; así como la existencia de algunos polímeros conductores que ya habían sido sintetizados previamente. Por ejemplo, destaca el trabajo pionero de Henry Letheby [6] que preparó polianilina (PANi) por oxidación anódica de anilina, la cual, mostró propiedades conductoras y electrocromáticas; tal trabajo destaca por ser el primer CP obtenido “electroquímicamente”. Más adelante W. A. Little [7] postuló la posibilidad de obtener polímeros conductores o superconductores orgánicos a temperatura ambiente, debido a las corrientes del anillo diamagnético de algunas moléculas aromáticas como benceno, naftaleno, etc., que presentan corrientes similares a materiales conductores. Adicionalmente Dall’Olio [8], obtuvo por oxidación electroquímica de pirrol en medio sulfúrico, el precipitado llamado “pirrol negro”, observando que se formaba un precipitado de naturaleza catiónica, compuesto de 76 % de pirrol y 24 % de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. A tal sustancia se le realizaron medidas de conducción eléctrica, alcanzando una conductividad de 8 S·cm<sup>-1</sup>. En la época de los 70s y más concretamente en 1973, se desarrollaron los compuestos inorgánicos conductores, donde Walatka, Labes y Pirstein [9] observaron que los cristales poliméricos de *politiazina* (SN<sub>x</sub>), presentaban conductividad de 1 a 25 S·cm<sup>-1</sup> a una temperatura de 3,46 K. Este descubrimiento aumentó el interés por los nuevos materiales

conductores, en lo cual poco a poco se fueron vislumbrando múltiples aplicaciones. Tiempo después Díaz [10] demostró que una de las características importantes para poder determinar la conductividad eléctrica era el tipo de espesor del polímero, realizando experimentos con negro de polipirrol electrogenerado sobre electrodos de platino, obteniendo valores de conductividad de  $10 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . La diferencia principal entre este negro de polipirrol y el obtenido por Dall'Olio, se debe a que en este caso, las películas son continuas, pudiendo con esto, desprenderse de los electrodos de platino. Estos dos hechos, dan una nueva forma de orientación en la investigación de polímeros conductores, buscando la uniformidad de las películas.

Sin embargo, el trabajo más reconocido, mencionado ya con anterioridad, fue el realizado por Heeger, MacDiarmid y Shirakawa [5], que realizaron la síntesis de *poliacetileno* (PA) utilizando los catalizadores Ziegler-Natta. En un experimento en el que mantuvieron en reposo la disolución de los catalizadores, se observó la formación de una película plateada y flexible de PA sobre la superficie del catalizador, sintetizando exitosamente películas de los isómeros *cis* y *trans*. De igual manera, mediante estudios de conductividad, evidenciaron que el isómero *trans* era termodinámicamente más estable a temperatura ambiente con una conductividad de  $4.4 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , mientras que el isómero *cis* presentaba una conductividad de  $1.7 \times 10^{-9} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Sin embargo, al incorporar vapor de bromuro al PA a temperatura ambiente durante 10 minutos, la conducción aumentó rápidamente, alrededor de cuatro órdenes de magnitud, hasta tener una conductividad de  $0.5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Esto, debido a la existencia de una transferencia de cargas en los estados  $\pi$  que se forma durante la halogenación de las olefinas poliméricas. De igual manera, estos científicos mostraron que a temperatura ambiente, una pequeña parte del policristal formado por la sal del bromuro con el polímero, presentaba una conductividad de  $10 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  y si es aún más comprimido, la conductividad es de  $20 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Debido a esta observación, denominaron a los haluros con el término “dopante”. Así, se realizó el estudio de los polímeros conductores a mayor profundidad; a su vez, durante la década de los setentas se logró comprobar que se pueden incorporar otros dopantes como  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  y  $\text{ClO}_4^-$ .

Durante la década de 1980 se desarrollaron más estudios para observar el comportamiento de las películas durante el proceso de polimerización. Se lograron obtener síntesis de PANi en solución ácida, demostrando que el protón del ácido es transferido por medio de la base amina. De igual manera, la compañía alemana Bayer [11] desarrolló un derivado soluble del *politiofeno-poli estiren-sulfonato* con

3, 4 -etilendioxitiofeno (PSS-PEDOT) que se empleó para las películas fotográficas; éste se aplicaba directamente sobre el sustrato de polímero (celuloide) desarrollando la carga estática, que controlaba los vapores de la descarga de los solventes orgánicos.

Posteriormente en la década de 1990, se desarrollaron centros de investigación sobre el área, elaborando métodos para mejorar las condiciones de carga, conducción y procesamientos de los polímeros conductores. Varias de sus aplicaciones fueron desarrolladas y patentadas. A su vez, se desarrollaron nuevas compañías al igual que la comercialización de polímeros conductores, hasta alcanzar al día de hoy, ser un material de alto eficiencia para el desarrollo de las nuevas tecnologías en el área de la biomédica, electrocrómica, química analítica y energías alternativas.

En la actualidad, la aplicación de los polímeros conductores ha estado expandiéndose en varios campos, desde el área médico a través de su uso para prótesis; en el área tecnológica para la fabricación de dispositivos OLEDs y por último, en el área de energías alternativas a través de celdas fotovoltaicas. Señalando ésta última área, la investigación científica contemporánea está buscando sintetizar nuevas moléculas que puedan optimizar su funcionamiento; presentándose así, un reto importante para el desarrollo tecnológico y científico.

### 1.3.- Propiedades conductoras de los CP's.

Tanto los estudios experimentales, como los cálculos teóricos, indican que la naturaleza precisa de la conducción y del transporte de carga en materiales poliméricos altamente conjugados, depende primordialmente del tipo de polímero. No obstante, se han encontrado algunas generalizaciones para describir la naturaleza conductora de tales sustratos. En este contexto, se han propuesto entidades discretas responsables del transporte de carga (denominadas *solitones*, *polarones* y *bipolarones*; terminología utilizada en la teoría de bandas que se describirá en la siguiente sección) los cuales, son defectos que se encuentran deslocalizados sobre un número repetido de unidades a lo largo de la cadena polimérica. Recientemente se ha evidenciado que la conducción y el transporte de carga en el interior de la matriz de un CP representan una superposición de mecanismos locales de transporte [12a]. Por ejemplo, puede ocurrir transporte de carga intramolecularmente en una cadena conjugada, acarreo de carga intermolecular entre cadenas, o bien, en caso de que la morfología sea fibrilar, se puede presentar

acarreo interfibrilar. De esta forma, se vislumbra un tipo de acarreo específico denominado “*conductividad intrínseca*”, el cual se refiere al proceso de conducción en el interior de una cadena polimérica [12b]. Cabe mencionar que éste último proceso está gobernado por las propiedades de estructura electrónica del material altamente conjugado; lo anterior involucra tópicos tales como transiciones metal/no-metal, solitones, polarones, bipolarones y acoplamiento electrón-fonon, de los cuales, sólo se discutirán algunos de ellos en esta sección con fines descriptivos. Para el caso del acarreo de carga intermolecular, se han propuesto varios modelos mecano-cuánticos (tuneleo) y de salto de electrón (electron hopping), los cuales se han descrito a detalle en la literatura [13]. De esta forma, se destaca que la conducción global que presenta este tipo de materiales depende de todos estos eventos de acarreo de carga descritos anteriormente.

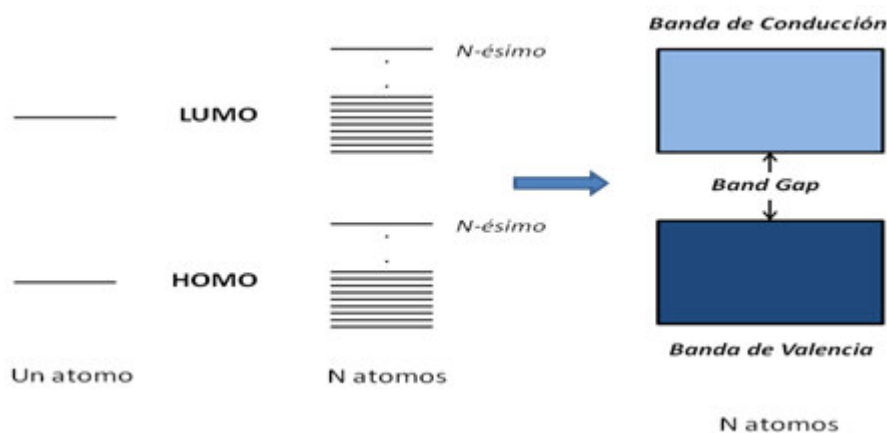
Adicionalmente, tanto las propiedades conductoras, como el transporte de carga en los CP's, dependen de manera crítica del grado de empacamiento y de ordenamiento de las cadenas que las constituyen, así como de las impurezas (dopado) y de los defectos estructurales. Como resultado, los valores de conductividad, como de movilidad de las cargas, pueden variar significativamente dependiendo de la calidad del sustrato [14]. En ausencia de defectos físicos y químicos, el mecanismo de conducción y transporte en los CP's puede ser descrita con los modelos anteriormente mencionados. La morfología y el empacamiento que se presentan en estos materiales corresponden propiamente a problemas de síntesis y obtención, por lo que en la actualidad se están desarrollando nuevas metodologías de síntesis para obtener polímeros de alto desempeño, capaces de alcanzar conductividades tan altas como los metales.

También es notorio que el movimiento de cargas en el interior de un CP pueda ser iniciado por transformaciones químicas redox y/o electroquímicas (ambas reversibles), las cuales originan cambios dramáticos en sus propiedades ópticas y electrónicas en muchos de los casos. Tomando en cuenta esta propiedad, se han vislumbrado múltiples aplicaciones para este tipo de materiales, sobre todo aquellos que pueden experimentar cambios notorios en alguna propiedad física. Como ejemplo, se tienen los casos de *polipirrol* (PPy) y *politiofeno* (PT), que al ser oxidados cambian de un estado aislante a uno conductor; mientras que la PANi al ser oxidada, no sólo cambia su conductividad, sino que experimenta cambios de coloración (cambios electrocromicos). Precisamente al hecho de que estos sustratos cambian su estado de conducción de carga, es que también se han encaminado muchos esfuerzos en proponer

modelos teóricos deterministas que logren explicar y cuantificar dicha propiedad, sobre todo para el desarrollo de dispositivos electrónicos.

### *1.3.1 Breve descripción de la Teoría de Bandas aplicada a los CP's.*

La conducción electrónica en sólidos generalmente se expresa en términos de la bien establecida teoría de bandas. Este modelo asume que un sólido consiste de un sistema de  $N$  átomos ó  $N$  entidades discretas (unidades monoméricas, según sea el caso), donde dichas entidades se encuentran altamente empaquetadas en el interior del sólido. Cada energía electrónica individual del material se desdobra en  $N$  niveles energéticos (niveles degenerados) provenientes de las  $N$  entidades. Típicamente existen alrededor de  $10^{23}$  entidades·cm<sup>-3</sup> en un sólido cristalino, por lo que también se establecen  $10^{23}$  niveles energéticos que se encuentran muy cercanos entre sí. De esta forma, la teoría de bandas considera que debido al número elevado de niveles energéticos discretos, se puede asumir que todos estos  $N$  niveles degenerados se encuentran contenidos en una “banda” de energía continua. Debido a la naturaleza periódica del material, se llegan a establecer separaciones energéticas (*energía de gap*) entre las bandas de energía (figura 1.2). La banda de energía más alta ocupada se le denomina “banda de valencia”; la banda de energía más baja desocupada, se le denomina “banda de conducción”. En este sentido, la teoría de bandas predice que el proceso de conducción en sólidos cristalinos, ocurre sólo cuando las partículas acarreadoras de carga (electrones) poseen una energía suficientemente alta a la energía de la banda de valencia (energía denominada “energía de Fermi”), siendo necesaria para que el acarreador sea promovido a la banda vacía de conducción. Cuando ocurre lo anterior, el acarreador se encuentra en entera libertad de moverse bajo la influencia de un campo eléctrico, contribuyendo de esta forma a la conducción eléctrica. Cabe mencionar que el proceso anteriormente descrito, se lleva a cabo generalmente cuando el acarreador de carga es promovido a la banda de conducción por efecto de la temperatura cuando la energía de gap es considerablemente grande.



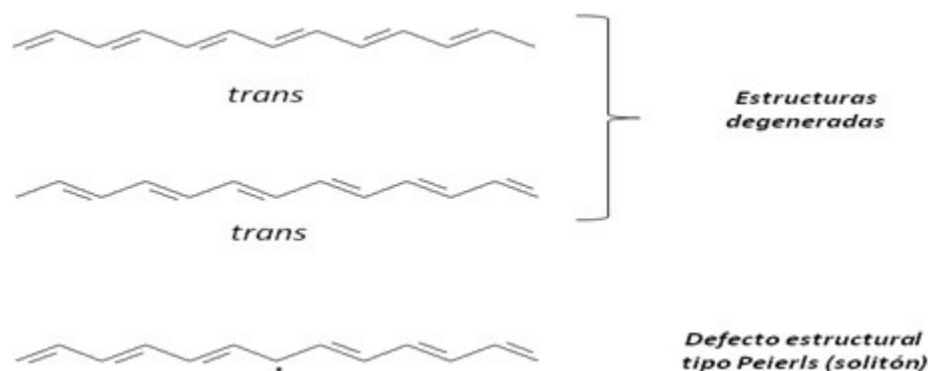
**Figura 1.2.-** Representación esquemática del concepto de “banda” de acuerdo a la teoría de bandas.

De esta forma, la teoría de bandas predice que los conductores metálicos se caracterizan por poseer su banda de valencia parcialmente llenos, debido a un marcado solapamiento (*overlapping*) entre las bandas de conducción y de valencia. Por otro lado, los materiales semiconductores y los materiales aislantes se caracterizan por poseer una separación de energía considerable (ó *band gap*) entre las bandas de conducción y de valencia. Por lo tanto, la facilidad con que un acarreador es promovido térmicamente a través del band gap para generar cargas móviles en la banda de conducción, depende de la magnitud de energía de dicho band gap. En términos simples, los materiales semiconductores tienen un band gap razonablemente bajo, mientras que los materiales aislantes poseen un band gap muy grande.

### 1.3.1.1 Influencia de los defectos de estructura y dopado en la conductividad intrínseca de los CP's.

Tomando en cuenta lo anterior, Bredas [15a], adaptó el concepto del modelo de bandas a los CP's con la finalidad de explicar y cuantificar sus propiedades conductoras. Cabe destacar primeramente que los polímeros conductores están constituidos por átomos de hidrógeno y carbono dispuestos en unidades monoméricas repetidas y generalmente, poseen un heteroátomo como nitrógeno o azufre. Los átomos de carbono presentan una serie alternativa de enlaces dobles y simples (C=C-C=C-C), es decir, presentan hiperconjugación de enlaces. Este tipo de estructura permite que un electrón situado en uno de estos niveles, estuviera altamente deslocalizado y tendría una gran libertad de movimiento, de manera que sería posible la conducción de electricidad. No obstante, la razón por la que un polímero con dicha estructura electrónica no conduzca la electricidad siempre, se debe a que el electrón necesita una gran

cantidad de energía para poder comportarse como una partícula cuasi-libre, ya que, la separación energética entre el mismo y los orbitales electrónicos ocupados es muy grande. Teniendo precisamente en cuenta este hecho, Bredas consideró que los materiales altamente conjugados llegan a tener varias posibles estructuras desde el punto de vista de la alternancia en los enlaces  $\pi$ . Por lo tanto, se ha visto que en el caso de algunos CP's y específicamente, para el caso del PA, se pueden encontrar algunas formas isoméricas energéticamente degeneradas como se muestra a continuación en la figura 1.3.



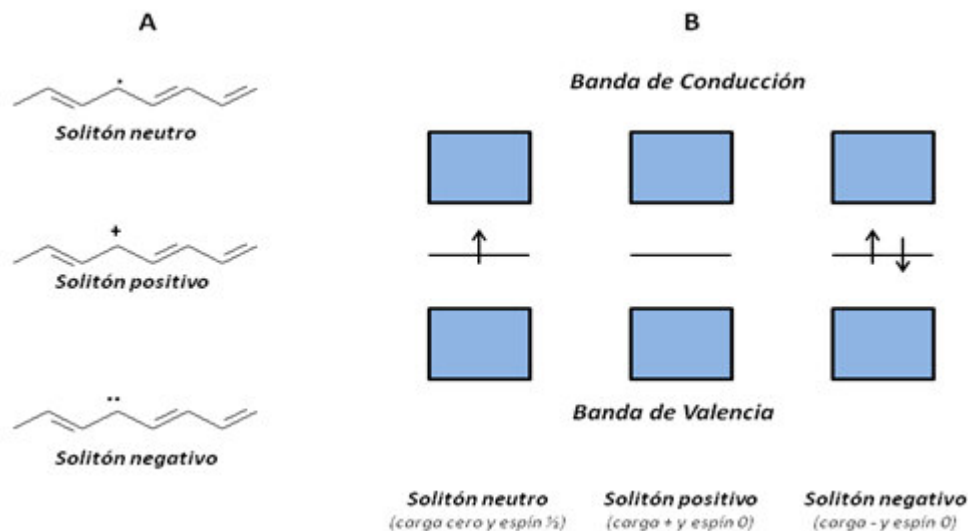
**Figura 1.3.-** Descripción estructural de algunas variantes en distribución electrónica que puede presentar el poliacetileno (PA).

Para el caso del PA, se puede ver que existen dos formas *trans* termodinámicamente degeneradas. La forma *trans* del PA que posee un estado basal degenerado es de importancia, ya que implica la presencia de defectos estructurales localizadas en regiones específicas en el interior de la cadena polimérica, donde se presenta un cambio en la conformación desde el punto de vista de la alternancia en los enlaces  $\pi$ . Dichos defectos son referidos como “*efecto de distorsión de Peierls*”, dando origen a electrones solos desapareados (localizados en un orbital de no enlace) en la frontera entre dos fases *trans* del CP cuando la alternancia de los enlaces  $\pi$  se ha invertido (véase la figura 1,3). No obstante, a pesar de que ha ocurrido una redistribución electrónica, la carga neta del material sigue siendo nula. Desde el punto de vista del lenguaje de la teoría de bandas, se considera que este defecto en realidad da origen a un nuevo estado energético en la energía del gap. Este nuevo nivel energético se localiza entre las bandas de valencia y de conducción, en el interior del gap. De esta forma, a dicho defecto se le conoce como “*solitón*”. El nuevo nivel energético se encuentra desapareado, por lo que se le asocia un valor de espín de  $\frac{1}{2}$ . De acuerdo con Bredas, la ocurrencia de solitones en los sustratos



altamente conjugados les confieren las características de conducción eléctrica muy semejantes a los semiconductores y específicamente, para el PA que posee una conductividad intrínseca de alrededor de  $10^{-7}$  a  $10^{-8}$  S·cm<sup>-1</sup>.

También se ha visto que la conductividad de los CP's puede ser mejorada considerablemente a través del proceso de dopado (el cual puede realizarse vía química ó electroquímicamente). En esta situación, el nivel de energía del solitón puede acomodar desde cero a dos electrones, por lo que el solitón puede estar cargado positiva o negativamente. Lo anterior también da origen a una situación interesante en donde solitones cargados no poseen espín; mientras que solitones neutros poseen espín, pero no poseen carga. Las tres clases de solitones son representados en el siguiente esquema (figura 1,4). Cuando un electrón localizado en el nivel del solitón es removido, por ejemplo a través de un agente oxidante o por oxidación electroquímica, el solitón es positivamente cargado con espín cero. El solitón positivo es equivalente a un carbocatión estabilizado por deslocalización electrónica. Asimismo, la doble ocupación ocasionada por un agente reductor, o una reducción electroquímica, genera estados negativamente cargados con espín cero, equivalente a un carbanión estabilizado.



**Figura 1.4.-** A) Representación esquemática de algunas estructuras de solitones en el PA. B) Representación de los solitones en el PA de acuerdo con la teoría de bandas.

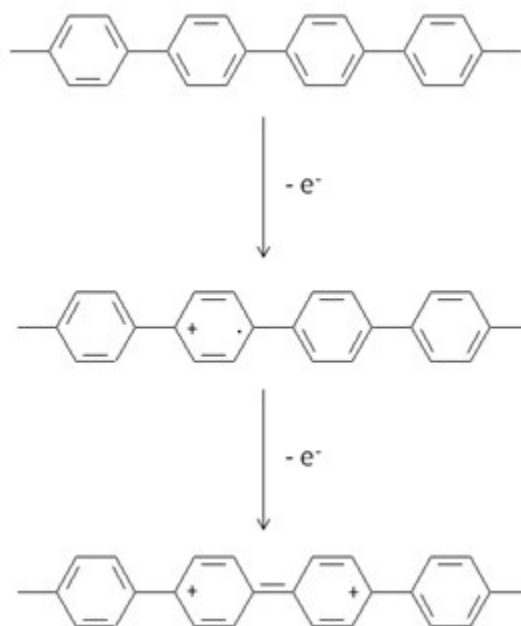
Cálculos teóricos han demostrado que cuando se extrae o se introduce un electrón a materiales con estas características a través del proceso de dopado, la carga es localizada en los niveles intermedios

entre las bandas de conducción y de valencia, en el interior del band gap. En términos simples, los electrones son introducidos o extraídos de los niveles energéticos del solitón. Lo anterior puede ser visto desde el punto de vista del orbital molecular, en donde los solitones pueden fungir, tanto como orbitales moleculares más altos ocupados (HOMO), o como orbitales moleculares más bajos desocupados (LUMO) para el caso de extracción e inyección de electrones, respectivamente. En este contexto, todo lo anteriormente descrito acerca de los defectos por solitones y el proceso de dopado mediante el mismo concepto, logra explicar, tanto cualitativa, como cuantitativamente las conductividad de los materiales altamente conjugados.

De igual manera, el equipo de investigación de Bredas [15], observó que dos solitones neutros localizados sobre la misma cadena polimérica, tienden a recombinarse, dando como resultado una estructura sin deformaciones en la alternancia de los enlaces  $\pi$ . No obstante, dos solitones cargados tiende a repelerse entre sí, dando como resultado dos defectos aislados con carga. Solitones neutros y con carga localizados en la misma cadena pueden alcanzar una configuración de mínima energía por *apareamiento*. Este proceso de apareamiento da origen a una nueva entidad denominada *polarón*, que en esencia corresponde a un catión radical. La generación de polarones da como resultado que se establezcan dos niveles energéticos en el interior del band gap, los cuales se encuentran simétricamente localizados en la zona de energía del gap. Si el número de cargas sobre la cadena se incrementa debido a un continuo dopado, un estado es eventualmente alcanzado cuando los polarones comienza a interactuar. A un nivel de dopado suficientemente alto, se espera que los polarones en la estructura de la cadena comiencen a interactuar para generar con ello dos solitones cargados y consecuentemente, se comiencen a separarse durante el proceso. De esta forma, se puede apreciar que el transporte de solitones puede ser utilizado en términos generales para racionalizar la conductividad eléctrica de los materiales altamente conjugados. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que un solitón tiene el inconveniente de ser una entidad restringida topológicamente hablando. Lo anterior significa que un solitón no puede moverse entre cadenas. Para resolver el problema, se han propuesto dos modelos, uno de ellos propuesto por Kivelson, el cual considera que una concentración substancial de solitones se encuentra presente [16]. El intercambio de carga entre cadenas ocurre por la transferencia de una carga desde un solitón cargado localizado en una cadena, hasta un solitón neutro localizado en otra cadena contigua. Este proceso es denominado “*salto intersolitón*” (intersoliton hopping) es un caso específico para describir las propiedades conductoras del PA. El segundo modelo consiste en solitones cargados que se encuentran presentes en pares en una sola cadena, y estos son restringidos a permanecer cercanamente entre sí. A

este tipo de situaciones se les denomina *bipolarones*, que en términos químicos no son más que radicales dicationes. El proceso de transporte de carga entre cadenas es controlado entonces por la tasa a la cual estos bipolarones experimentan el proceso de “salto” o posiblemente experimenten túneleo entre las cadenas [17]. Este último modelo parece ser que posee una mayor aceptación en la actualidad en la descripción de las propiedades conductoras de los sustratos altamente conjugados. Para propósitos de complementar esta sección, solo se mencionan estos dos modelos brevemente; para mayor información al respecto, existe una descripción más completa en la literatura [18].

Un último punto a considerar en este modelo consiste en que el PA es el único material que posee una estructura energéticamente degenerada en su estado basal, los demás tipos de materiales altamente conjugados no poseen este tipo de propiedad. En este sentido, no es posible aplicar el concepto de transporte de solitón para estos últimos, ya que dos regiones separadas por un defecto topológico no son energéticamente degeneradas, por lo que la formación de un solitón es un proceso energéticamente no favorable. La configuración energéticamente preferida para los demás sustratos altamente conjugados corresponde al apareamiento. Lo anterior es ilustrado en la figura 1.5 para el caso del poli-p-fenileno, cuya estructura puede representarse como forma bencenoide o quinoide. Se sabe que cuando una carga se encuentra localizada en una estructura, ésta tiende a polarizar el ambiente local, la cual tiende a relajarse a una nueva situación de equilibrio. Este tipo de estructuras localizadas con carga se les denomina polarones, como ya se había mencionado anteriormente. A diferencia de los solitones, los polarones deben de sobrepasar una barrera energética antes de que puedan moverse, por lo que pueden seguir un proceso de salto de carga a lo largo de la cadena o entre cadenas. De esta forma, si existen presentes más de un polarón en la cadena, éstos tienden a interactuar para formar bipolarones, los cuales se encuentran doblemente cargados y deslocalizados a lo largo de la cadena. A altos niveles de dopado, los bipolarones tienden a formar niveles energéticos en el band gap (o bandas de bipolaron). Este proceso es ilustrado a continuación.



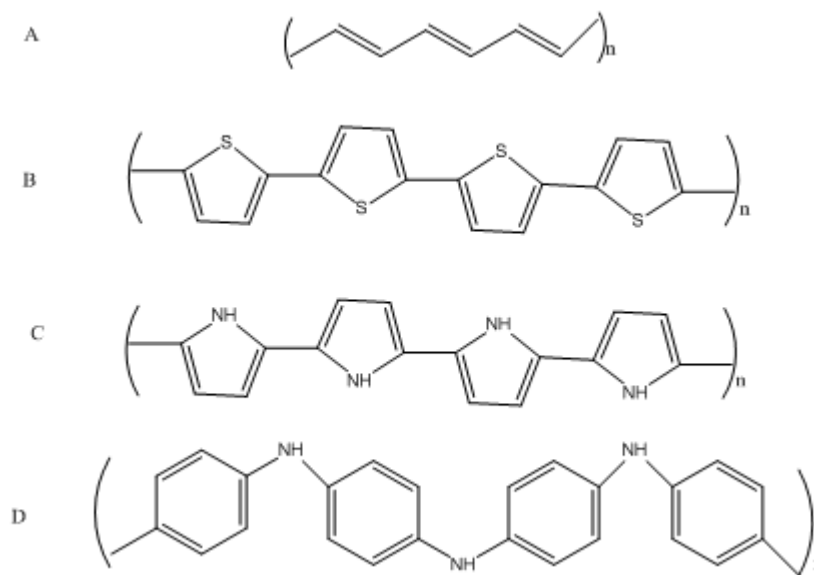
**Figura 1.5.-** Generación de defectos del tipo polarón y bipolarón sobre la estructura de polímeros altamente conjugados (polifenileno).

De esta manera, retomando todo lo descrito anteriormente, puede vislumbrarse una descripción general del proceso de conducción de cargas para materiales no degenerados en el estado basal. El material polimérico neutro posee una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía, separadas por un band gap. El proceso de dopado electroquímico remueve un electrón, ocasionando la formación de un nivel energético intermedio en la energía del gap (nivel polarón). Una posterior oxidación ocasiona la formación de un bipolarón. Oxidaciones posteriores originan bandas de energía de bipolarón en el interior de la energía del gap. Al final, la conductividad electrónica es racionalizada en términos de salto de bipolarón.

#### 1.4. Clasificación de los CP's.

Los conductores poliméricos, como ya se ha mencionado anteriormente, poseen una alternancia de sistemas conjugados de doble enlace C=C con enlaces sencillos C-C a lo largo de la cadena. La alternancia de este sistema conjugado favorece la formación de nuevos niveles energéticos, los cuales

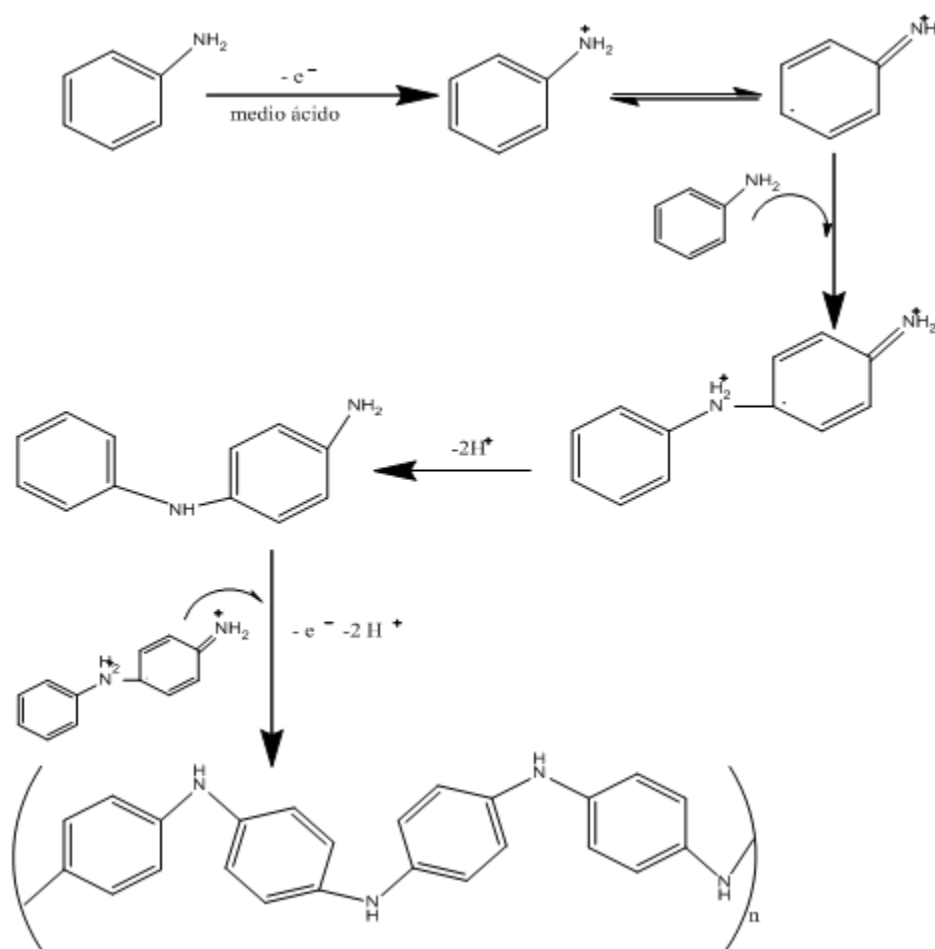
permiten la movilidad de electrones en el interior del material. Tomando como criterio este fundamento, se han podido desarrollar diferentes tipos de polímeros conductores. Uno de los criterios para establecer una clasificación se fundamenta en su constitución monomérica. Por ejemplo el polímero politiofeno (PT) es obtenido a partir de la oxidación de la unidad monomérica tiofeno y de igual manera, se presenta la misma situación con algunos derivados de tiofeno, tales como el tiofeno 3- metanol y el 3, 4 – etilendioxitiofeno (PEDOT) que producen su polímero respectivo. Los monómeros pirrol, acetileno y anilina presentan el mismo caso, dando como resultados los polímeros polipirrol (PPy), poliacetileno (PA) y polianilina (PANI). En la figura 1.6 se muestran las estructuras de los polímeros conductores mencionados.



**Figura 1.6.-** Esquema de los polímeros más comunes: A) poliacetileno (PA); B) politiofeno (PT); C) pilipirrol (PPy); 4) polianilina (PANI).

### 1.5 Polianilina, PANi.

El trabajo de esta tesis se centrará directamente sobre la: polianilina (PANi). La PANi es uno de los conductores de mayor interés debido a su estabilidad química y alta conductividad. Se puede sintetizar en medios acuosos fuertemente ácidos. Su mecanismo de polimerización puede transcurrir a través de la formación de cationes radicales en las unidades de anilina oxidada, que al acoplarse forma dímeros de anilina; los cuales, vuelven a acoplarse, tanto con unidades de monómeros, como con dímeros provenientes de oxidaciones anteriores para formar las unidades poliméricas. Así, mediante el acoplamiento de monómero y/o dímeros oxidados, el polímero va creciendo, tal como lo ejemplifica el mecanismo de polimerización de la figura 1.7.

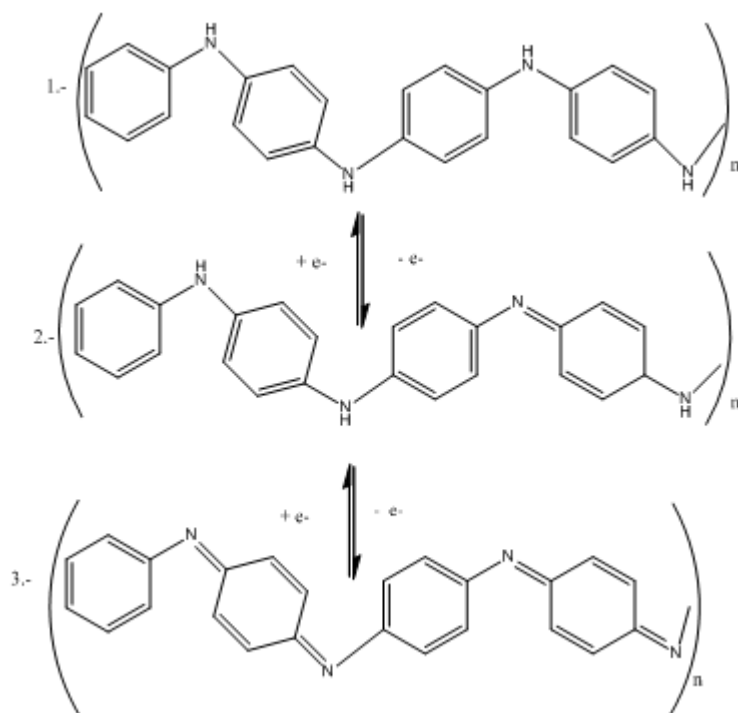


**Figura 1.7** Mecanismo de polimerización de polianilina (PANi)

### 1.6.- Comportamiento redox y método de obtención de PANi

En cuanto a la estructura atómica de PANi, se puede señalar que, tanto los anillos de carbono, como los átomos de nitrógeno se ubican dentro del recorrido de conjugación, formando un polímero “A-B”, a diferencia del PPy o PT, cuyos heteroátomos no contribuyen al flujo de las cargas al interior de las cadenas poliméricas.

La PANi presenta tres estados de oxidación. Su forma completamente reducida se denomina leucoesmeraldina, su forma semi-oxidada es llamada esmeraldina, mientras que su forma completamente oxidada se llama pernigranilina [20]. Tomando como referencia cuatro anillos de anilina de la cadena del polímero, la leucoesmeraldina posee la totalidad de los anillos en su forma bencenoide, la esmeraldina conserva tres anillos en su forma bencenoide y el cuarto anillo se presenta en forma quinoide, mientras que la pernigranilina posee la mitad de los anillos en forma bencenoide y su otra mitad en estructura quinoide. Para cada estado de oxidación existe una forma básica o ácida, controlándose por el pH del medio. Tales estructuras se muestran en la figura 1.8.



**Figura 1.8** Representación de las tres formas de oxidación: 1.- leucoesmeraldina, 2.- esmeraldina, 3.- pernigranilina.

Las propiedades ópticas y eléctricas de la polianilina dependen de estos estados de oxidación. Así, se ha demostrado que las formas básicas de esmeraldina, leucoesmeraldina, y pernigranilina son eléctricamente aislantes con un valor de conductividad de  $10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; mientras que la forma protonada esmeraldina es mayor de  $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  [19b]. De igual manera, esta conductividad es sensible a pH y a otros parámetros químicos. Por ejemplo, la resistencia de las películas a base de esmeraldina protonada al 50% disminuye de 3 a 4 órdenes de magnitud cuando se expone a vapor de agua.

En cuanto a sus propiedades ópticas, se puede mencionar que estas tres especies al cambiar su estado de oxidación presentan también cambios electrocrómicos. La forma leucoesmeraldina es incolora; la esmeraldina presenta tonalidad verde; y por último, la pernigranilina presenta coloración púrpura. Tales estados de oxidación de la polianilina, pueden ser obtenidos de manera directa, controlando las condiciones experimentales de la síntesis. En este sentido, existen dos vías de obtención del polímero, que pueden ser métodos químicos o electroquímicos. Sin embargo, se deben considerar dos problemas importantes: por un lado la poca solubilidad que presenta la PANi en la mayoría de los disolventes orgánicos comunes; por otro, la dependencia de la conductividad eléctrica con el pH del



medio (a pH mayores de 3 la conductividad de la PANi disminuye bruscamente) [21]. Los métodos químicos, utilizan disolventes tales como el acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) o el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) acuoso; como agentes oxidantes destacan el perclorato de cobre [II]  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)$  y el trifluorometano sulfonato de cobre [II]  $(\text{CuCF}_3\text{SO}_3)_2$ . No obstante, la vía química de síntesis implica también la formación de subproductos (polimerización parcial no homogénea, produciendo p-aminofenol y p-benzoquinona) y la generación parcial de desechos químicos variados.

El método electroquímico tiene la ventaja de poder realizar la polimerización y la adsorción de la PANi a la superficie de un electrodo en un solo paso. Para ello, se lleva a cabo la oxidación del monómero con la imposición de un potencial de electrodo que desencadena el proceso de polimerización, pudiendo controlar su crecimiento. Las condiciones más comunes de polimerización son los medios ácidos acuosos, ya sea utilizando ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) o clorhídrico ( $\text{HCl}$ ). Sin embargo, se ha observado que al realizar la electropolimerización en medios orgánicos, la adsorción de las películas poliméricas a la superficie del electrodo es bastante baja. Esto hace suponer que a pesar de que el medio es polar, se puede formar intermediarios oligoméricos en las etapas iniciales de la electropolimerización muy solubles en medios orgánicos. De igual manera, se puede señalar que la síntesis por esta técnica es limpia, ya que la electrooxidación de la anilina está acoplada a la reducción del ácido que genera hidrógeno no contaminante.

### 1.7. Proceso de dopado.

Básicamente el proceso de dopado consiste en oxidar el material polimérico en donde ocurre la inserción simultánea de carga y de contraiones que balancean dicha carga. Lo anterior puede ser logrado utilizando un agente oxidante (tales como perclorato de cobre II) o bien, oxidando el material a nivel de electrodo con la imposición de un potencial activante; esto, siempre y cuando dicho material se encuentre adsorbido sobre la superficie del electrodo. Generalmente cuando se recurre al uso de un antioxidante es debido a que el material polimérico se encuentra disuelto o en su defecto, disperso. Lo anterior implica que el CP fue obtenido químicamente en solución. Para el caso de películas poliméricas adsorbidas a nivel de superficie de electrodo, la obtención de dicha película se lleva a cabo imponiendo un potencial de oxidación de la unidad monomérica, desencadenándose el proceso de electropolimerización localmente sobre la superficie del electrodo. Los cationes radicales

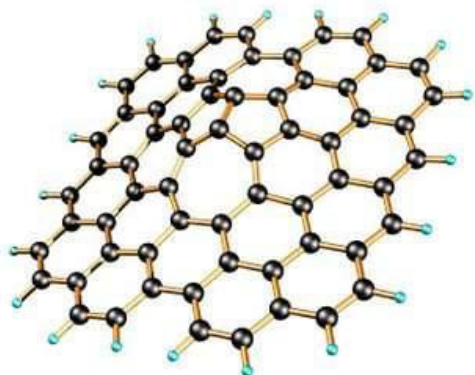
electrogenerados posteriormente experimentan procesos de dimerización y oligomerización que constituyen las etapas iniciales del proceso global de la electropolimerización. La solubilidad de los oligómeros formados en las etapas iniciales, representa una propiedad importante en el proceso global, ya que si los oligómeros son lo suficientemente solubles en el disolvente utilizado, difícilmente se podrán obtener películas adsorbidas a nivel de superficie de electrodo. Precisamente una de las ventajas de la electropolimerización consiste en la obtención de películas poliméricas adsorbidas en un solo paso, a diferencia de la síntesis química que requiere mínimo dos pasos de obtención. Incluso parte del proceso de obtención de las películas por métodos electroquímicos involucra el proceso de dopado de las mismas, el cual se le denomina “proceso de dopado tipo p” (la “p” por tratarse de un proceso oxidativo). Lo anterior es posible debido a que estos materiales poseen la propiedad de cambiar su estado de oxidación, como ya ha sido mencionado anteriormente.

Precisamente el cambio en el estado de oxidación en los CP's, genera el establecimiento de niveles energéticos intermedios entre las bandas de valencia y de conducción (mediante la formación de polarones y bipolarones, como ya se explicó en la sección 1.2). El proceso anterior se traduce en un cambio en la conductividad del material, ya que generalmente estos materiales son no conductores en su estado neutro. Adicionalmente el proceso de dopado no sólo modifica las propiedades conductoras del material, sino que en algunos casos, también se presentan cambios substanciales de coloración (efecto electrocrómico). Cabe destacar que se ha observado que los materiales que experimentan cambios en coloración con el proceso de dopado generalmente se caracterizan por poseer anillos aromáticos en su estructura polimérica [19a]. Lo anterior se fundamenta en el hecho de que ocurre una modificación de la estructura electrónica en la banda del polímero. La estructura unidimensional del mismo, favorece la localización de la carga sobre la cadena, energéticamente hablando, y el posterior proceso de relajación de la estructura alrededor de la carga. Este proceso de confinamiento de la carga sobre la estructura polimérica, genera la formación de defectos responsables del establecimiento de nuevos niveles electrónicos disponibles, los cuales son los responsables del cambio de coloración del material. Generalmente los polímeros constituidos por unidades aromáticas tienden a relajarse en estructuras tipo quinoides y los defectos generados, dependerán significativamente de la cantidad de carga (o de polarones) acumulados en la cadena y que, usualmente tiene que ver con el “grado de dopado”. Adicionalmente, el dopado desplaza la absorción de luz del material hacia valores de energía bajos.

Una de las aplicaciones potenciales del proceso de dopado consiste en inducir estados electrónicos intermedios (mediante una diferencia de potencial) para generar los cambios de coloración del material, en el desarrollo de dispositivos electrocrómicos (pantallas OLED, ventanas electrocrómicas, etc.). Otra de las aplicaciones más relevantes del proceso de dopado, es el aumento de conductividad en el diseño de celdas fotovoltaicas, tomando en cuenta que un polímero conductor tiene la capacidad de transmitir cargas, al insertarle algún material dopante, aumentará su conductividad. Algunos de los materiales más utilizados para el proceso de dopado es el grafeno y los nanotubos de carbono (CNTs). Para cuestiones del presente trabajo se ha utilizado grafeno, del cual se expondrá a continuación algunas de sus características y el proceso de dopado.

### 1.8 Material dopante: grafeno.

El grafeno (figura 1.9) es una lámina bidimensional constituida con átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ , separados por una distancia de  $1,42 \text{ \AA}$  y ordenado en forma de red hexagonal. Al poseer un sistema  $\pi$  conjugado bidimensional, le proporciona propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas interesantes desde el punto de vista teórico, hasta el experimental.



**Figura 1.9.** Estructura molecular de grafeno.

Se puede mencionar que dentro de sus propiedades destacan los siguientes: 1) posee una baja densidad ( $0,77 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ ), razón por la cual posee una gran área superficial específica (máximo teórico de  $2600 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ); 2) una transparencia óptica que permite pasar el 97,7 % de la luz a su través; 3) una gran

conductividad térmica de aproximadamente  $5000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1} \text{ K}$  a temperatura ambiente; 4) sus condiciones mecánicas de igual manera son favorables, teniendo un modulo de elasticidad cercano a 1 TPa y una resistencia a la tensión de 130 GPa. De igual manera, las láminas son muy flexibles, elásticas y resistentes teniendo en cuenta su ligereza; 5) debido a la alta movilidad de transporte de carga, posee una alta conductividad eléctrica ( $31 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ); siendo precisamente esta última propiedad la más importante para el proceso de dopado [22].

Se ha demostrado que el proceso de dopado con grafeno presenta ciertas ventajas comparadas con los CNTs, tales como un bajo costo de producción, una producción en masa, una gran área superficial y lo que ya se había comentado, una alta conductividad eléctrica. El proceso de dopado experimentalmente requiere de una mezcla entre el polímero conductor y el grafeno vía ultrasonido durante un período aproximado de 24 horas, hasta lograr una perfecta dispersión de los materiales. Esto ha comprobado que la conductividad de algunos polímeros conductores como la PANi ha presentado una conductividad cercana a  $10 \text{ S cm}^{-1}$  [23]. Todo esto ha sido realizado por métodos electroquímicos.

Precisamente algunas de las técnicas más comunes para desarrollar procesos de dopado, polimerización y caracterización de polímeros conductores, son las herramientas electroquímicas. Este uso de técnicas, se explicará en el siguiente apartado.

### 1.9. Técnicas Instrumentales en la caracterización de los CP's.

Las propiedades físicas y químicas de los CP's han sido abordadas ampliamente por un gran número de investigadores desde distintas perspectivas que en las últimas décadas se ha entendido bastante acerca de los mecanismos fundamentales de la conducción de carga que ocurre en estos materiales. Lo anterior ha originado el desarrollo de múltiples técnicas instrumentales que permiten obtener información en cuanto a estructura, morfología, conductividad y propiedades ópticas se refiere (solo por mencionar algunas propiedades) en los polímeros altamente conjugados [14b]. Algunas de ellas son ampliamente utilizadas debido a que permiten obtener información directa sobre las dimensiones y la morfología de los CP's, tales como la microbalanza de cuarzo (QCM), así como la microscopía de fuerza atómica (AFM). En algunas situaciones se recurre a la espectroscopía de UV-Visible cuando se desea obtener información acerca de las transiciones electrónicas que pueden experimentar estos sustratos. En este contexto, dicha espectroscopía ha sido establecida como una

herramienta muy poderosa en la caracterización de los CP's, y básicamente se puede obtener información acerca de las transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  (HOMO/LUMO o band gap) del material polimérico, las cuales tienen que ver con el grado de solapamiento de los orbitales  $\pi$  en sistemas conjugados. En este sentido, la espectroscopía de UV-Visible es una técnica que también permite observar estados conformacionales y estructurales en los polímeros altamente conjugados. No obstante, debido a que el interés actual por estos materiales reside en sus propiedades semiconductoras, cada vez más se ha recurrido al uso de las técnicas electroanalíticas con la finalidad de obtener información acerca de las propiedades redox, así como de las propiedades conductoras de dichos materiales.

Existen en la actualidad una amplia gama de técnicas electroanalíticas para el estudio de las propiedades conductoras de los CP's. De hecho, se han desarrollado las denominadas "técnicas espectroelectroquímicas" para correlacionar propiedades estructurales con las propiedades redox [18b]. Dichas técnicas se basan en crecer una película polimérica por oxidación electroquímica del monómero base sobre un electrodo "ópticamente transparente", el cual permite que la película interactúe de manera directa con otro tipo de estímulos (energía radiante principalmente). De esta forma, se han acoplado las espectroscopías UV-Visible, así como de IR a celdas electroquímicas para obtener información sobre las transiciones electrónicas y movimiento vibracionales de las películas, incluso durante el proceso de crecimiento de la misma. Sin embargo, aún siguen en uso las técnicas electroquímicas convencionales de las cuales también se obtiene información interesante sobre la capacidad conductora de los CP's. Una de ellas corresponde a la *Voltamperometría Cíclica*, la cual no solo se ocupa como herramienta de síntesis, sino que además está siendo cada vez más utilizada en la caracterización de propiedades redox, de conducción y movilidad de cargas en los CP's. En el apéndice 2 se describe de manera más detallada los fundamentos de esta técnica.

Adicionalmente, también existe una técnica de uso común en la electroquímica denominada *Cronoamperometría*, de la cual se puede obtener información acerca del tiempo de respuesta máximo de carga del material polimérico, que es dependiente de las dimensiones de la misma y de la capacidad del material en conducir carga eléctrica. En el apéndice 2 también se describe de manera detallada los fundamentos de esta técnica. Sólo cabe mencionar que a partir de las respuestas de corriente experimentales (las cuales son producto de la imposición de un potencial de oxidación sobre la película depositada a nivel electrodo) se puede obtener información relevante sobre los valores de espesor de la

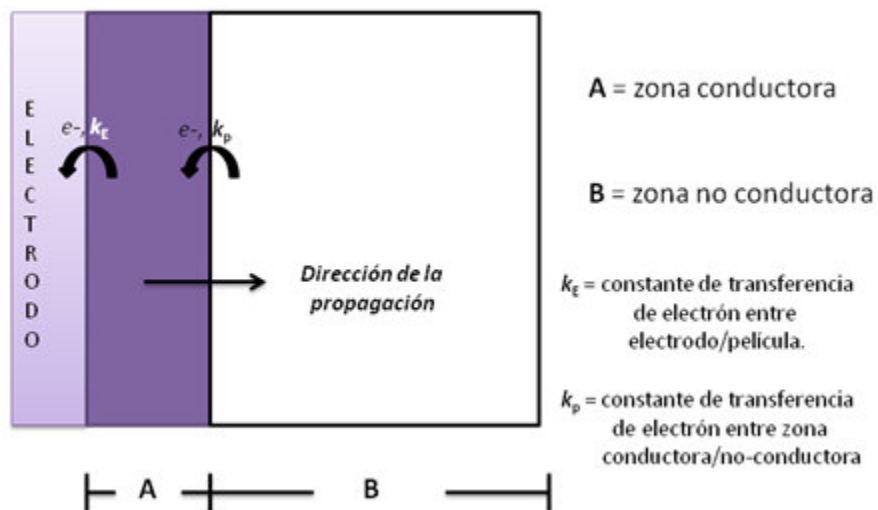
película depositada, así como de la respuesta de carga de la película. Ésta última está relacionada directamente con las propiedades conductoras del sustrato que se manifiestan a través de una constante de propagación (para mayor detalle, véase la siguiente sección ó el apéndice 1).

Cabe mencionar que en las últimas décadas se ha desarrollado un modelo que utiliza la información conocida sobre las propiedades, tanto redox, como conducción de los CP's, adaptándose a las dos técnicas electroquímicas mencionadas anteriormente. Dicho modelo predice las respuestas voltamperométricas y cronoamperométricas (bajo determinadas condiciones experimentales) que estos sustratos deben presentar. No obstante, también existen algunos artefactos experimentales que contribuyen a las respuestas de corriente (tales como procesos capacitivos, movilidad de especies iónicas en el interior de la película, etc.) que en algunos casos, llegan a modificar significativamente dichas respuestas de corriente de los valores teóricos predichos por este modelo. Algunos de ellos pueden ser corregidos modificando algunos parámetros experimentales (por ejemplo, el área del electrodo), aunque siempre existen procesos que son difíciles de mitigar. En la siguiente sección se describe el modelo adaptado a la descripción de las respuestas cronoamperométricas y voltamperométricas de estos materiales, el cual se denomina “*modelo de propagación de las zonas conductoras*”, utilizado con éxito en la caracterización de los CP's.

#### 1.10. Modelo de propagación de las zonas conductoras en los CP's.

En esta sección se describirán algunos aspectos fenomenológicos y fisicoquímicos acerca del comportamiento redox de los CP's para poder plantear el modelo de propagación de las zonas conductoras. Para ello primeramente hay que tomar en cuenta que una de las características de estos sustratos es que experimentan *inversión redox* (redox switching). El término inversión redox se refiere a la transición de un estado electrónicamente “aislante” a un estado electrónicamente “conductor”, cuando el polímero experimenta un proceso de transferencia de electrón. La transferencia de electrón puede presentarse a través de la película y sus alrededores; es decir, puede presentarse cuando la película se encuentra fija sobre la superficie de un electrodo y corresponde a la situación más común. La dinámica de la inversión redox es un tema complejo de abordar, siendo examinado en una serie de artículos publicados por el equipo de trabajo de Aoki [24, 25]. En estos trabajos se propone un modelo basado en la propagación de una zona conductora bajo control de transferencia de carga. En este contexto, el

modelo considera que la composición de la película polimérica no es uniforme durante el proceso de electrólisis; ciertas regiones en el interior de la película son conductoras y otras son aislantes. También considera que inicialmente se presenta la inversión redox en una región de la película que se encuentra muy cercana a la superficie del electrodo, pasando de un estado electrónicamente aislante a un estado electrónicamente conductor debido a un proceso de transferencia de electrón en la interfase electrodo/película. Lo anterior corresponde a una etapa inicial de desencadenamiento del proceso. La nueva región conductora electrogenerada se comporta ahora como un *cuasi-electrodo*, con la capacidad de interactuar en procesos de transferencia de electrón con las regiones no conductoras de la película. De esta manera, se generan nuevas zonas conductoras, originando con ello un frente conductor que crece en dimensiones conforme avanza el proceso de electrólisis. El cuasi-electrodo crece en tamaño, como se ilustra en figura 1.10.



**Figura 1.10** Descripción esquemática del modelo de propagación de la fase conductora en CP's

El proceso de transferencia de carga en la interfase electrodo/película está caracterizado por una constante cinética de primer orden  $k_E$  (unidades en  $s^{-1}$ ). Lo anterior genera una zona conductora en la región de la película que se encuentra inmediata a la superficie del electrodo, la cual actúa como si fuera un electrodo. De esta forma, se presenta una transferencia de carga a través de la frontera entre las zonas conductora/no-conductora en el interior de la película, caracterizándose ahora por tener un valor de constante de propagación  $k_p$  (unidades en  $cm \cdot s^{-1}$ ). La respuesta global de la corriente-tiempo obtenida

con la imposición de un potencial de activación controlado constante, depende completamente del balance entre  $k_E$  y  $k_p$ .

El modelo también toma en cuenta el hecho del cual, una vez que comienza el proceso de electrólisis, el frente conductor crece a una tasa de crecimiento gobernada por la cinética de *Butler-Volmer* [26]. Precisamente al hecho de que los procesos de transferencia de carga entre electrodo y película están regidos por una cinética Butler-Volmer, el modelo permite modificarlo en términos de parámetros experimentales, tales como corriente eléctrica y potencial, los cuales corresponden a variables experimentales de uso común en las técnicas electroquímicas.

Para el caso de la **voltamperometría cíclica**, el modelo de propagación del frente conductor predice que la respuesta de corriente experimental obtenida al variar el potencial de electrodo de manera lineal con el tiempo (experimento voltamperométrico:  $E(t) = vt$ , donde  $E(t)$ = potencial,  $v$  = velocidad de barrido de potencial y  $t$  = tiempo) tiene la forma:

$$i = \frac{n^2 F^2 A c_{\Sigma} L v}{RT} \left[ \frac{1}{4 \cosh^2(\theta/2)} \right] \quad 1.1$$

Donde se puede observar que la respuesta de corriente voltamperométrica depende de  $n$  = número de electrones,  $F$  = constante de Faraday,  $A$  = área de electrodo,  $c_{\Sigma}$  = concentración total de sitios redox en la película,  $L$  = espesor de la película,  $v$  = velocidad de barrido de potencial,  $T$  = temperatura absoluta y la constante universales de los gases  $R$ . Cuando  $E(t) = E^0$ , la ecuación anterior se reduce a:

$$i_p = \frac{n^2 F^2 A c_{\Sigma} L v}{4RT} \quad 1.2$$

Donde  $i_p$  = corriente pico. En estas circunstancias es posible obtener mediciones de corriente pico a distintas velocidades de barrido de potencial. *La tendencia de  $v$  vs.  $i_p$  corresponde a una línea recta y de la pendiente se puede extraer información acerca del espesor de material polimérico, así como la concentración total de sitios activos redox.*



En el caso de la **cronoamperometría**, el modelo predice que la respuesta de corriente experimental obtenido con la imposición de un potencial de activación constante en el tiempo a nivel de electrodo, tiene la forma:

$$\frac{i}{nFA\mu\lambda c_{\Sigma}} = \frac{\lambda t}{L} \exp(-\kappa\lambda t) \quad 1.3$$

Donde  $\mu = \kappa L$ ,  $\lambda = k_p[\exp(\alpha\theta) + \exp(-(1-\alpha)\theta)]$ ,  $\alpha =$  coeficiente de transferencia de electrón,  $\theta = nF(E - E^0)/RT$  y los demás parámetros tienen su significado usual. Específicamente la ecuación 1.3 describe un crecimiento inicial de la corriente que después llega a un máximo y que evidentemente decae después. Al derivar la ecuación anterior con respecto al tiempo, y al igualar a cero la expresión resultante y aplicando logaritmo natural (lo anterior implica que  $di/dt = 0$ , el cual se cumple para un máximo en la gráfica), se obtiene:

$$\ln t_c = \ln\left(\frac{L}{k_p}\right) - \alpha\theta = \ln\left(\frac{L}{k_p}\right) - \frac{\alpha nF}{RT}(E - E^0) \quad 1.4$$

Se puede observar de la ecuación anterior que si se obtienen experimentalmente diferentes valores de  $t_c$  a distintos valores de  $E$  impuesto (siempre y cuando se cumpla que  $E \gg E^0$ ), la gráfica de  $\ln t_c$  vs.  $(E - E^0)$  tiene una tendencia lineal en donde la pendiente depende de  $\alpha$  y el intercepto al eje de las ordenadas depende específicamente de  $\ln(L)$ . Cabe mencionar que lo anterior corresponde a una relación útil para tener acceso a parámetros tales como el espesor del material polimérico y la constante cinética de propagación.

En el apéndice 1 se ha desarrollado la formulación matemática del modelo, la cual culmina en las expresiones matemáticas anteriormente descritas, tanto para el caso de la cronoamperometría así como de la voltamperometría.

### 1.11. Aplicaciones importantes de los CP's: celdas fotovoltaicas orgánicas.

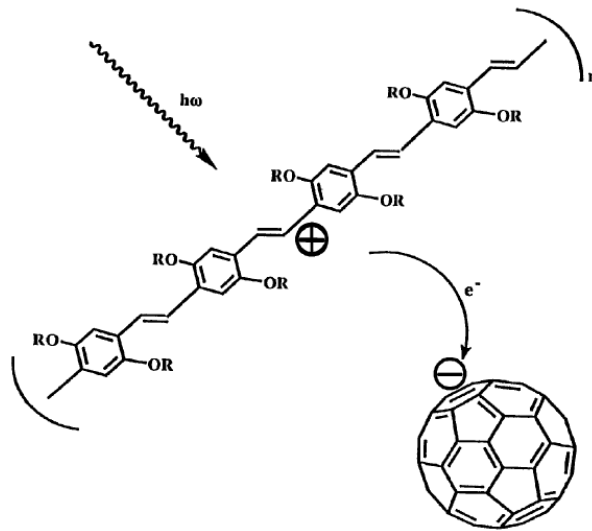
Debido a las propiedades ópticas y eléctricas de los polímeros conductores mencionadas con anterioridad, se ha buscado implementaciones en diferentes tipos de aplicación. Por mencionar algunos, debido a su proceso redox, se puede utilizar en acumuladores actuando como electrodos; como sensores para intercambio iónico en procesos analíticos; en aplicaciones biomédicas como prótesis para la fabricación de músculos artificiales, nervios artificiales y biosensores. Debido a sus efectos electrocrómicos pueden utilizarse en desarrollo, tanto de ventanas, como de espejos inteligentes, filtros ópticos, detectores de fraudes, pantallas planas y dispositivos de visualización, escudos electromagnéticos para detener pérdidas de radiación en terminales de computadoras, recubrimientos anti-corrosivos y como membranas para depuración de aguas. Sólo por mencionar algunas de las múltiples aplicaciones.

Por otra parte, debido a las propiedades eléctricas de estos materiales se ha vislumbrado una importante aplicación en la obtención de energías alternativas; más en concreto en la elaboración de celdas fotovoltaicas orgánicas. Dentro de esta aplicación cabe mencionar que el desarrollo de éstas, es el producto de una serie de investigaciones que ha tenido un gran auge debido a las demandas contemporáneas de nuevas fuentes de energía. Tal es así, que tanto su investigación, como su elaboración han cobrado importancia, intentando sustituir a las antiguas celdas fabricadas de silicio, las cuales convertían 5% de la energía solar produciendo 5mW de potencia eléctrica y hasta el momento, se han optimizado obteniendo 20mW [27]. Sin embargo, la fabricación de este tipo de celdas basadas en silicio, requiere condiciones de fabricación muy especiales que necesitan de un elevado costo de manufactura. Es por ello que se piensa que el uso de estos polímeros conductores puede abaratar el proceso de producción, brindando así, nuevas características de uso (dispositivos más ligeros, flexibles, etc.).

Dentro de la fabricación de celdas solares orgánicas se puede mencionar que existen al menos dos tipos: las celdas solares de estructura amorfa conocidas como OPVs (Organic Photovoltaics) y las de estructura semi-líquida e híbrida que contiene un electrólito líquido y colorantes sensibilizadores, conocidas como DSCS (Dye Sensitized Solar Cells). Las celdas OPVs poseen una eficiencia del 9 %, mientras que las DSCS tienen una eficacia del 11 %. [28]. Sin embargo, se piensa que las celdas DSCS tienen importantes deficiencias tecnológicas, debido básicamente al uso del electrólito líquido. Por ello ante este problema, se cree que las celdas OPVs tienen un futuro más prometedor debido a sus cualidades sólidas, flexibles y ligeras.

El funcionamiento de las celdas OPVs está definido por la aplicación de polímeros semiconductores conjugados, siendo el componente activo en la generación y conversión de energía solar a energía eléctrica. Debido a la estructura electrónica que presentan estos materiales, se cree en la posibilidad de que exista una alta deslocalización de electrones  $\pi$ , permitiendo la absorción de emisión de luz visible y transporte de carga eléctrica debido a las transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  entre los orbitales  $p_z$  de enlace y anti-enlace. Para poder realizar la conversión se debe tener diferentes tipos de polímeros semiconductores, moléculas de bajo peso molecular y/o algunos derivados de fullerenos. Estos compuestos deben cumplir dos funciones básicas: a) fotogeneración de la carga eléctrica; b) transportación de las mismas a través de unión p-n (p: conductor de huecos, n: aceptor y conductor de electrones). La combinación de estos materiales da origen principalmente a dos tipos de arquitectura (que se mencionaran más adelante) conocidas como heterounión de bicapas y heterounión de volumen. En la primera los materiales son depositados en forma de capas secuenciales. Mientras que en la segunda una mezcla de ambos son depositadas entre los dos electrodos favoreciendo el contacto entre ellos.

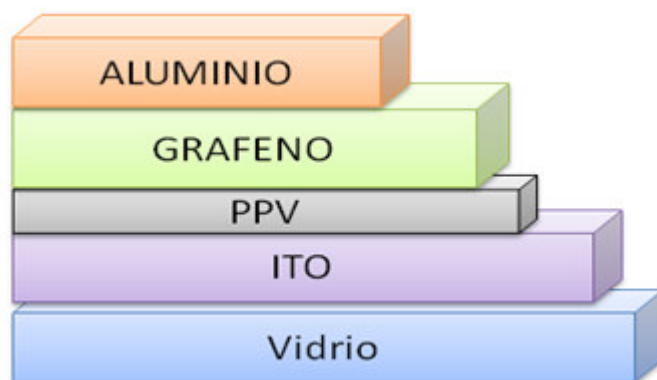
La conversión comienza cuando un haz de luz es absorbido por una capa fotoactiva (generalmente un electrodo de óxido-indio-titanio, ITO) de la celda solar polimérica, que crea un enlace par electrón-hueco, llamado *excitón*. Después de esto, el excitón se difunde por la capa orgánica donde está presente el polímero aceptor y donador. De ahí ocurre un proceso de excitación electrónica, a través de la interfase donador/aceptor (los polímeros tipo p y tipo n) cuyo resultado es la transferencia de carga foto-inducida entre estos materiales. En esta disociación un donador excita un electrón del HOMO del donador al LUMO del aceptor y se realiza la transferencia. Como resultado de ella, se produce una carga positiva en el donador, provocando una carga negativa en el aceptor, tal como se muestra en la figura 1.11.



**Figura 1.11.-** Representación esquemática de la transferencia de carga fotoinducida de un polímero donador (polifenil-vinilo PPV) a una estructura aceptora (grafeno  $C_{60}$ ).

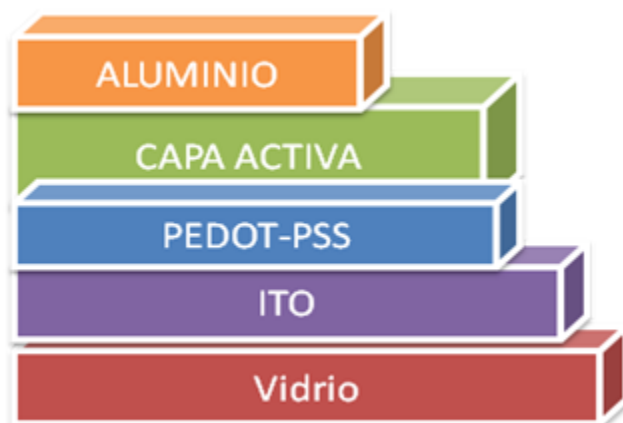
Una vez que se ha logrado el transporte de carga, éstas requieren ser transportadas a un nuevo electrodo metálico (generalmente electrodos de aluminio) para dar una dirección de corriente externa. En base a este funcionamiento, se han diseñado algunas estructuras arquitectónicas para el funcionamiento de las celdas solares.

La celda denominada heterounión de bicapas está diseñada como una estructura tipo *sandwich*. En la primera capa, se encuentra el material fotoactivo que actúa como ánodo, generalmente diseñada de óxido indio-titanio (ITO) cubierto con una capa de vidrio. Después viene una capa del polímero donador (generalmente se usa el poli-fenil-vinilo (PPV) etc.) que permite el paso del electrón e inmediatamente, viene una capa aceptora (generalmente se utiliza grafeno). Se puede poner de igual manera una capa de fluoruro de litio para mejorar la inyección de carga, y por último se presenta la capa de aluminio. Tal como se presenta a continuación en la figura 1.12.



**Figura 1.12.-** Celda de heterounión de bicapas.

Las celdas de heterounión de bulto, presenta la misma estructura que la anterior. Sin embargo, en este tipo de arreglo, las capas activas donadora-aceptora, van mezcladas para tener dos ventajas: 1.- disminuir la distancia de viaje de los excitones, para asegurar su disociación y generar un máximo de transportadores libres de carga. 2.- facilitar la recolección de carga de los electrodos, completando la conversión de energía fotónica a energía eléctrica. Estas celdas están estructuradas generalmente de una capa activa (de igual manera generalmente ITO), seguido por PEDOT: PSS (utilizado para asegurar el contacto ente el ITO y la capa activa); después viene la capa activa (mezcla de polímeros donador-aceptor) para terminar con el electrodo metálico (generalmente aluminio). Tal como se muestra en la siguiente figura 1.13. }



**Figura 1.13.-** Celda estilo heterounión de bulto.

En el desarrollo de estas celdas solares, la polianilina puede presentar un rol importante debido a sus propiedades de donador de electrones, pudiendo ser utilizada como capa de contacto entre el polímero aceptor y donador, brindando la posibilidad de un mejor transporte de carga dentro de las estructuras anteriormente señaladas [29]. Esto se representa en la figura 1.14.



**Figura 1.14.-** Uso de PANI en celdas solares.

De esta manera la PANi actúa de manera relevante en el diseño y arquitectura de celdas solares orgánicas, ya que por las propiedades mencionadas con anterioridad, permite asegurar un mejor flujo de las cargas. Se han comprobado que en celdas basadas en poli 3-hexiltiofeno como capa donadora (P3HT) y [6, 6] fenil-grafeno-ácido butírico-metil-ester (PCBM) con capas laminares de PANi; donde en estructura de celdas de heterounión de bulto, la capa fotoactiva acepta fotones, generando excitones; este material es de P3HT: PCBM, estos son seguidos para tener un buen contacto ordenado por la capa de PANi, reduciendo el grado de recombinación del excitón y resultando una mejor eficiencia en la separación de la carga. Esto permite una eficiencia de conversión de energía solar a eléctrica del 4,26 % [29].

Así, se puede vislumbrar que el uso de la polianilina en celdas solares orgánicas presenta un carácter relevante. Por ello, el objetivo de este trabajo se basa en la polimerización, caracterización y dopado con grafeno de este polímero.

## Referencias.

- 1- Intzel, Györgi (2008). *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry*, 1<sup>st</sup> Ed. Springer-Verlag, Berlín,
- 2- Jurgen Heinze, Bernardo A. Frontana-Uribe, Sabine Ludwigs (2010). *Electrochemistry of conducting polymers-persistent models and news concepts*. Chemical Review. 110 4724-4771.
- 3- Pérez Muñoz Ma. Angeles. *Efectos de la carga del anión en la cinética de relajación de los polímeros conductores*. Tesis Ingeniería Química Industrial. Universidad Politécnica de Cartagena. 2009

- 4- Shirakawa H. Mac Diarmid J. Chiang. K. Heeger, (1977) *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene*. A. Chem. Com. 578-580.
- 5- [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2000/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/)
- 6- Letheby H. (1962). *On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline*. J Chem Soc 15:161.
- 7- W. A. Little. (1964). *Possibility of Synthesizing an organic superconductor*. Physical Review. 14, 6 A. A1416-A1424.
- 8- Dall'Olio, A. Dascola G. Varacca V. Bocchi (1968) V. C. R. Acad. Sci. Paris. Serie C, 267, 433.
- 9- V. Walatka, M. M. Labes, Jerome Perlstein. (1973) *Polysulfure Nitride- a one-dimension chain with a metallic ground state*. Physical Review. 31, 18.
- 10- A.F. Díaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini, (1979) *Analysis of pressure dependence of electrical conductivity in polypyrrole*. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 14 635.
- 11- Vante, Alonso. *Electroquímica y electrocatálisis*. 1ª. Alonso Vante. Argentina 2002.P. 325.
- 12- a). S. Roth. and H. Bleier, (1987), *Ad. Phys.* **36**, 385. b) S. Roth, H. Bleier and W. Pukacki, (1989) *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **88**, 223.
- 13- W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger (1980) *Solitons in conducting polymers*. *Phys. Rev. B* **22**, 2209
- 14- a) Terje A. Skotheim and John R. Reynolds (Editors), (2007) *Handbook of conducting Polymers - Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties and Characterization*, 3rd. Ed., CRC Press., USA, , p. 1-5. b) Parte III.
- 15- a) J. L. Bredas and R. R. Chance, (1982). *Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: polarons in polyacetylene and polyparaphenylene*. *Phys. Rev. B* **26**, 2886. b) J. L. Bredas, R. R. Chance and R. Silbey, (1982) *Phys. Rev. B* **26**, 5843
- 16- S. Kivelson (1982), *Electron hopping in a soliton band: conduction in lightly doped (CH)<sub>x</sub>*. *Phys. Rev. B* **25**, 3798
- 17- P. D. Townsend and R. H. Friend, (1989), *Photoexcitation in Durham-route polyacetylene: Self-localization and charge transport*. *Synth. Met.* **28**, 735.



- 18- a)Terje A. Skotheim and John R. Reynolds (Editors) (2007), *Handbook of Conducting Polymers - Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties and Characterization*, 3rd. Ed., CRC Press., USA, Capítulo1 b) Capítulo 2
- 19- a) Bruno Scrosati (Editor) (1993) *Applications of Electroactive Polymers*, 1st. Ed., Chapman&Hall, New York, Capítulo 7. b) Capítulo 1.
- 20- Chiang, J. C. Mac Diarmid (1986). Polyaniline : Protonic Acid Doping of the Emeraldine Form to the Metallic Regime. *Synthetic Metals* 1 13, 193.
- 21- Restrepo, Cervera, Hoyos. (2005) *Síntesis de polianilina por oxidación electroquímica*. *Dyna*. **72**, 147.
- 22- Geim, A. K.; Novoselov, K. S, (2007) *The rise of grapheme*. *Nature Materials*, 6 (3), 183-191
- 23- Hualan Wang, Qingli Hao, Xujie Yang, Lude Lu, Xin Wang. (2009) *Graphene oxide doped polyaniline for supercapacitors*. *Electrochemistry Communications* 11 1158–1161
- 24- K. Aoki, Y. Tezuka, K. Shinozaki and H. Sato, *Denki Kagaku*, (1989), *On propagation mechanism of the electrochemically doped conductive layer in polypyrrole films by means of the analysis of linear sweep anodic voltammograms* **57**, 397-403.
- 25- K. Aoki. (1992) one dispersion model of the conducting/insulating boundary in conducting polymers by competition of intermolecular and intramolecular propagation. *Communication* 12, 1154-1155
- 26- Bard, A. Faulkner R (2000). *Electrochemical Methods. Fundamentals and applications*. Wiley & Sons. USA, capítulo 3.
- 27- Mario Rodríguez, José Luis Maldonado, Gabriel Ramos-Ortíz, Marco Antonio Meneses-Nava, Oracio Barbosa-García, Norberto Farfán y Rosa Santillán (2010). *Celdas solares orgánicas como fuente de energía sustentable*. *Acta Universitaria. Universidad de Guanajuato*.
- 28- Nozick, A. Miller, J. (2010). *Introduction to solar photon conversion*. *Chem. Rev.* 110 (11)

- 29- Mei-Ying Chang, Chong-Si Wu, Yi-Fan Chen, Bi-Zen Hsieh, Wen-Yao Huang, Ko-Shan Ho, Tar-Hwa Hsieh, Yu-Kai Han (2008). *Polymers solar cell incorporating one dimensional polyaniline nanotubes*. *Organic Electronics* 9 1136–1139

## **Capítulo II.- Polimerización y caracterización de películas de PANi.**

### **Introducción.**

Este capítulo presenta los resultados experimentales tanto de la polimerización como de la caracterización de las películas de PANi.

Primeramente se muestran los materiales utilizados, así como la metodología implementada para el desarrollo de esta experimentación. Se llevó a cabo el proceso de electropolimerización por medio de la voltamperometría cíclica a 5, 10 y 15 ciclos de barrido. Después, se procedió a la caracterización de la película a un ciclo de barrido. Inmediatamente se procedió a realizar pruebas de velocidades de barrido utilizando como margen el rango del potencial de la especie electroquímica deseada; esto, con la intención de identificar si la respuesta corresponde a la esperada por el modelo de propagación de polímeros conductores [1]. Al terminar, se realizó una relación lineal de las velocidades de barrido ( $v/Vs^{-1}$ ) contra pico de corriente máximo ( $i_p/A$ ); ambas tomadas de la prueba anterior, con la finalidad de acoplarlo al modelo de propagación de polímeros para determinar el producto del factor de cobertura de los sitios redox por el espesor de la película ( $\Gamma^0 \delta$ ).

Terminado los experimentos voltamperométricos, se procedió a utilizar la técnica cronoamperométrica. Para ello, se realizaron varios experimentos a diferentes valores de potencial, con la finalidad de analizar si las respuestas cronoamperométricas coinciden con la formación del pico característico manejado de los CP's [2]. Al terminar, se procedió a realizar una relación lineal de la variación de potencial impuesto en la especie de interés con respecto al estándar, contra la función logarítmica del tiempo registrado en el pico característico, para poder determinar a través del modelo de propagación de fases conductoras, la relación del valor del coeficiente de transferencia de electrón con el número de electrones ( $an$ ); así como la relación inversamente proporcional del espesor con respecto a la constante de propagación ( $\frac{\delta}{k_p}$ ). Cabe señalar que en una primera instancia se realizó esto directamente sobre electrodos de carbón vítreo de 3 mm de diámetro; el cual, después fue cambiado por otro del mismo material, pero de 1 mm de diámetro, esto, para reducir las corrientes capacitivas.

## 2.1.-Parte experimental: materiales y metodología

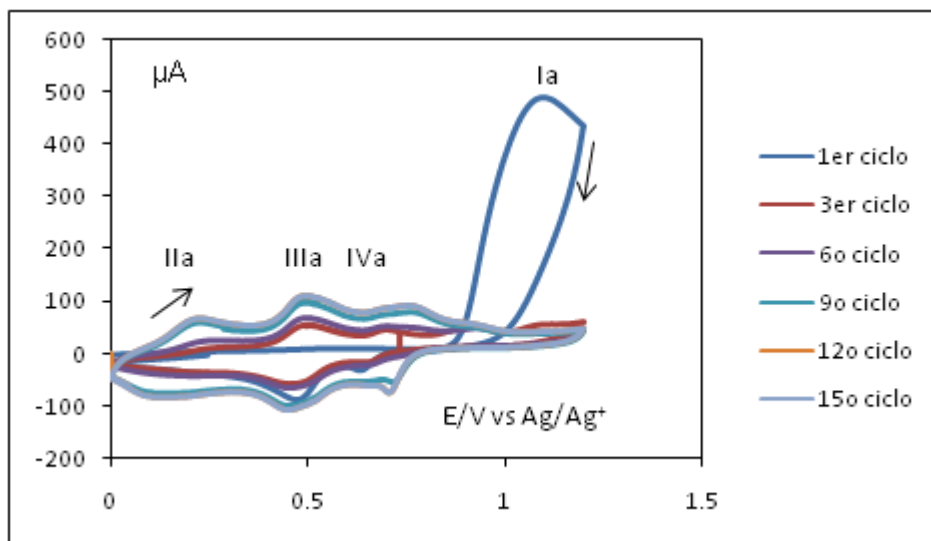
Los reactivos a utilizar fueron anilina grado industrial al 99.95%, la cual se purificó mediante un sistema de destilación convencional utilizando virutas de zinc metálico. El matraz bola conteniendo la mezcla de anilina y zinc se calentó en un baño de arena, dejando que el sistema alcance la temperatura de ebullición de la anilina (aproximadamente 5 horas). El sistema fue montado y mantenido todo el tiempo bajo una corriente de nitrógeno de alta pureza (Aldrich 99.95%). Asimismo el condensador y el matraz receptor de la anilina fueron cubiertos con papel aluminio para mitigar el contacto de la anilina purificada con la luz. Al final de la destilación se obtuvo la anilina pura, la cual se caracteriza por ser un líquido incoloro ó ligeramente amarillo. Una vez obtenida la anilina pura, se procedió a preparar soluciones de trabajo de anilina 20 mM utilizando una disolución de ácido sulfúrico 0.5 M ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 98 %), con la finalidad de obtener mediante polimerización electroquímica la película de PANi. Para ello, se utilizó una celda electroquímica de geometría cónica con un arreglo de tres electrodos (véase apéndice 1). Se utilizó un electrodo de disco de carbón vítreo (1 y 3 mm de diámetro) como electrodo de trabajo, el cual fue pulido con alúmina de 0.3  $\mu\text{m}$  de tamaño de partícula y enjuagado en un baño de ultrasonido, utilizando una mezcla alcohol etílico-acetona antes de cada experimento; también se utilizó un electrodo auxiliar de malla de platino, y como electrodo de referencia uno de Ag/AgCl el cual fue inmerso en un, puente salino con una solución acuosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M. Durante los experimentos electroquímicos se procuró mantener una atmósfera inerte en el interior de la celda a través de un burbujeador conectado a una llave de nitrógeno de alta pureza, permitiendo burbujear la solución de trabajo con regularidad antes de cada corrida.

Para llevar a cabo los experimentos de electropolimerización y caracterización electroquímica de la PANi, se utilizó un potencióstato Epsilon modelo EC200 de la compañía Bioanalytical Systems (BASi).

## 2.2- Resultados y Discusiones.

### 2.2.1 Tratamientos realizados en electrodos de 3 mm de diámetro.

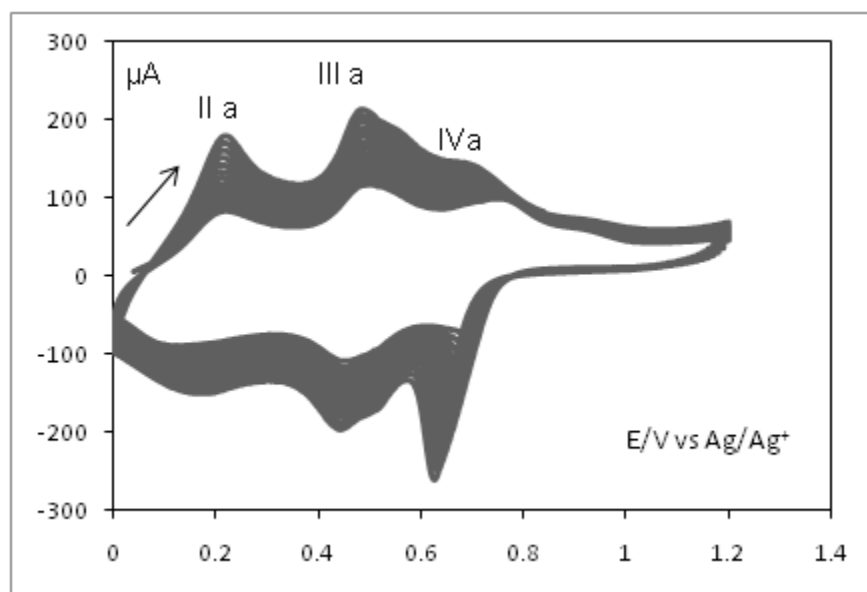
Con la finalidad de obtener la película de PANi sobre el electrodo de carbón vítreo se realizó una primera electropolimerización sobre un electrodo de 3 mm de diámetro, utilizando para ello la técnica de voltamperometría cíclica (véase apéndice 2). Se llevaron a cabo 15 ciclos de barrido de potencial a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , en un intervalo de potencial de 0 a 1.2 V vs. Ag/AgCl a temperatura ambiente, presente en la figura 2.1.



**Figura 2.1.-** Respuesta voltamperométrica de electropolimerización de anilina en ácido sulfúrico 0.5 M a 15 ciclos de barrido de potencial a una velocidad de 100 mV/s sobre electrodo de 3 mm de diámetro.

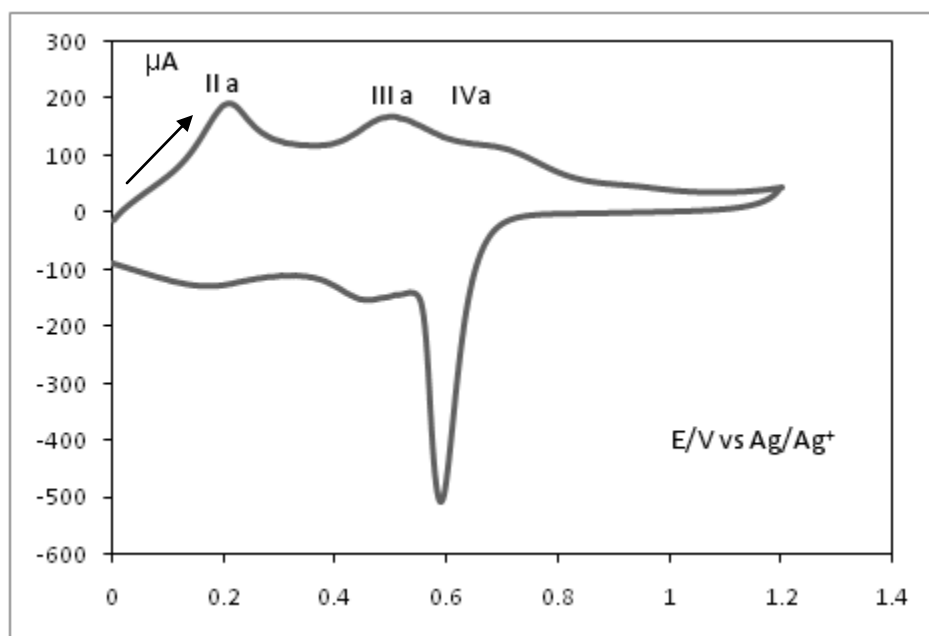
Se puede observar en la figura 2.1 que en el primer ciclo de barrido se presenta el pico de oxidación de anilina (Ia) a 1.094 V vs Ag/AgCl, cuyo comportamiento voltamperométrico coincide con lo reportado en la literatura [3]. Conforme transcurren los ciclos sucesivos de barrido, se logra apreciar

la aparición y el incremento gradual de las corrientes pico correspondientes a IIa, IIIa y IVa, los cuales se tiene evidencia que corresponden a la oxidación sucesiva de la película de PANi. Lo anterior indica que a través del barrido de potencial impuesto, se forma de manera gradual la película polimérica de PANi. De igual manera, se puede observar que al final de los ciclos de barrido de potencial, el pico Ia disminuye considerablemente en comparación con el mismo pico de oxidación inicialmente registrado al primer barrido de potencial. En este contexto, se llevó a cabo el crecimiento de la película de PANi utilizando hasta 30 ciclos de barrido de potencial, observándose en el último ciclo de barrido la completa desaparición del pico de oxidación de la anilina Ia (figura 2.2). El resultado anterior puede explicarse considerando que la película de PANi es un material resistivo al paso de la corriente, y tomando en cuenta que en el último barrido de potencial ya se tiene depositada una cantidad considerable de PANi, es razonable que el proceso de oxidación de la anilina se inhiba cuando el experimento alcanza valores elevados de sobrepotencial de electrodo.



**Fig 2.2.** Voltamperograma correspondiente a la electropolimerización de la PANi a 30 ciclo de barrido de potencial en ácido sulfúrico, con velocidad de  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$  sobre electrodo de 3 mm de diámetro.

Para poder corroborar que efectivamente los picos IIa, IIIa y IVa, corresponderían a la oxidación sucesiva de PANi, se llevó a cabo la caracterización electroquímica de la película depositada. Para ello, se procedió a cambiar el electrodo de grafito ya modificado con la película a una nueva solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M en ausencia de anilina. Cabe destacar que cuando se realizó la operación anterior, se pudo observar la presencia de una película color verde sobre la superficie del electrodo, lo cual fue un indicio de la formación de la PANi durante los ciclos de barrido de potencial. Posteriormente, se llevó a cabo la caracterización de la película, utilizando un ciclo de barrido a una velocidad de  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  presentada en la figura 2.3.



**Figura 2.3** Voltamperograma de caracterización de la película depositada al finalizar los ciclos de barrido de potencial obtenida en una solución acuosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M realizado a 1 ciclo de barrido a  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  en electrodo de 3 mm de diámetro

En la figura 2.3 se muestra la respuesta voltamperométrica de la película depositada sobre la superficie del electrodo de grafito. Se observa que, efectivamente se mantienen los picos anódicos IIa, IIIa y IVa, lo cual implica que corresponden específicamente a la oxidación sucesiva de la película

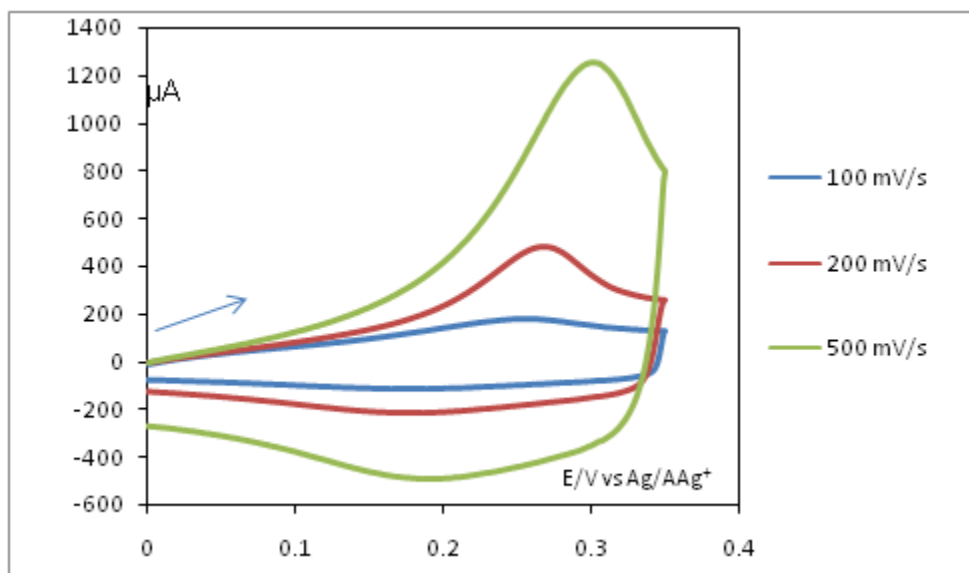
depositada, y no a algún otro proceso relacionado con el comportamiento redox de la anilina. Otro hecho importante consiste en la permanencia constante de la intensidad de las corrientes pico de IIa, IIIa y IVa, a través de la imposición de ciclos de barrido de potencial, siendo indicativo de que la película ya no crece en dimensiones por efecto del sobrepotencial impuesto. De esta forma, es evidente que el crecimiento de los picos de oxidación correspondientes a la PANi solo ocurre cuando la película se encuentra en contacto con una solución que contiene anilina.

Considerando el comportamiento voltamperométrico de la película de PANi, la presencia de tres picos de oxidación anódica sugiere que la película tiene la capacidad de experimentar tres oxidaciones sucesivas, por lo que se puede pensar que dicho sustrato puede encontrarse en tres estados de oxidación distintos. Para el caso de la PANi, se ha reportado la existencia de varias especies poliméricas cuyas diferencias radican en el estado de oxidación en la que se encuentran, así como en el grado de protonación que poseen [4]. Con respecto al estado de oxidación, básicamente se han propuesto tres especies de PANi, las cuales son conocidas como leucoesmeraldina (polímero neutro), esmeraldina (primer estado de oxidación) y la pernigranilina (segundo estado de oxidación). En este contexto, se puede mencionar que el pico IIa corresponde a la oxidación de la especie leucoesmeraldina para formar esmeraldina y el pico IIIa corresponde a la oxidación de esmeraldina para formar pernigranilina. Sin embargo, el tercer pico IVa, no se asocia a la formación de alguna especie reportada a partir de la pernigranilina; sino, más bien, a fenómenos desconocidos, presentes en la película polimérica, que se produce al manejar potenciales mayores a los de pernigranilina; no obstante,. Tomando en cuenta esta observación y considerando también que la forma conductora de la PANi es la esmeraldina [5], se concretó a llevar a cabo los estudios de caracterización electroquímica del pico IIa; el cual involucra la formación de esta especie de PANi. Cabe mencionar que la asignación de los picos IIa y IIIa con las transiciones en el cambio de oxidación que experimenta la PANi anteriormente mencionados, se pudieron comprobar utilizando un electrodo ópticamente transparente (electrodo de Indio-Oxido de



Titanio, ó ITO por sus siglas en inglés). Al usar este electrodo, se pudo apreciar los cambios de coloración de la película a través de la imposición de un barrido de potencial, partiendo de un sustrato incoloro cuando el potencial de electrodo se impuso a un valor de 0 V vs Ag/AgCl en las condiciones ya mencionadas; cambiando a verde al transcurrir el primer pico IIa; de igual manera, se observó el cambio de coloración verde a azul-violeta al transcurrir el pico IIIa. Estos cambios cromáticos se encuentran bien establecidos en la literatura y están asociados a los cambios de oxidación ya mencionados [4].

Se llevaron diferentes pruebas de la película depositada a diferentes velocidades de barrido con la finalidad de observar su comportamiento voltamperométrico, sobre las condiciones ya mencionadas. A continuación se muestra el comportamiento voltamperométrico de la película a distintas velocidades de barrido, presentes en la figura 2.4.

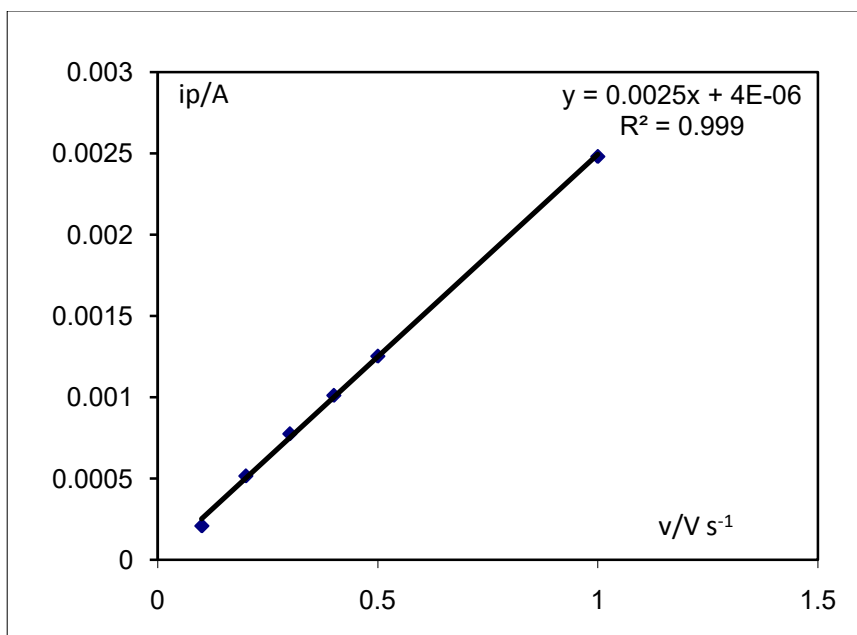


**Figura 2.4** Respuestas voltamperométricas de velocidades de barrido de la PANi depositada sobre electrodo de carbón vítreo de 3 mm de diámetro a diferentes velocidades de barrido, en medio ácido (0.5 M de  $H_2SO_4$ ).

Se puede observar el desplazamiento gradual del potencial de pico anódico IIa ( $E_p$ ) hacia valores más positivos conforme se incrementa la velocidad de barrido. El efecto anterior se debe básicamente al efecto de la resistencia de la película y del medio con la imposición del barrido de potencial, siendo

un efecto común en este tipo de mediciones. En este sentido, existen metodologías encaminadas a mitigar el efecto de la resistencia del medio, (denominadas compensación de la caída óhmica), aunque es sabido que existe el riesgo de que la película depositada experimente algún tipo de degradación. Adicionalmente, se sabe que la resistencia en medios acuosos es muy baja con electrolitos inorgánicos (como es el caso de este trabajo de tesis); generalmente del orden de los 3-10 Ohms. Por lo tanto, se asume que buena parte de la resistencia total es debida a la película adsorbida sobre el electrodo. Asimismo, es conocido que para especies simples redox que se encuentran adsorbidas sobre un electrodo, el  $E_p$  se mantiene constante con respecto a  $\nu$  siempre y cuando se realice una compensación de la caída óhmica. Si el sistema adsorbido también tiene la peculiaridad de ser “electroquímicamente reversible” (esto implica que no ocurren complicaciones cinéticas), entonces el valor de  $E_p$  es igual a  $E^0$  para cualquier valor de velocidad de barrido en la Voltamperometría Cíclica [5]. De esta forma, para evitar algún proceso de degradación de la película, los voltamperogramas fueron obtenidos sin compensar la caída óhmica, tomando en cuenta además que el parámetro  $E_p$  no depende de las propiedades físicas de interés que se pretenden analizar con la caracterización electroquímica de las películas de PANi.

Cabe destacar que otra característica peculiar de las especies redox adsorbidas sobre la superficie de un electrodo consiste en la dependencia lineal de la corriente de pico ( $i_p$ ) con respecto a la velocidad de barrido ( $\nu$ ) [6]. Para confirmar lo anterior, se realizó una gráfica de  $i_p$  vs.  $\nu$  (Figura 2.5) obtenidos de los voltamperogramas experimentales a diferentes velocidades de barrido, en donde se puede observar claramente la tendencia lineal de los datos experimentales.



**Figura 2.5.-** Variación lineal de  $i_p$  vs.,  $\nu$  correspondientes a las respuestas voltamperométricas de PANi depositado sobre electrodo de carbón vítreo de 3 mm de diámetro en medio ácido (0.5 M de  $H_2SO_4$ ).

De acuerdo con los resultados de la figura 2.5, es posible que nuestra película se comporte en lo señalado por la descripción usual de especies simples redox fuertemente adsorbidas sobre una superficie metálica; en donde dichas especies se encuentran distribuidas uniformemente sobre la superficie y no experimentan interacciones entre sí (son entidades redox independientes con el mismo valor de  $E^0$ ). Sin embargo, hay que considerar que para el caso de sustratos poliméricos adsorbidos con capacidad redox, difícilmente podrían cumplir en su totalidad con la descripción anterior, por lo que la tendencia lineal resultante de  $i_p$  vs.  $\nu$ , de los materiales poliméricos podrían presentar discrepancias a lo predicho por el modelo tradicional de especies redox adsorbidas. Precisamente en las últimas décadas se han implementado modelos que permitan predecir el comportamiento electroquímico de estos materiales, de los cuales uno de ellos ha permitido la descripción teórica de las respuestas electroquímicas (votamperométricas y cronoamperométricas) de estos sustratos.

Específicamente el modelo aplicado en la descripción de propiedades redox de los CP's, corresponde al modelo propuesto por Aoki, el cual ya ha sido descrito de forma breve en los antecedentes, y ampliamente discutido en el apéndice I (pag. 108). Nuevamente, el modelo predice una tendencia lineal de  $i_p$  con respecto a  $\nu$ ; no obstante, a diferencia del modelo tradicional de especies redox adsorbidas, la dependencia entre  $i_p$  y  $\nu$  se establece a través de parámetros, tales como el espesor de la película y la concentración superficial de sitios redox en el interior de la película polimérica. Por lo tanto, el valor de la pendiente experimental nos permitirá estimar un posible valor de espesor de película, así como de una concentración de sitios redox [7].

A partir del valor de la pendiente de la tendencia lineal de los puntos experimentales mostrados en la figura 2.5, es posible estimar un valor de espesor de nuestra película de PANi, a través de la siguiente relación:

$$i_p = \frac{n^2 F^2 \Gamma^0 \delta}{4RT} \nu \quad 2.1$$

Donde  $i_p$  es el pico de corriente máximo (Amperes);  $n^2$  el número de electrones participantes en la reacción;  $F^2$  la constante de Faraday (C/mol);  $\Gamma^0$  el factor de cobertura (mol/cm<sup>2</sup>);  $\delta$  el espesor de la película; R constante de gas ideal (J/mol K); T temperatura (k);  $\nu$  velocidad de barrido (V·s<sup>-1</sup>). Aunado estos parámetros y tomando en cuenta una función lineal  $y = mx + b$ ; la pendiente de la recta la podemos sustituir por:

$$m = \frac{n^2 F^2 \Gamma^0 \delta}{4RT} \quad 2.2$$

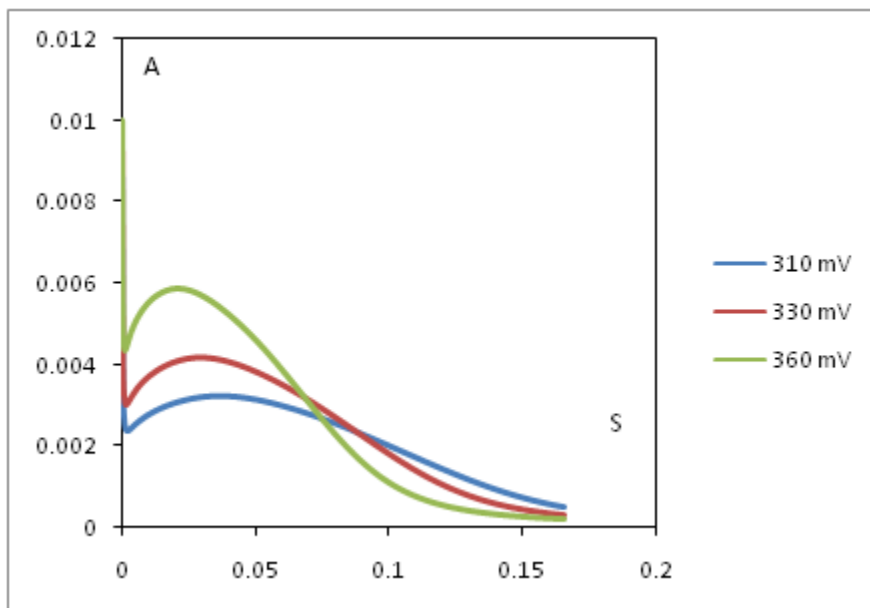
Y despejando el factor  $\Gamma^0 \delta$  de la ecuación anterior, tenemos:

$$\Gamma^0 \delta = \frac{4RTm}{n^2 F^2} \quad 2.3$$

Donde estos parámetros nos dan un indicio del espesor de la película. Así resolviendo se obtiene que la relación del factor de cobertura con el espesor es  $\Gamma^0\delta = 2.66 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-1}$ . Cabe mencionar que se realizaron un total de 5 experimentos aleatorios con las mismas condiciones, manteniéndose el valor  $\Gamma^0\delta$  aproximadamente constante. El valor obtenido para el producto  $\Gamma^0\delta$  sugiere valores pequeños tanto para el factor cobertura de la PANi, así como para el espesor de la película, por lo que podríamos afirmar que la voltamperometría cíclica posee la suficiente sensibilidad en la estimación de estos parámetros. En este sentido, es necesario poder recurrir a alguna metodología complementaria para poder estimar uno de estos dos parámetros y de esta forma, estimar el valor del parámetro restante. Se pueden vislumbrar algunas metodologías para resolver este problema, uno de ellos consiste en realizar una oxidación completa de la película de PANi y cuantificar la carga acumulada, de esta forma se obtendrían los moles de sitios oxidados en la película y con ello tendríamos acceso a la estimación de un factor de cobertura. Sin embargo, un inconveniente es que se desconoce precisamente la cantidad de sitios redox oxidables promedio presentes en una cadena polimérica así como el número de cadenas adsorbidas sobre la superficie, por lo que se tiene que recurrir a otras técnicas de caracterización. Otra alternativa consiste en obtener un valor del espesor de las películas utilizando la microscopía de fuerza atómica (AFM) y con ello, estimar un valor de factor de cobertura con los datos obtenidos de la voltamperometría cíclica. Lamentablemente no se dispone hasta ahora de un equipo de AFM para llevar a cabo las estimaciones de espesores. Por lo tanto, es necesario implementar metodologías con las técnicas electroanalíticas disponibles para poder caracterizar las dimensiones de las películas de PANi por electropolimerización.

Precisamente tomando en cuenta lo descrito anteriormente, se realizaron experimentos cronoamperométricos para obtener mayor información acerca de las dimensiones y las propiedades redox de la PANi, considerando el hecho de que esta técnica electroanalítica también permite

caracterizar este tipo de sustratos (véase apéndice 2 para mayor detalles) [2]. De acuerdo a lo reportado, la imposición de un paso de potencial por períodos cortos de tiempo sobre una película de CP, trae como consecuencia que la respuesta de corriente inicial registrada crezca muy rápido, alcanzando un pico máximo de corriente (corriente máxima  $t_c$ ) para posteriormente presentar un gradual decaimiento-



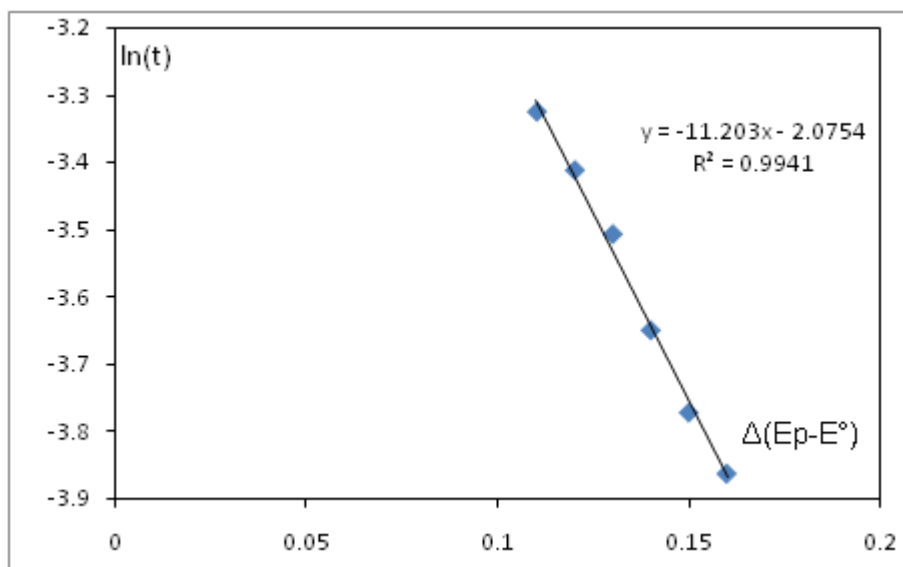
**Figura 2.6.-** Respuesta cronoamperométrica de la película PANi a diferentes valores de potencial, sobre electrodo carbón vítreo de 3 mm de diámetro, en medio ácido ( $H_2SO_4$ ).

La figura 2.6 corresponde a la respuesta cronoamperométrica de la PANi obtenida por electropolimerización voltamperométrica de anilina. Esencialmente las respuestas de corriente corresponden a lo discutido anteriormente, sin embargo se puede observar que al aumentar la magnitud del potencial aplicado, se registra un incremento de la corriente máxima  $t_c$  aunado a una amplitud de la gráfica más corta; igualmente el decaimiento de la corriente es más prolongado. Esto es indicativo que la respuesta total de corriente con la imposición de un valor de potencial constante sobre la película depende en su mayor parte de las propiedades redox intrínsecas de la PANi, la cual se encuentra adsorbida sobre la superficie del electrodo. Lo anterior implica que las únicas contribuciones a la respuesta de corriente con el potencial impuesto corresponden a la transferencia de electrón entre la

PANi y el electrodo, así como a los procesos capacitivos y de percolación a nivel de interface y material polimérico, respectivamente. A diferencia de las respuestas de corriente cronoamperométricas obtenidas por procesos redox entre electrodo y especies químicas disueltas en solución, las cuales presentan un decaimiento asintótico dependiente de la raíz del tiempo, las respuestas de corriente cronoamperométricas con respecto al tiempo que se presentan en la PANi tienen forma campanada. Una explicación razonable de lo que ocurre en el interior de la película de la PANi, para poder explicar su comportamiento cronoamperométrico, considera que el sustrato posee al menos dos estados de oxidación los cuales uno de ellos tiene la capacidad de conducir carga eléctrica y el otro no (como ya ha sido abordado en los antecedentes). Lo anterior implica que existe un estado de oxidación disponible del polímero con propiedades conductoras (ó estado conductor), mientras que cualquier cambio de dicho estado de oxidación las propiedades conductoras cambian drásticamente a estado aislante. Básicamente la observación del incremento en la corriente cronoamperométrica a tiempos muy cortos (como se muestra en la figura 2.6) se puede explicar indicando que en el momento de que el potencial del electrodo alcanza el valor de activación de oxidación del material polimérico, comienza a generarse una corriente eléctrica por la pérdida de electrones del polímero hacia el electrodo. Entre mayor sea la magnitud del potencial aplicado, más pronunciado será el incremento en la corriente cronoamperométrica inicial. Lo anterior es una respuesta natural de la corriente respecto al tiempo de los materiales con capacidad redox; aunque cabe mencionar que para el caso de los CP's las zonas oxidadas una vez formadas durante el paso de potencial en el interior de la película se comportan como material conductor, teniendo la capacidad de oxidar regiones vecinas en estado neutro en el interior de la película. La descripción anterior corresponde al modelo de propagación de la fase conductora en CP's. Sin embargo, dicha respuesta de corriente alcanza un máximo cuando todos los sitios de la película polimérica ya han sido oxidados, para posteriormente comenzar a decaer. En estas circunstancias, la respuesta de corriente registrada depende enteramente de las propiedades capacitivas de material

polimérico, involucrando procesos de acumulación y movimiento de cargas en solución (también conocidos como procesos de percolación) [7].

Teniendo en cuenta la expresión matemática propuesta por el modelo de propagación de la fase conductora para respuestas cronoamperométricas [2], se puede ver que los CP's presentan una tendencia lineal al graficar el logaritmo natural del tiempo máximo ( $t_c$ ) contra la diferencia del potencial estándar del material con respecto al potencial impuesto. En la figura 2.7 se muestra la tendencia de los parámetros anteriormente mencionados para la PANi en las condiciones previamente descritas. Para obtener la figura 2.7 para la PANi, se ocuparon valores de potencial impuesto desde 0.31 a 0.360 V, utilizando pasos de potencial de 0.01 V.





**Figura 2.7.-** Relación lineal de  $\ln(t)$  vs diferencial de potencial, correspondiente a la respuesta cronoamperométrica de la película PANi sobre electrodo carbón vítreo de 3 mm de diámetro, en medio ácido ( $H_2SO_4$ )

A partir de la fig. 2.7, se puede asumir que existe una relación lineal entre  $\ln t_c$  y  $(E^\circ - E)$ . Tomando en cuenta lo predicho por el modelo de propagación de la fase conductora de Aoki, se tiene la ecuación 2.4 para las repuestas cronoamperométricas:

$$\ln t_c = \ln \left[ \frac{\delta}{k_p} \right] - \frac{\alpha n F}{RT} (E - E^0) \quad 2.4$$

Donde  $\ln t_c$  corresponde al ~~ln~~ logaritmo natural del tiempo máximo;  $\ln \left[ \frac{\delta}{k_p} \right]$  corresponde al logaritmo de la relación entre el espesor y la constante de propagación;  $\alpha n$  corresponde al producto entre el coeficiente de transferencia del electrón  $\alpha$  y la cantidad de electrones involucrados en el proceso de oxidación  $n$  (este último parámetro generalmente se toma como 1);  $R$  la constante de gas ideal en Joules;  $T$  la temperatura en grados Kelvin;  $(E - E^0)$  el diferencia de potencial impuesto menos el potencial estándar del material. Algunos parámetros de la ecuación 2.4 son conocidos tales como  $T$ ,  $R$  y  $F$  y se desea conocer el valor de los parámetros  $\alpha$ ,  $\delta$  y  $k_p$ . De acuerdo con la ecuación general de la recta,  $y = mx + b$ , se puede sustituir la pendiente por:

$$m = - \frac{\alpha n F}{RT} \quad 2.5$$

Despejando  $\alpha n$  de la ecuación 2.5 se puede tener acceso el valor del coeficiente de transferencia de electrón que nos da una idea de la cantidad de carga que transmite. Para este caso el valor  $\alpha n$  fue de 0.28; muy cercano al valor reportado de 0.3 [8]. De igual manera podemos señalar que por relación lineal de la ecuación se puede calcular la relación del espesor con la constante de propagación simplemente encontrando la intercepción con el eje de las ordenadas. Para este caso:

$$\frac{\delta}{k_p} = e^b \quad 2.6$$

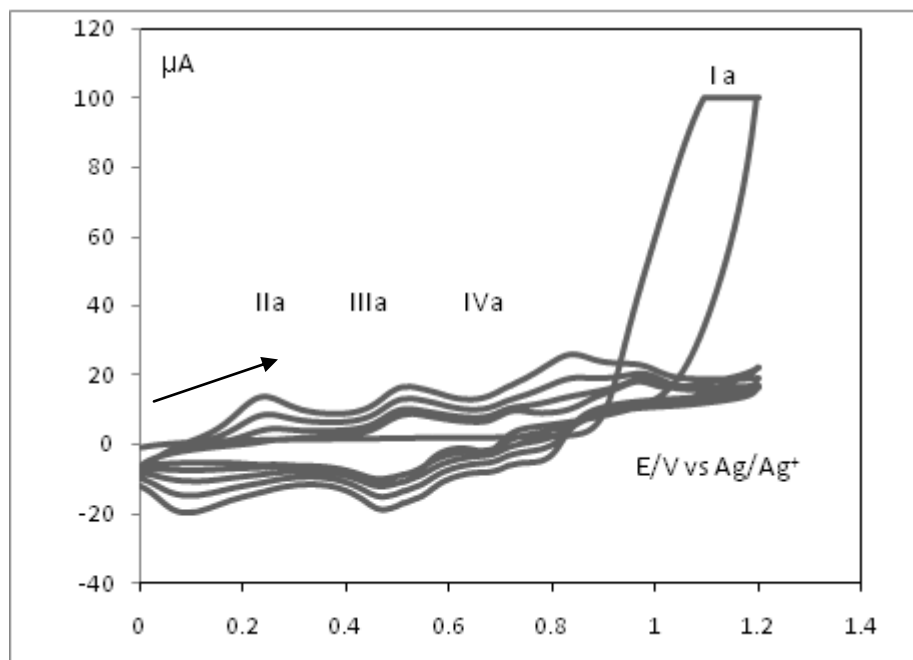
donde  $b$  es el intercepto. De esta forma, el valor experimental de la relación entre el espesor y la constante de propagación  $\frac{\delta}{k_p}$  fue de 0.12. Cabe mencionar, que éste el valor obtenido experimentalmente, no ha sido reportado o al menos, por ahora, no ha sido encontrado en la literatura.

Hasta el momento, la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría han permitido estimar algunos valores de relación de parámetros experimentales importantes en la caracterización de la PANi. Existen algunas limitantes experimentales a considerar, una de ellas ya se mencionó anteriormente: se requiere estimar un parámetro en particular con alguna técnica alternativa y así poder encontrar el resto de los parámetros de interés con los resultados anteriormente descritos. Por ahora, sólo se puede afirmar que los resultados obtenidos por estas dos técnicas electroanalíticas resultan convincentes para utilizarlas como técnicas de rutina en la caracterización de la PANi. Otro punto importante consiste en las respuestas voltamperométricas y cronoamperométricas obtenidas para la PANi en estos experimentos. Se puede observar que las respuestas voltamperométricas a distintas velocidades de barrido, y de la misma forma para las respuestas cronoamperométricas a distintos pasos de potencial, presentan picos anchos. Lo anterior hace pensar que además de los procesos oxidativos involucrados en la respuesta redox de la película, existen otros fenómenos que contribuyen en las respuestas finales de corriente observadas en ambas técnicas, siendo los responsables de la observación de picos anchos voltamperométricos y cronoamperométricos. Este tipo de efectos en las respuestas de corriente voltamperométricas y cronoamperométricas generalmente se atribuyen a la ocurrencia de corrientes secundarias, cuyas contribuciones se vuelven dependientes de las dimensiones de la película de CP y del área de electrodo [6]. Específicamente, las corrientes capacitivas y los procesos de percolación se magnifican conforme se incrementa el área del electrodo y las dimensiones de la película,

respectivamente. Tomando en cuenta lo anterior, en la siguiente sección se describen los resultados experimentales voltamperométricos y cronoamperométricos utilizando un electrodo de menores dimensiones (1 mm de diámetro) con el objetivo de mitigar la ocurrencia de las corrientes secundarias.

### *2.2.2.- Resultados experimentales con electrodo de 1 mm de diámetro.*

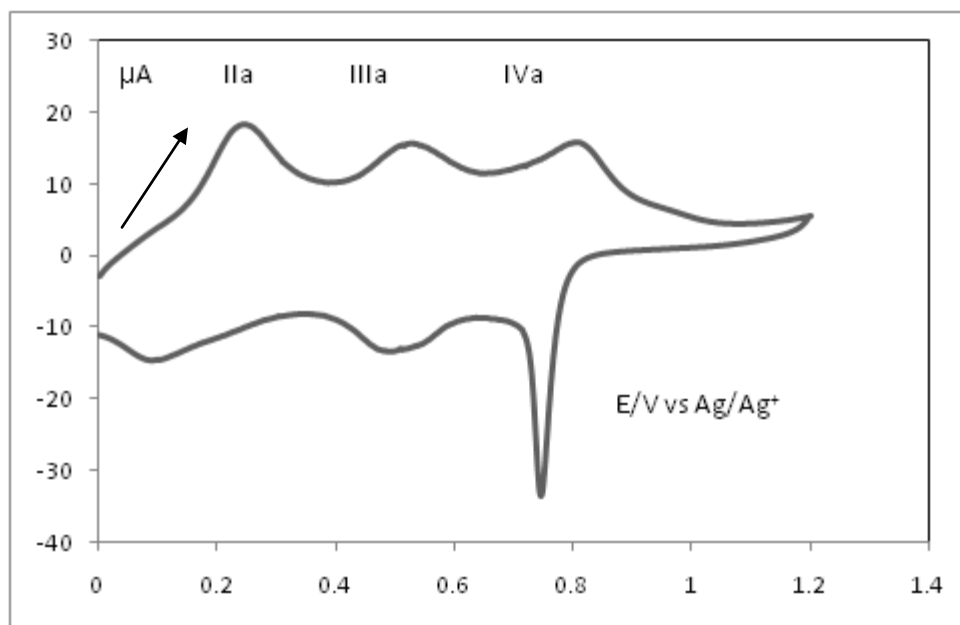
La figura 2.8 muestra los ciclos de barrido voltamperométricos en la electropolimerización de PANi sobre un electrodo de 1 mm de diámetro. Se utilizaron 5, 10 y 15 ciclos de barrido de potencial para obtener distintos espesores de la película de PANi sobre el electrodo, ya que existe la evidencia que el espesor aumenta con el número de ciclos de barrido. Se utilizaron las mismas condiciones que para el caso del electrodo de 3 mm de diámetro (se realizaron los ciclos de barrido de potencial utilizando un intervalo de 0 a 1,2 V de potencial a una temperatura de 25 °C). La figura 2.8 muestra la electropolimerización utilizando a 5 ciclos de barrido de potencial.



**Fig. 2.8.-** Respuesta voltamperométrica de electropolimerización de anilina 0.5 M, en ácido sulfúrico a 5 ciclos de barrido de potencial a una velocidad de  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$  sobre electrodo de 1 mm de diámetro.

En la figura 2.8 se puede observar claramente la aparición y crecimiento gradual nuevamente de los picos anódicos IIa, IIa y IVa correspondientes a la oxidación de la PANi. De igual manera, se presentan para cada pico cierta reversibilidad electroquímica, característicos de los procesos de transferencia de electrón de la PANi: leucoesmeraldina-esmeraldina ( $0.2 \text{ V vs Ag/Ag}^+$ ); esmeraldina-pernigranilina ( $0.5 \text{ V vs Ag/Ag}^+$ ).

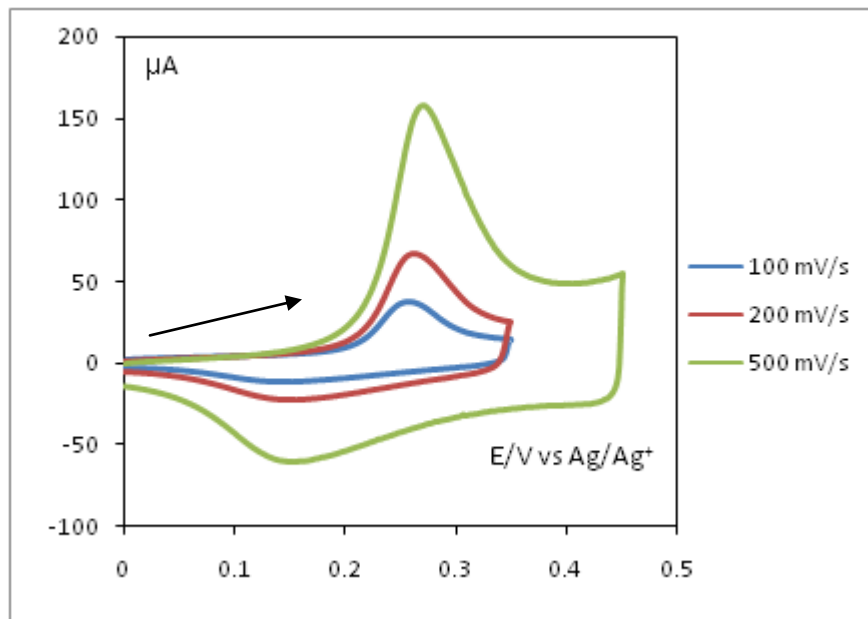
Una vez terminada la polimerización electroquímica, se procedió a realizar la caracterización de la PANi utilizando las mismas condiciones respecto al electrodo de 3 mm de diámetro; esto es utilizando un ciclo de barrido de potencial a  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , representada en la figura 2.9.



**Figura 2.9.-** Voltamperograma de de caracterización de anilina 0.5 M en ácido sulfúrico realizado a 1 ciclo, correspondiente a la polimerización de 5 ciclos, a una velocidad de 100 mV/s; en electrodo de carbón vítreo de 1 mm de diámetro.

Se puede observar en la figura 2.9 nuevamente los picos de oxidación características de la película de PANi adsorbida sobre el electrodo de grafito vidriado de 1 mm de diámetro. Asimismo se puede apreciar que el pico de oxidación característico de la ainilina (Ia) ya no aparece en el barrido de potencial, de la misma forma que en los experimentos llevados a cabo con el electrodo de 3 mm de diámetro. Lo anterior es indicativo de que efectivamente no hay anilina presente en la solución de trabajo.

Posteriormente, se realizaron experimentos de velocidades de barrido de potencial para el pico IIa correspondientes a la transición entre la forma leucoesmeraldina y la especie esmeraldina de la película de PANi. En la figura 2.10 se muestran los voltamperogramas a tres velocidades de barrido de potencial diferentes (0.1, 0.3 y 0.5  $V \cdot s^{-1}$ ).

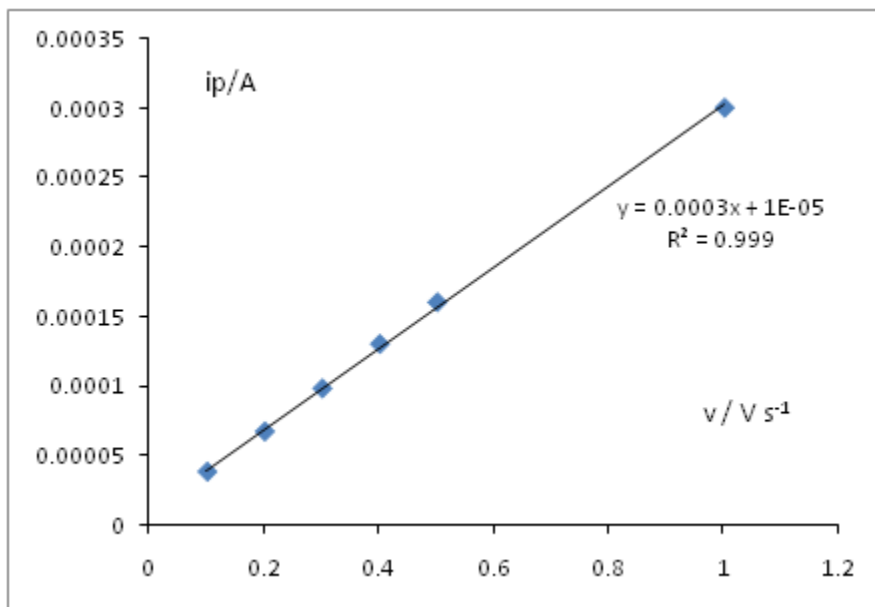


**Figura 2.10.-** Respuestas voltamperométricas de la PANi depositada sobre electrodo carbón vítreo de 1 mm de diámetro a diferentes velocidades de barrido, correspondiente a 5 ciclos, en medio ácido (0.5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Se puede observar en la figura 2.10 que bajo estas condiciones de trabajo, el comportamiento voltamperométrico del pico anódico IIa corresponde a un proceso en apariencia más reversible (electroquímicamente hablando), respecto a los picos de corriente anódicos IIa registrados para el electrodo de 3 mm de diámetro. Asimismo el desplazamiento del pico IIa hacia la derecha es más ligero en comparación con el desplazamiento registrado en el electrodo de 3 mm de diámetro. Lo expuesto anteriormente, es un indicio de que existe una disminución en la corriente capacitiva, así como en la resistencia de la película polimérica, en contraste con los voltamperogramas a distintas velocidades de barrido obtenidas con el electrodo de 3 mm de diámetro, poniendo en evidencia que efectivamente la reducción de las dimensiones de la película permite obtener respuestas voltamperométricas más acordes con lo que describe el modelo de propagación de la fase conductora de Aoki.

Tomando en cuenta la predicción lineal entre las velocidades de barrido y el pico de corriente máximo alcanzado del modelo de Aoki, se obtuvo una grafica de las corrientes pico de los voltamperogramas a distintos picos de potencial ( $i_p$ ) con respecto a la velocidad de barrido ( $v$ ) (figura

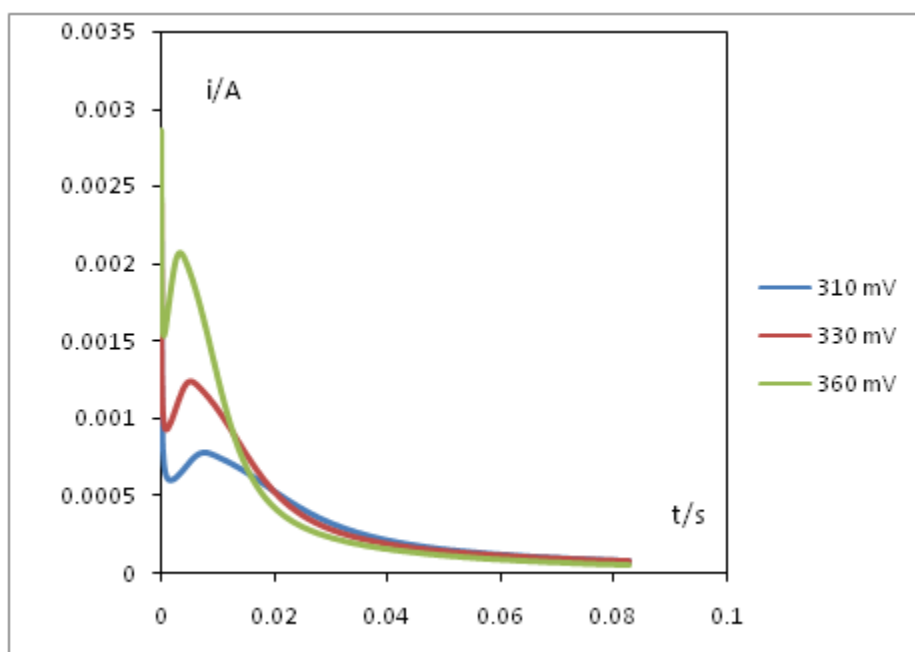
2.11). Se puede apreciar claramente que se respeta la tendencia lineal de los valores con el cambio en las dimensiones del electrodo.



**Figura 2.11.** - Variación lineal de  $i_p$  vs.  $v$ , de las respuestas voltamperométricas a distintas velocidades de barrido de potencial de la película de PANi, correspondientes a 5 ciclos de barrido, sobre un electrodo de carbón vítreo de 1 mm de diámetro, en solución ácida (0.5 M de  $H_2SO_4$ ).

Con el valor de la pendiente obtenida de la tendencia lineal de la figura 2.11, se procedió a estimar el valor del producto  $\Gamma^\circ\delta$ , tal y como se llevó a cabo para la tendencia lineal obtenida con el electrodo de 3 mm de diámetro. El valor obtenido del producto entre el factor de cobertura y el espesor es de  $\Gamma^\circ\delta = 3.2 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-1}$ , el cual corresponde a un valor menor en magnitud en comparación con el valor obtenido anteriormente para el caso del electrodo de 3 mm de diámetro. El resultado anterior es una prueba de que se obtuvo una reducción en el espesor de la película polimérica utilizando 5 ciclos de barrido de potencial en la obtención de la PANi. Cabe mencionar que aunque el valor obtenido del producto  $\Gamma^\circ\delta$  es un orden menor en magnitud, se está asumiendo que la obtención de dicho valor se debe a que se están depositando espesores menores de la película de PANi. No se podría afirmar lo mismo respecto al factor de cobertura, ya que se asume que el crecimiento del polímero ocurre sobre los sitios disponibles sobre la superficie del electrodo.

Posteriormente se procedió a la caracterización electroquímica utilizando la técnica de cronoamperometría. En la figura 2.12 se muestran las respuestas cronoamperométricas de la película de PANi depositada sobre un electrodo de 1 mm de diámetro utilizando 5 ciclos de velocidad de barrido con la técnica de voltamperometría cíclica.

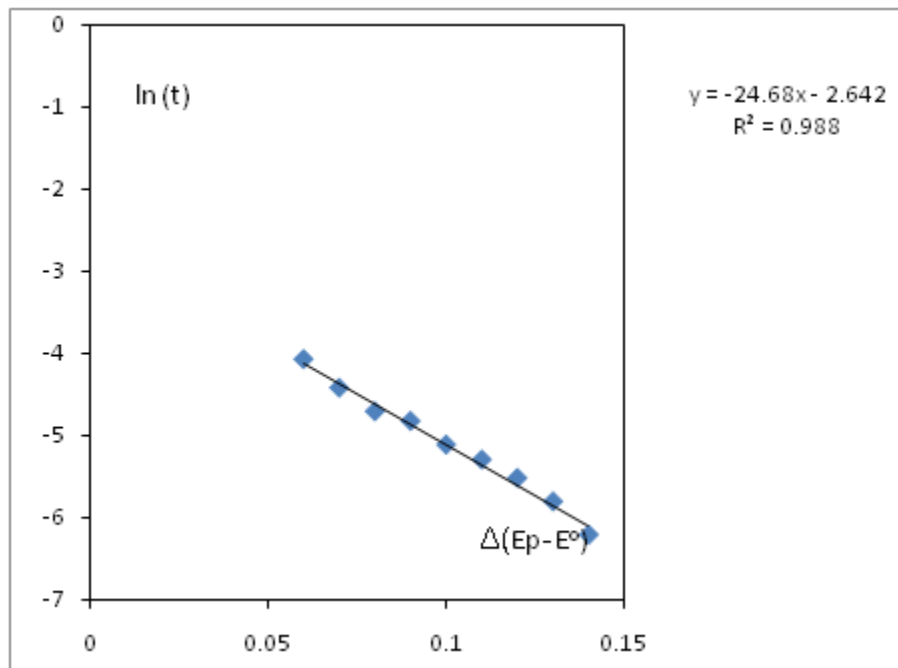


**Figura 2.12.-** Respuesta cronoamperométrica de la película PANi a diferentes valores de potencial, sobre electrodo carbón vítreo de 1 mm de diámetro, correspondiente a 5 ciclos en medio ácido ( $H_2SO_4$ ).

Se puede observar en la figura 2.12 que las respuestas cronoamperométricas presentan picos más agudos. Esto hace suponer, que las respuestas de corriente cronoamperométricas se ajustan mejor a lo descrito por el modelo de propagación de la fase conductora con la disminución de las dimensiones del electrodo. A su vez, se observa la misma tendencia en el comportamiento voltamperométrico con la variación del paso de potencial impuesto, a valores mayores de potencial el pico cronoamperométrico es mucho más definido, indicando además que la contribución en las respuestas de corriente cronoamperométricas debido a los procesos capacitivos y de percolación también se ven aminoradas.



De igual manera se procedió a realizar la gráfica de del logaritmo natural del tiempo máximo ( $\ln(t_c)$ ) vs la diferencia entre el potencial impuesto y el potencial estándar ( $E - E^\circ$ ), para ver si los datos experimentales presentan la misma tendencia lineal que el caso anterior. La figura 2.13 se muestra la tendencia de los valores experimentales obtenidos.

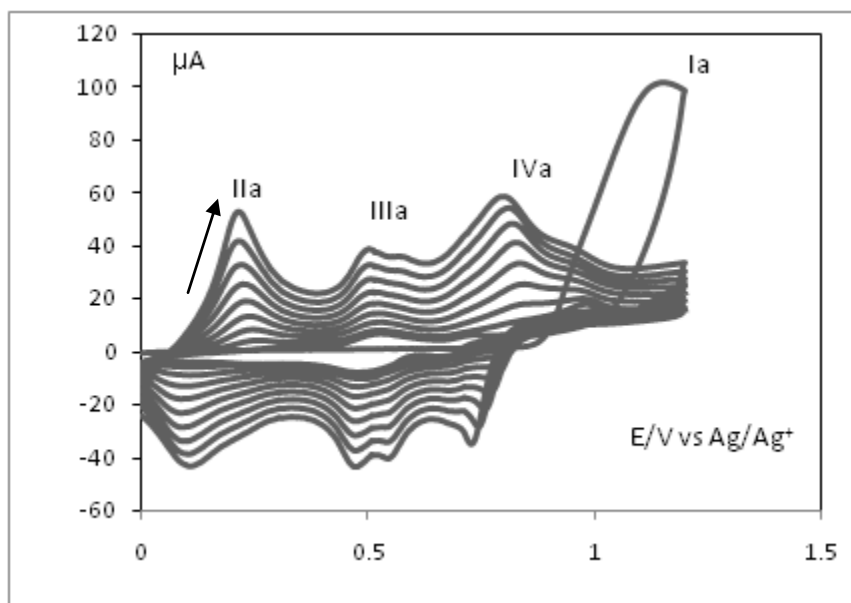


**Figura 2.13.-** Relación lineal de  $\ln(t)$  vs diferencial de potencial correspondiente a la respuesta cronoamperométrica de la película PANi a diferentes valores de potencial, sobre electrodo carbón vítreo de 1 mm de diámetro, correspondiente a 5 ciclos en medio ácido ( $H_2SO_4$ ).

La figura 2.13 muestra una clara tendencia lineal entre los datos experimentales obtenidos del logaritmo natural de  $t_c$  y del potencial impuesto en los experimentos cronoamperométricos. Realizando los cálculos para determinar el valor del coeficiente de transferencia de electrón, y de la ecuación (1.5), se obtuvo un valor de  $\alpha n = 0.63$ ; siendo un valor mucho mayor del reportado [8]. Asimismo la relación entre el espesor y la constante de propagación, a partir de la ecuación (1.6) tuvo un valor de  $\frac{\delta}{k_p} = 0.07$ .

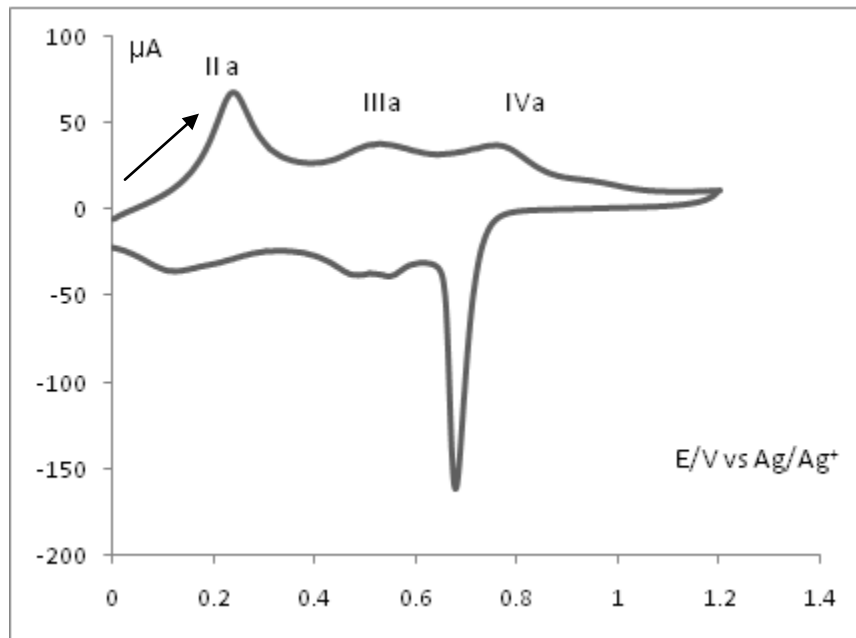
El valor anterior, sugiere una disminución en el espesor de la película, confirmando que a menor número de ciclos de barrido de potencial durante el proceso de electropolimerización voltamperométrica, se forman películas mucho más finas, tomando en cuenta que la  $k_p$  es un parámetro independiente de las dimensiones del material. Esto se realizó por triplicado, obteniendo valores muy semejantes entre cada experimento.

Una vez terminado los estudios a 5 ciclos, se procedió a realizar los mismos experimentos utilizando a 10 ciclos de barrido de potencial para la obtención voltamperométrica de la película PANi. La figura 2.14 muestra la electropolimerización de la PANi a 10 ciclos de barrido de potencial.



**Fig. 2.14.-** Respuesta voltamperométrica de electropolimerización de anilina 0.5 M, en ácido sulfúrico a 10 ciclos de barrido de potencial a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  sobre electrodo de 1 mm de diámetro.

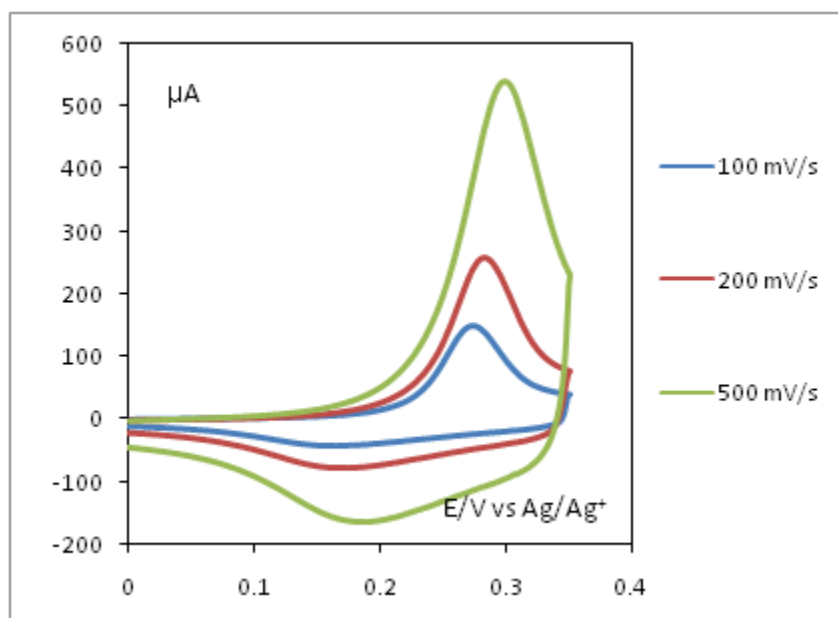
Esencialmente el proceso de electropolimerización voltamperométrica ocurre de la misma forma que los resultados anteriores. De igual manera se puede apreciar los diversos cambios en el estado de oxidación que experimenta la PANi con la imposición de un barrido de potencial a nivel de electrodo. Esto es más claro en el voltamperograma de caracterización mostrado en la figura 2.15.



**Figura 2.15.-** Voltamperograma de de caracterización de anilina en ácido sulfúrico 0.5 M realizado a 1 ciclo, correspondiente a la polimerización de 10 ciclos, a una velocidad de 100 mV/s; en electrodo de carbón vítreo de 1 mm de diámetro.

Se puede observar en la figura 2.15 que la magnitud del pico de corriente IIa es mayor para la película de PANi obtenida a 10 ciclos, a diferencia a aquella obtenida a 5 ciclos (figura 2.9); lo cual es indicativo de que efectivamente hubo cambios en las dimensiones de las películas depositadas en esas circunstancias.

En este contexto, con la finalidad de obtener mayor evidencia de los cambios anteriormente mencionados, se llevó a cabo la caracterización voltamperométrica a distintas velocidades de barrido para la película de PANi obtenida a 10 ciclos de barrido, presentada en la figura 2.16.



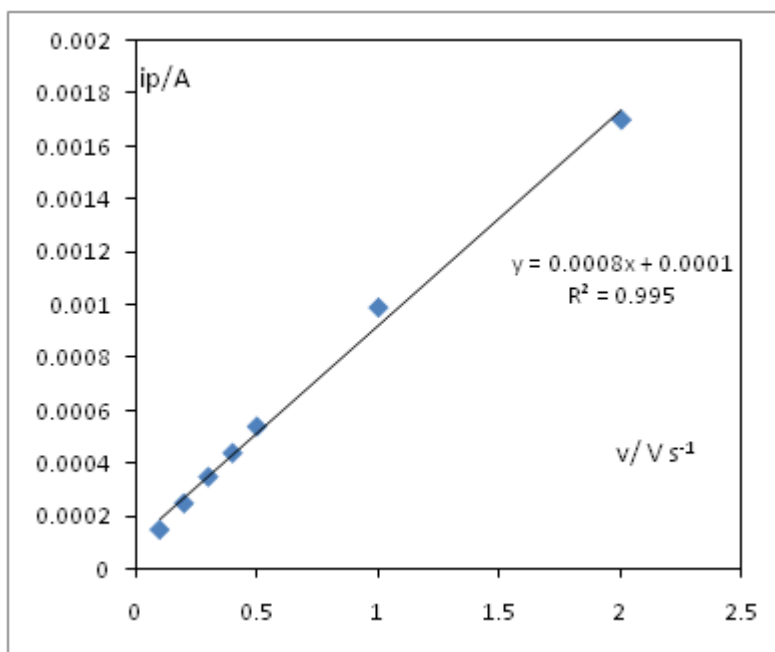
**Figura 2.16.-** Respuestas voltamperométricas de la PANi depositada sobre electrodo carbón vítreo de 1 mm de diámetro a diferentes velocidades de barrido, correspondiente a 10 ciclos, en medio ácido ( $H_2SO_4$ ).

Al realizar el análisis de las velocidades de barrido para el pico de oxidación Ia, el comportamiento aparentemente reversible de los picos voltamperométricos de la respuesta de la PANi ya no es muy evidente. Adicionalmente el decaimiento de la corriente posterior al valor de la corriente de pico máxima tiene un decaimiento más suave, en comparación con los experimentos realizados con la película de PANi obtenida a 5 ciclos de barrido de potencial (figura 2.10). Las observaciones anteriores indican que con el incremento en las dimensiones de la película de PANi, las respuestas voltamperométricas comienzan a modificarse para parecerse a aquellas encontradas para las películas de PANi obtenidas con el electrodo de 3 mm de diámetro a 15 ciclos de barrido de potencial (figura 2.22). En este contexto, las observaciones descritas hasta ahora concuerdan con la evidencia de que con el incremento de los ciclos de barrido de potencial, cuando se utiliza la técnica de voltamperometría cíclica en la obtención de las películas de PANi, el espesor de las películas obtenidas también se incrementa.

Este hecho refuerza la motivación inicial de este trabajo, la técnica de la voltamperometría cíclica es una herramienta muy útil en la obtención y caracterización de películas conductoras orgánicas.

Otro detalle importante que arroja estos resultados, consiste en que con el incremento en el barrido de potencial en los voltamperogramas, se aprecia un notable desplazamiento de los picos voltamperométricos hacia potenciales más anódicos. El desplazamiento observado de los voltamperogramas se hace más evidente con el incremento en la resistividad del medio, en este caso particular debido al incremento en la resistividad de la película polimérica. Este resultado respalda también que el grado de crecimiento depende directamente del número de ciclos de barrido de potencial utilizados durante la electropolimerización.

En la figura 2.17 se muestra la tendencia de los datos experimentales de las corrientes pico  $i_p$  con respecto a sus correspondientes velocidades de barrido.

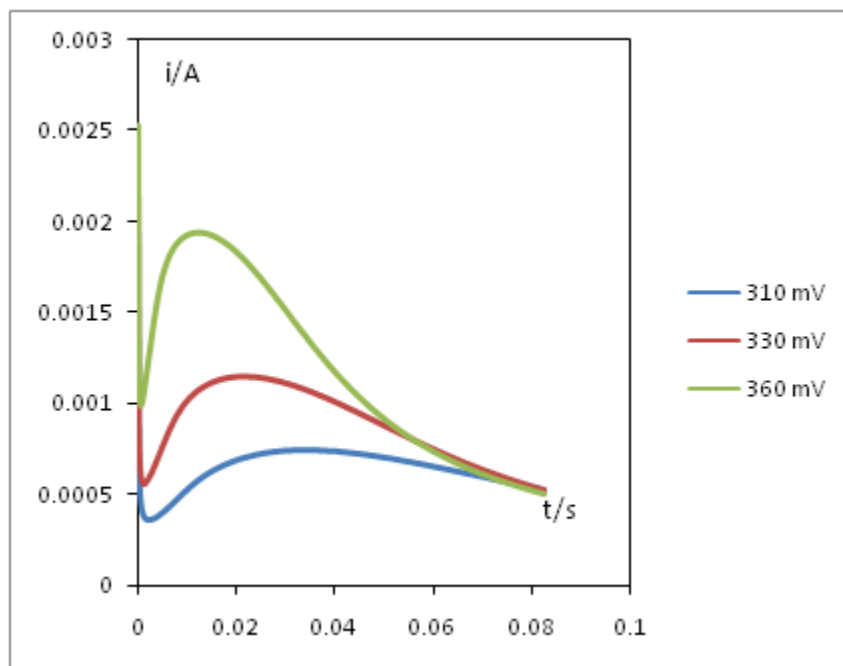


**Figura 2.17.-** Variación lineal de  $i_p$  vs.  $v$  de las respuestas voltamperométricas a distintas velocidades de barrido para una película de PANi obtenida con 10 ciclos de barrido en electrodo de 1 mm de diámetro en medio ácido ( $H_2SO_4$ ).

A partir de esta tendencia y con el cálculo de la pendiente se puede encontrar el producto entre el factor de cobertura por el espesor  $\Gamma^\circ \delta = 8.51 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-1}$ . El valor anterior, el cual es mayor al obtenido para el experimento utilizando 5 ciclos de barrido de potencial, sugiere nuevamente una mayor

ocurrencia de electrodeposición de la película de PANi con respecto al valor obtenido en las pruebas realizadas en el electrodo de 1 mm de diámetro a 5 ciclos de barrido.

La figura 2.18 muestra las respuestas cronoamperométricas de la película de PANi electropolimerizadas utilizando 10 ciclos de barrido de potencial voltamperométricos en las mismas condiciones experimentales anteriormente señaladas.

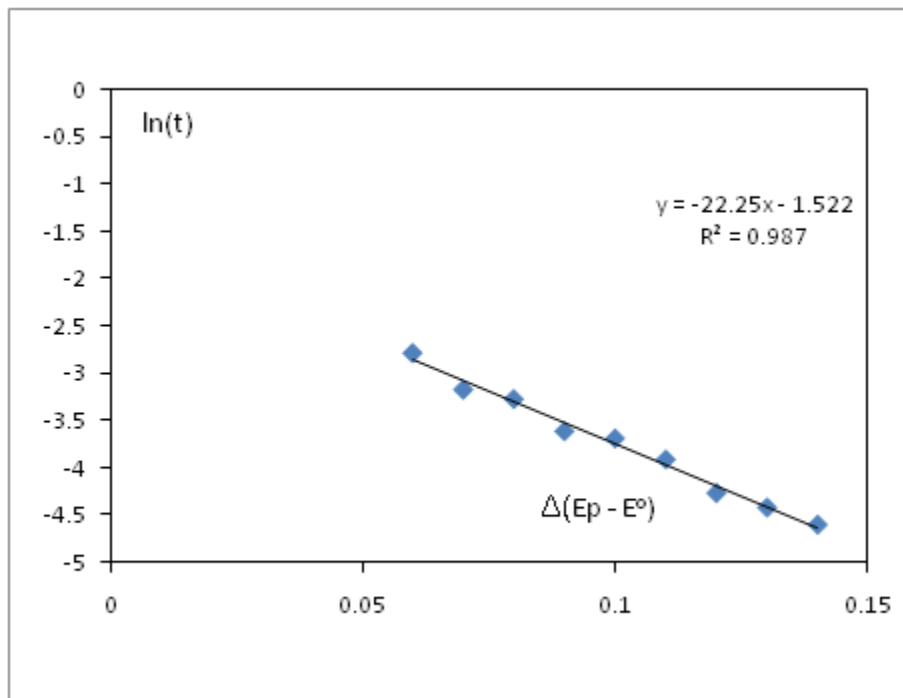


**Figura 2.18.-** Respuesta cronoamperométrica de la película PANi a diferentes valores de potencial, sobre electrodo carbón vítreo de 1 mm de diámetro, correspondiente a 10 ciclos en medio ácido (0.5 M de  $H_2SO_4$ ).

Una característica importante que se observa en las corrientes cronoamperométricas de la figura 2.18, es que se obtienen respuestas de corriente con mayor amplitud de pico para la película de PANi, en comparación con las respuestas cronoamperométricas obtenidas para una película de PANi a 5 ciclos de velocidad de barrido potencial. De por las respuestas cronoamperométricas que los picos empiezan a ser mucho más anchos con respecto al electrodo de 1 mm de diámetro; esto indicaría que ya existe una presencia de polímero adsorbido en el electrodo y por consecuencia, el espesor es mucho mayor; sin embargo, no es tan fino, como se esperaría. Sin embargo, en comparación con el electrodo de 3 mm de

diámetro, es más delgado; sosteniendo con ello, que al cambiar el electrodo existe una disminución en las corrientes capacitivas.

A continuación se procedió a realizar la grafica lineal de logaritmo natural de tiempo contra diferencia de potencial impuesto sobre potencial estándar, mostrado en la figura 2.19.

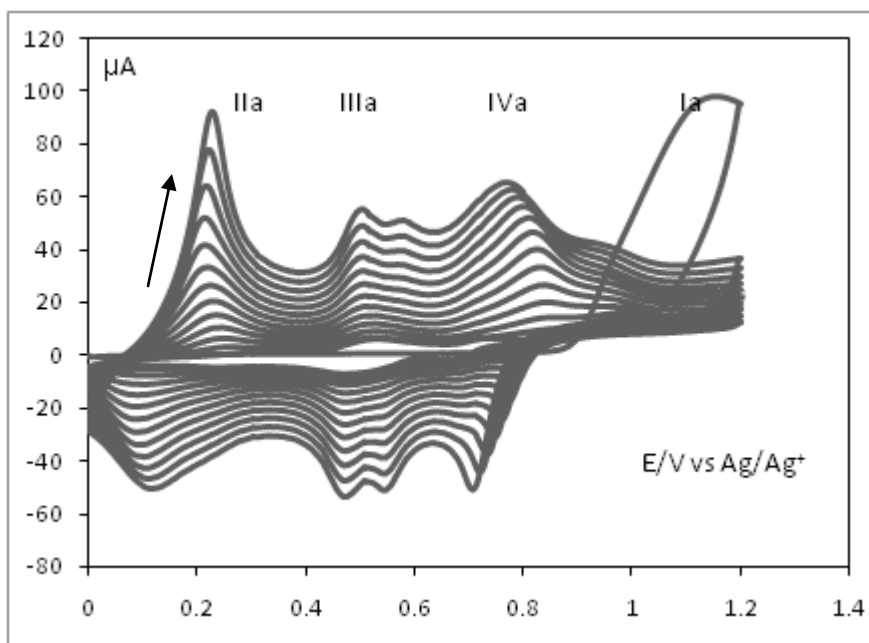


**Fig. 2.19.-** Relación lineal de  $\ln(t)$  vs diferencia de potencial correspondiente a 10 ciclos en electrodo de 1 mm., correspondientes a las respuestas cronoamperométricas de la película PANi a diferentes valores de potencial, sobre electrodo carbón vítreo de 1 mm de diámetro, a 10 ciclos en medio ácido (0.5 M de  $H_2SO_4$ ).

En base a esto, al calcular el valor de coeficiente de transferencia de electrón, se obtuvo un valor  $\alpha n = 0,57$ . Valor muy cercano al de 1 mm de diámetro a 5 ciclos de barrido de potencial, lo cual hace suponer que la tasa de transferencia es cercana. En relación a la obtenida con la de 3 mm de diámetro, el valor es mayor, reiterando el mejor uso del electrodo de 1 mm. Mientras que para la relación entre el espesor y la constante de propagación  $\frac{\delta}{k_p}$  se obtuvo un valor de 0,21. En relación al obtenido con el de 1 mm de diámetro se observa un valor casi del triple; lo cual haría suponer que existe una mayor cantidad de la película polimérica; y por lo tanto, al igual que la relación del factor de cobertura con el espesor, la

capa polimérica es mayor. En relación con el obtenido a 3 mm de diámetro se observa un valor mayor; curiosamente, casi el doble, lo cual indicaría que existe una cantidad mayor de película polimérica en el electrodo de 1 mm de diámetro a 10 ciclos de barrido de potencial. Esto da la posibilidad de que basado en los datos de transferencia de electrón y la relación de espesor, es más viable el uso del electrodo de 1 mm de diámetro a 10 ciclos de barrido. De igual manera, esto se realizó por triplicado obteniendo valores similares.

Después de esto se repitieron los experimentos pero a 15 ciclos de barrido de potencial. De igual manera se polimerizó a los ciclos mencionados (figura 2.20) y se procedió a la caracterización.

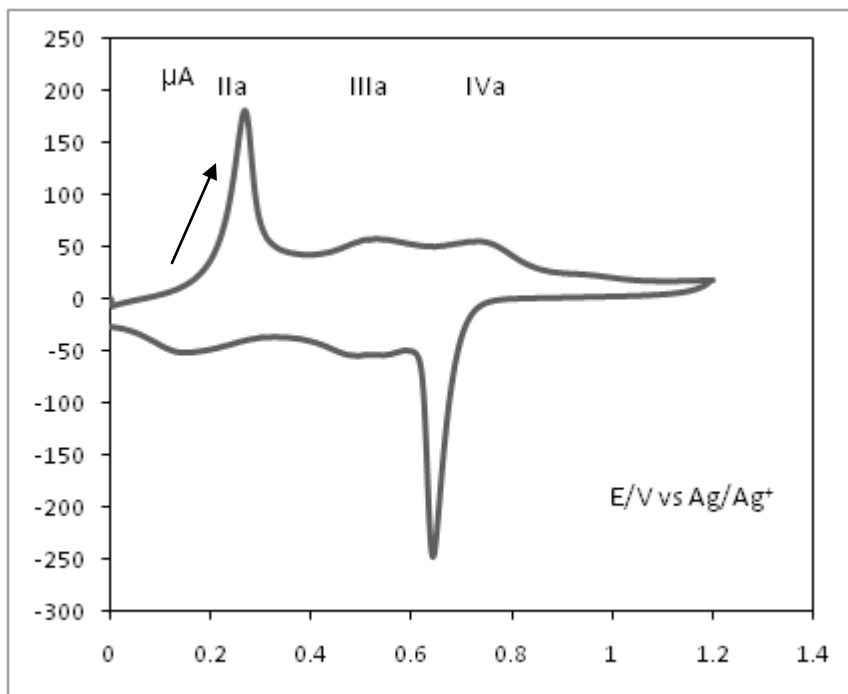


**Fig. 2.20.-** Respuesta voltamperométrica de electropolimerización de anilina, en ácido sulfúrico 0.5 M a 15 ciclos de barrido de potencial a una velocidad de 100 mV/s sobre electrodo de 1 mm de diámetro.

Este voltamperograma presenta las mismas características que las anteriores, presentando una oxidación de anilina (Ia) a un potencial de 1,1 V. De igual manera se observa la formación de las especies intermedias leucoesmeraldina-esmeraldina (IIa) esmeraldina-perinigranilina,(IIIa) y por



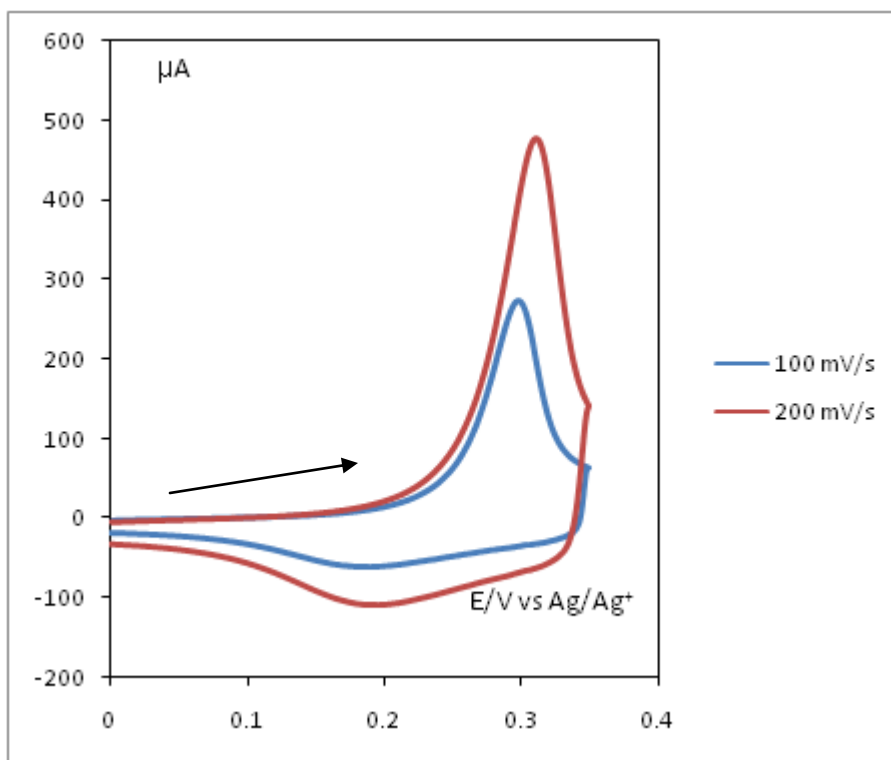
último la degradación de la película polimérica(IVa). Esto se presenta de manera más clara en la caracterización presentada en la figura 2.21.



**Figura 2.21.-** Voltamperograma de de caracterización de anilina en ácido sulfúrico 0.5 M realizado a 1 ciclo, correspondiente a la polimerización de 15 ciclos, a una velocidad de 100 mV/s; en electrodo de carbón vítreo de 1 mm de diámetro

En esta caracterización se presenta la formación de las especies leucoesmeraldina-esmeraldina (IIa) a 0,27 V vs  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . De igual manera se presentan esmeraldina-pernigranilina (IIIa) y la degradación de la película (IVa). Analizándose hasta aquí, la reproducibilidad de los experimentos.

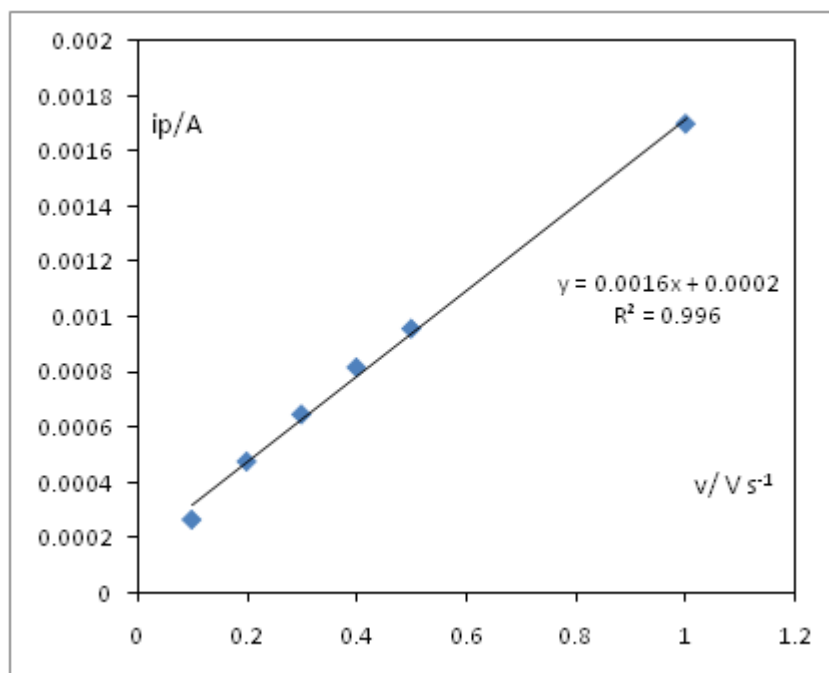
A continuación se realizaron las velocidades de barrido a diferentes potenciales, presentada en la figura 2.22.



**Figura 2.22.-** Respuestas voltamperométricas de la PANi depositada sobre electrodo carbón vítreo de 1 mm de diámetro a diferentes velocidades de barrido, correspondiente a 15 ciclos, en medio ácido.

Se puede observar que la representación de las velocidades de barrido es muy similar a la obtenida en las de 10 ciclos de barrido. Es decir, con relación a las obtenidas en 1 mm de diámetro y 3 mm de diámetro presentan el mismo análisis; los picos son mucho más definidos y la caída de corriente es menos pronunciada que en la de 5 ciclos. Esto debido a la existencia del polímero añadido al electrodo que interfiere en los procesos de adsorción. También se puede analizar el desplazamiento de los picos hacia la derecha, que en comparación con el de 3 mm y de 1 mm a cinco barridos de potencial, es menor; manteniendo su similitud con el de diez ciclos de barrido.

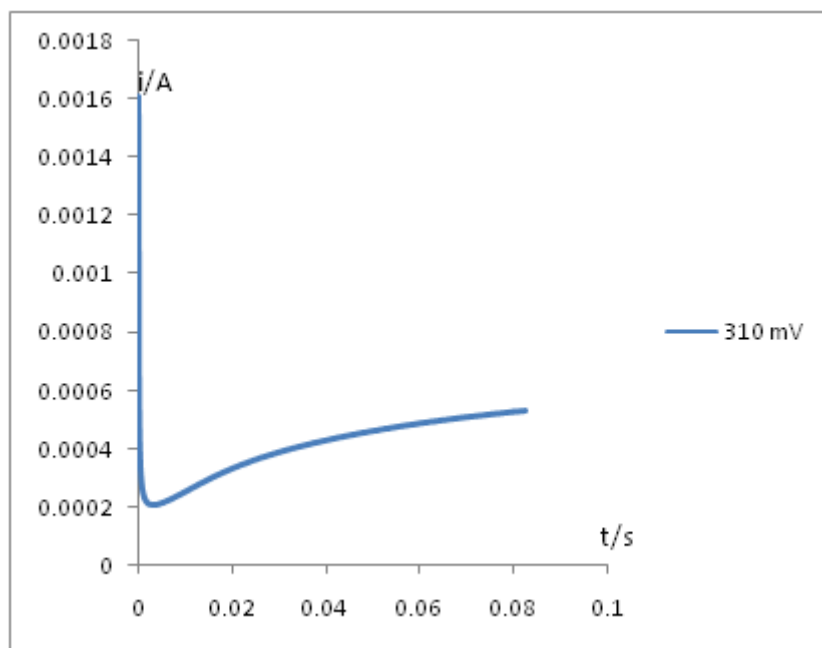
A continuación se realizó la relación lineal entre los picos de corriente máximos y las velocidades de barrido, presentada en la figura 2.23.



**2.23.-** Variación lineal de  $i_p$ , vs.  $v$  de las respuestas voltamperométricas realizadas a anilina en ácido sulfúrico 0.5 M, a 1 ciclo, en electrodo de carbón vítreo de 1 mm de diámetro

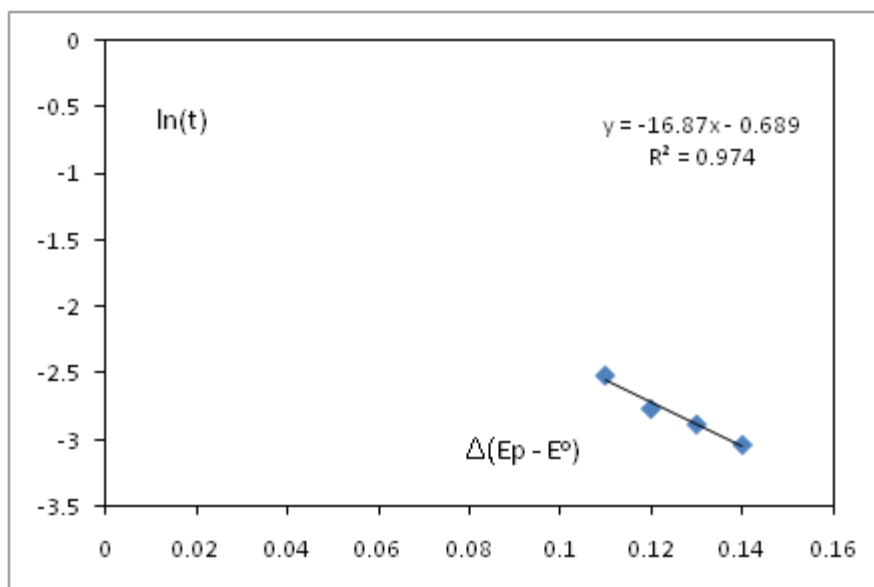
Tomando en cuenta los valores dados en la función lineal y calculando el factor de cobertura por el espesor, se obtuvo una relación de  $\Gamma^0 \delta = 1,7 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-1}$ . Este valor representa casi el doble con respecto al de diez ciclos de barrido de potencial, más del quíntuple con respecto al de cinco ciclo de barrido de potencial y es inferior al de 3 mm de diámetro. Lo cual, hace suponer que existe una mayor concentración del polímero sobre el electrodo, esto directamente afectado en el espesor del mismo.

A continuación se realizaron los estudios cronoamperométricos (figura 2.24).



**Figura 2.24.-** Respuesta cronoamperométrica de la película PANi a diferentes valores de potencial, sobre electrodo carbón vítreo de 1 mm de diámetro, correspondiente a 15 ciclos en medio ácido.

Al analizar las respuestas cronoamperométricas se puede observar que no existe similitud alguna en los picos cronoamperométricos en comparación con los establecidos por la teoría en los polímeros conductores [2]. De hecho, al aumentar el potencial, no se obtuvo ninguna respuesta cronoamperométrica. Ante esto, se hace suponer que existe una reducción importante en la transferencia de cargas; lo cual, puede observarse realizando la función lineal de variación de potencial contra logaritmo natural de tiempo, presentada en la figura 2.25.



**Fig. 2.25.-** Relación lineal de  $\ln$  (tiempo), vs diferencial de potencial correspondiente a la respuestas cronoamperométricas de polianilina durante 15 ciclos en electrodo de 1 mm.

Ante esta relación lineal de pocos puntos; se obtuvo el valor del coeficiente de transferencia  $\alpha n = 0,43$ . En comparación con los obtenidos anteriormente, se ve una disminución en éste último, lo cual implica, una menor transferencia de electrones al haber una cantidad mayor del polímero. Es decir, al tener una mayor cantidad de polímero depositado en el electrodo, la transferencia de electrón es más complicada.

Obteniendo de igual manera el valor de relación entre el espesor y la constante de propagación se obtuvo  $\frac{\delta}{k_p} = 0,50$ . Este valor confirma la abundancia de polímero depositada en el electrodo, que en comparación con los obtenidos en los anteriores experimentos, los supera en demasía. Sin embargo, hay que mencionar que al igual que los datos obtenidos en el electrodo de 3 mm de diámetro, el tener un valor mayor en el espesor, no indica tener la mejor transferencia de electrones.

### 2.3.- Conclusiones

Basado en los resultados experimentales obtenidos, se observa que la relación del factor de cobertura con el espesor, es menor conforme se reduce el tamaño del electrodo; lo cual hace suponer que efectivamente al cambiar el electrodo, las corrientes capacitivas al interior de los procesos de transferencia disminuyeron obteniendo una relación entre el espesor y el factor de cobertura menor conforme a dicha sustitución. Se observa el mismo fenómeno en la relación entre el espesor y la constante de propagación.

A su vez, se analiza que comparando el tamaño de los electrodos, existe un aumento en el valor de la relación del valor del coeficiente de transferencia de electrón del electrodo de 3 mm de diámetro al de 1 mm de diámetro. Eso mismo, nos indica que existe una mejor difusión de los procesos de transferencia de electrón al disminuir el tamaño del electrodo.

Comparando entre los valores con respecto a 1 mm de diámetro, se observa que a 5 y a 10 ciclos de barrido de potencial, existe una relación cercana entre los valores, a comparación del de 15 ciclos de barrido. Esto, porque aunque se presenten valores mayores en la relación de los espesores con el factor de cobertura y la constante de propagación, el hecho de disminuir el coeficiente de transferencia de electrones y la poca similitud de las respuestas cronoamperométricas experimentales con las reportadas, hacen titubear sobre su aplicación.

En relación a los datos obtenidos a cinco y diez ciclos de barrido de potencial, se observa que la relación del factor de cobertura por espesor es casi el doble en la presentada a diez ciclos de barrido de potencial, en comparación del primero. E igualmente, la relación del espesor con la constante de propagación se triplica, lo cual indica, que a diez ciclos de barrido de potencial, se presenta una buena cantidad de polímero depositado en el electrodo, influyendo de manera determinante en el espesor. A su vez, en relación al coeficiente de transferencia del electrón, la diferencia es muy pequeña; hecho del

cual, se podría suponer que existe una buena transferencia de electrón tanto a diez como a cinco ciclos de barrido.

Con base en lo obtenido y observando tanto los voltamperogramas como las cronoamperometrías obtenidas, se podría señalar que el mejor procedimiento es el de 10 ciclos de barrido de potencial, utilizando un electrodo de 1 mm de diámetro. Los criterios para tomar esta decisión, se debe a los datos experimentales obtenidos y sobre todo, a las respuestas cronoamperométricas y voltamperométricas que responden a los criterios propios de los polímeros conductores. Es decir, basado en lo reportado por la bibliografía, las respuestas que se acoplan con mayor precisión al modelo de polímeros conductores son las obtenidas por el anteriormente señalado; esto al presentarse una mayor precisión en las curvas cronoamperométricas y a los desplazamientos en las velocidades de barrido.

## Referencias:

- 1- K. Aoki, Y. Tezuka, K. Shinozaki and H. Sato, *Denki Kagaku*, (1989), *On propagation mechanism of the electrochemically doped conductive layer in polypyrrole films by means of the analysis of linear sweep anodic voltammograms* **57**, 397-403.
- 2- K. Aoki, Y. Tezuka *J.* (1989) *Chronoamperometric response to potentiostatic doping at polypyrrole-coated microdisk electrode.* *J. Electroanal. Chem.* 269. 55-66.
- 3- Terje A. Skotheim and John R. Reynolds (Editors), (2007) *Handbook of conducting Polymers - Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties and Characterization*, 3rd. Ed., CRC Press., USA
- 4- Intzel, Györgi (2008). *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry*, 1<sup>st</sup> Ed. Springer-Verlag, Berlín,
- 5- Wallace, G. Spinks G. Kane, Leon, Teadasle P (2009). *Conductive Electroactive polimers.* CRC USA.
- 6- Bard, A. Faulkner R (2000). *Electrochemical Methods. Fundamentals and applications.* Wiley & Sons. USA.
- 7- Koichi, A. (1990). *Stochastic property in the propagation of a conductive zone in electroactive conducting polymers.* *J. Electroanal. Chem.* 292, 53-62.
- 8- Tezuka, Y. Koichi, A. (1989). *Direct demonstration of the propagation theory of a conductive zone in a polypyrrole film by observing temporal and spatial variations of potentials at addressable microband array electrodes.* *J. Electroanal. Chem.* 273, 161-168.
- 9- Kawase, M. Koichi A. (1994) *Introduction of a percolation threshold potential at polyaniline-coated electrodes.* *J. Electroanal. Chem.*, 377, 125-129.



### **Capítulo III. Polimerización y caracterización de películas de PANi con óxido de grafeno.**

#### **Introducción.**

En esta sección de la investigación se presentan los resultados experimentales, tanto de la polimerización, como de la caracterización de las películas de PANi, dopadas con óxido de grafeno.

Inicialmente se muestra los materiales utilizados, así como la metodología implementada para el desarrollo de esta experimentación. Se llevó a cabo la preparación de soluciones de óxido de grafeno en ácido sulfúrico, sometido a dispersión. Una vez realizado lo anterior, se adicionó la cantidad necesaria de anilina a la solución de óxido de grafeno para tener una solución resultante de 20 mM de anilina. Con la solución anterior, se llevaron a cabo las electropolimerizaciones por medio de la voltamperometría cíclica a 5, 10 y 15 ciclos de barrido. Después, se procedió a la caracterización de las películas resultantes, de la misma forma como se describió en la sección anterior. Con la adición del óxido de grafeno se esperaba obtener distintos valores experimentales con respecto al espesor y a los otros parámetros referentes a la conducción de carga en las películas, lo cual respaldaría la utilidad de las técnicas electroanalíticas en la caracterización de estos sustratos. Una dificultad encontrada en la incorporación del óxido de grafeno a las películas de PANi, consistió en la poca solubilidad de este material en soluciones acuosas. De esta forma, se obtuvieron las películas de PANi utilizando soluciones de anilina con el material de carbono disperso en solución.

#### 3.1.- Parte Experimental: materiales y metodología.

Los reactivos a utilizar fueron anilina grado industrial al 99.95%, la cual se purificó mediante un sistema de destilación convencional utilizando virutas de zinc metálico. El matraz bola conteniendo la

mezcla de anilina y zinc se calentó en un baño de arena, dejando que el sistema alcance la temperatura de ebullición de la anilina (aproximadamente 5 horas). El sistema fue montado y mantenido todo el tiempo bajo una corriente de nitrógeno de alta pureza (Aldrich 99.95%). Asimismo el condensador y el matraz receptor de la anilina fueron cubiertos con papel aluminio para mitigar el contacto de la anilina purificada con la luz. Al final de la destilación se obtuvo la anilina pura, la cual se caracteriza por ser un líquido incoloro ó ligeramente amarillo. Se prepararon soluciones de trabajo de anilina 20 mM con ácido sulfúrico 98 % ( $H_2SO_4$ ) 0.5 M en agua desionizada (grado MiliQ) para obtener la PANi mediante polimerización electroquímica. Para ello, se utilizó una celda electroquímica con geometría cónica y un arreglo de tres electrodos (véase apéndice 1). Los electrodos a utilizar corresponden a un electrodo de trabajo de carbón vítreo (1 mm de diámetro) pulido con alúmina 0.3  $\mu m$  de tamaño de partícula, y enjuagado a ultrasonido en alcohol etílico y acetona antes de cada experimentación; un electrodo auxiliar de malla de platino; como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl, y como puente salino entre el electrodo de referencia y la solución de trabajo se ocupó una solución acuosa de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 0.5 M. En todas las mediciones se purgó con regularidad las soluciones de trabajo con nitrógeno de alta pureza, manteniendo de esta forma la atmósfera inerte durante el tiempo de duración del experimento.

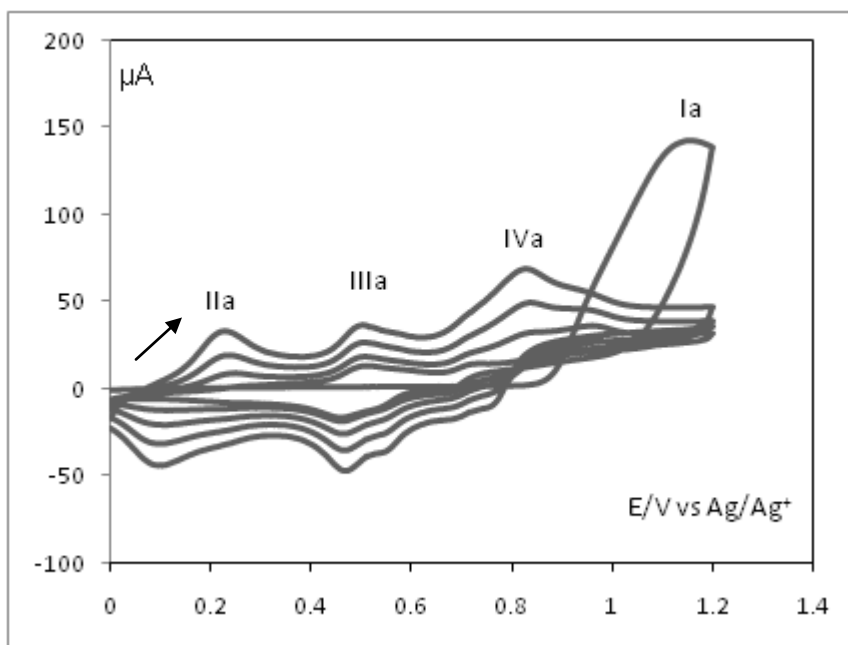
Se utilizó óxido de grafeno (2 gramos) y se dispersó por 2 horas a ultrasonido con la solución de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 0.5 M. Una vez que se logró dispersar el polvo de óxido de grafeno con la solución, se procedió a agregar anilina 20mM, para poder realizar la experimentación. Hay que señalar que el óxido de grafeno fue sintetizado por el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Guanajuato.

Para llevar a cabo los experimentos de electropolimerización y caracterización electroquímica de la PANi, se utilizó un potenciostato modelo Epsilon de la compañía Bioanalytical Sistem (BASi).

### 3.2.- Resultados y discusiones.

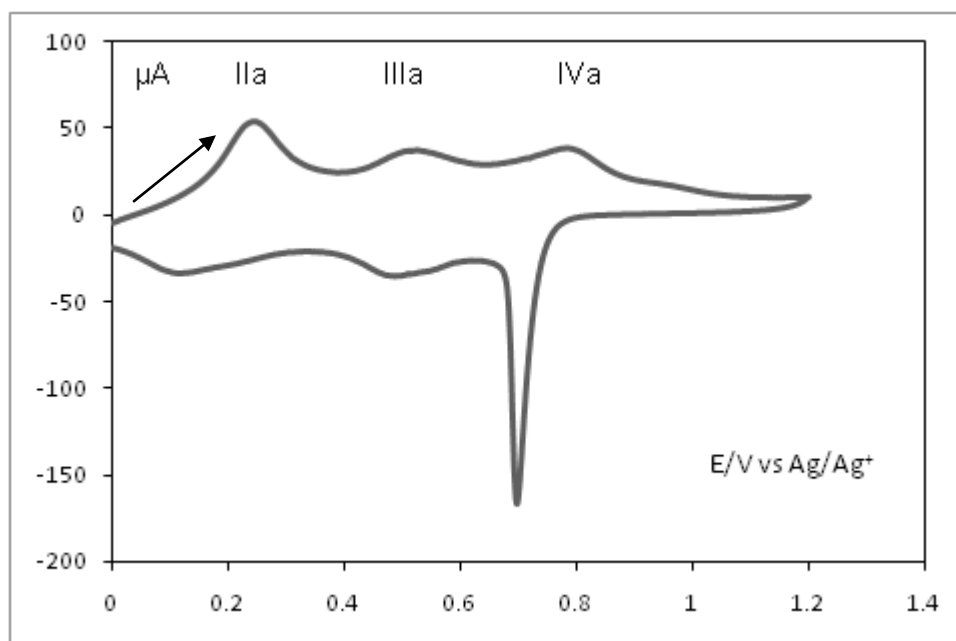
Para poder obtener la película de PANi con óxido de grafeno, y medir los parámetros de la relación entre la constante de propagación, el factor de cobertura con el espesor y la constante de transferencia de electrón; se realizaron primeramente las electropolimerizaciones a 5, 10 y 15 ciclos de barrido de potencial, tal como se realizó con las películas de PANi sin adición de óxido de grafeno.

Primeramente se realizó la electropolimerización en electrodo de carbón vítreo de 1 mm de diámetro, a 5 ciclos de barrido de potencial a una velocidad de 100 mV/s; tomando como intervalo de potencial de 0 a 1.2 V, como se muestra en la figura 3. 1.



**Fig. 3.1.-** Respuesta voltamperométrica de electropolimerización de anilina dopada con óxido de grafeno en ácido sulfúrico 0.5 M a 5 ciclos de barrido de potencial a una velocidad de  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$  sobre electrodo de 3 mm de diámetro.

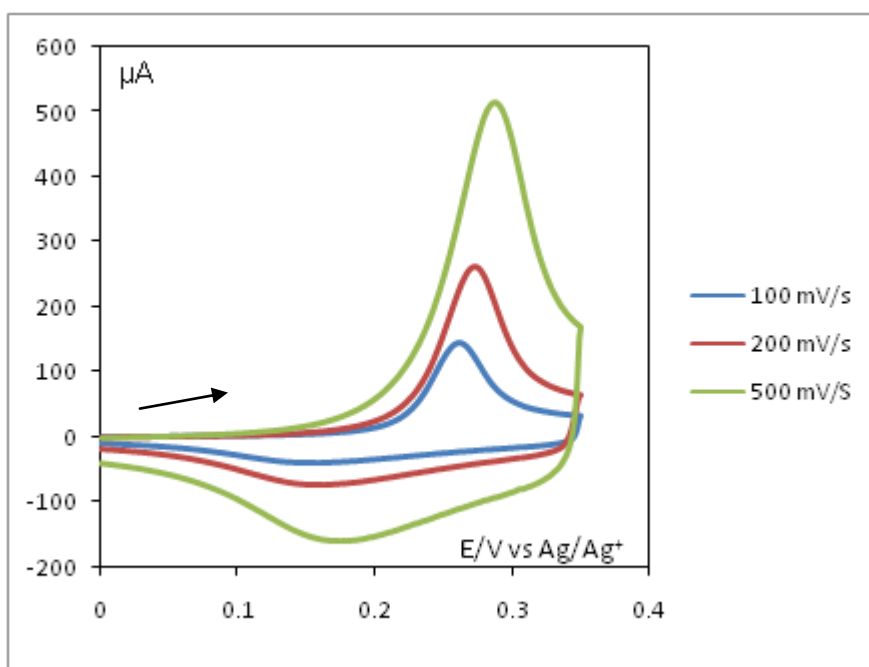
Se puede observar que el comportamiento voltamperométrico es similar al presentado anteriormente en ausencia de óxido de grafeno; en consecuencia, se analiza la oxidación de la anilina (Ia) en el primer ciclo de barrido alrededor de 1 V de potencial; conforme transcurren los sucesivos ciclos de barrido de potencial se observa la aparición gradual de los picos IIa, IIIa y IVa característicos de la película de PANi en formación. La presencia de los picos IIa, IIIa y IVa sugiere que la presencia del óxido de grafeno durante la electropolimerización no modifica apreciablemente el comportamiento electroquímico de la película de PANi. Lo anterior se verifica con la caracterización de la película de PANi utilizando la voltamperometría cíclica (fig. 3.2). Para realizar tal caracterización se procedió a retirar la solución de anilina-óxido de grafeno, cambiándose por una solución de ácido sulfúrico 0.5 M y se procedió a realizar la voltamperometría cíclica. De la misma forma como se observó con las películas de PANi obtenidas en ausencia de óxido de grafeno, se pudo apreciar una película de color verde esmeralda.



**Fig. 3.2.-** Voltamperograma de caracterización de la película depositada al finalizar los ciclos de barrido de potencial obtenida en una solución acuosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M realizado a 1 ciclo de barrido a 0.1 V s<sup>-1</sup> en electrodo de 1 mm de diámetro.

En esta caracterización se logra observar de manera más precisa, las señales de los picos leucoesmeraldina-esmeraldina (IIa), esmeraldina-pernigranilina (IIIa) y la degradación de la película polimérica (IVa), características de las pruebas anteriormente realizadas. Sin embargo, al comparar esta caracterización con las anteriores, parece ser que no existe variación alguna.

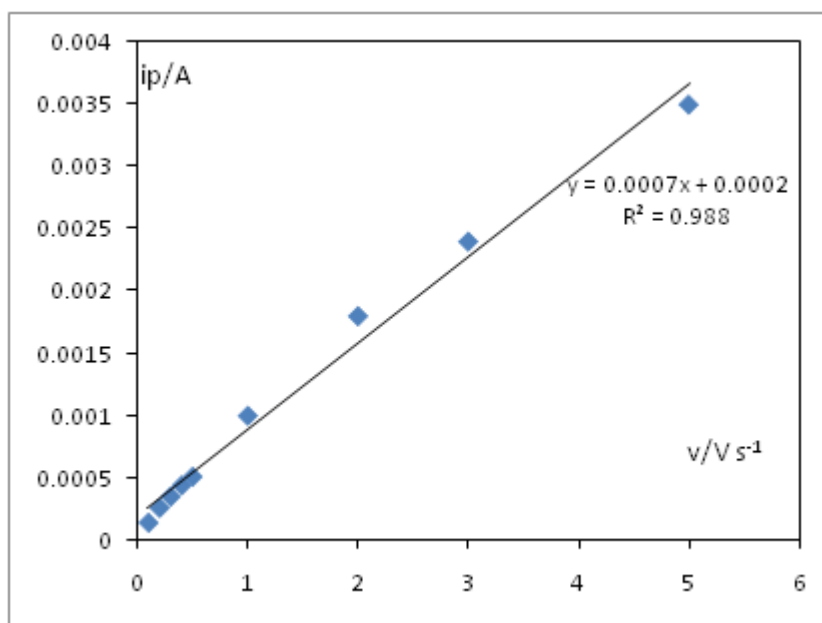
Para dar seguimiento al modelo matemático utilizado en la caracterización de las películas poliméricas conductoras electroactivas, se procedió a realizar las diferentes velocidades de barrido al potencial de la especie de interés IIa (figura 3.3). De igual manera se observa en la figura el desplazamiento gradual del potencial de pico anódico IIa ( $E_p$ ) hacia valores más positivos de potencial conforme se incrementa la velocidad de barrido, esto debido a la resistencia de la película al valor de potencial impuesto.



**Figura 3.3.-** Respuestas voltamperométricas de PANi-óxido de grafeno depositada sobre electrodo de carbón vítreo de 1 mm de diámetro a diferentes velocidades de barrido, en medio ácido ( $H_2SO_4$ ).

Al analizar las velocidades de barrido, se observa un comportamiento similar a aquel donde sólo estaba presente la anilina; se analiza la formación de una campana característica de sustratos adsorbidos y el ya señalado movimiento característico del potencial pico ( $E_p$ ) hacia valores positivos de potencial. Cabe mencionar que hasta el momento, no existe variación ninguna de anilina con anilina y óxido de grafeno.

Aunado a esto, se realizaron gráficas (figura 3.4) del potencial alcanzado en corriente pico ( $i_p$ ) contra las velocidades de barrido ( $\nu$ ) para hacer el estudio de la posible linealidad característica de las especies redox adsorbidas en electrodo, de la cual se puede obtener información acerca del espesor y de la concentración de sitios activos de la película.



**Figura 3.4.-** Variación lineal de  $i_p$ , vs  $\nu$  de las respuestas voltamperométricas realizadas voltamperométricas de PANi-óxido de grafeno depositada sobre electrodo de carbón vítreo de 1 mm en medio ácido ( $H_2SO_4$ ).

Basado en esta figura representativa, y acoplándolo a la ecuación presentada por el modelo [1]:

$$i_p = \frac{n^2 F^2 \Gamma^0 \delta}{4RT} \nu \quad 1.1$$

Donde  $i_p$  es el pico de corriente máximo (Amperes);  $n^2$  el número de electrones participantes en la reacción (mol);  $F^2$  la constante de Faraday (C/mol);  $\Gamma^0$  el factor de cobertura;  $\delta$  el espesor de la película; R constante de gas ideal (J/mol K); T temperatura (k);  $\nu$  velocidad de barrido (V/s). Se puede tomar una función lineal de la forma  $y = mx + b$ , donde la pendiente de la recta se puede sustituir por:

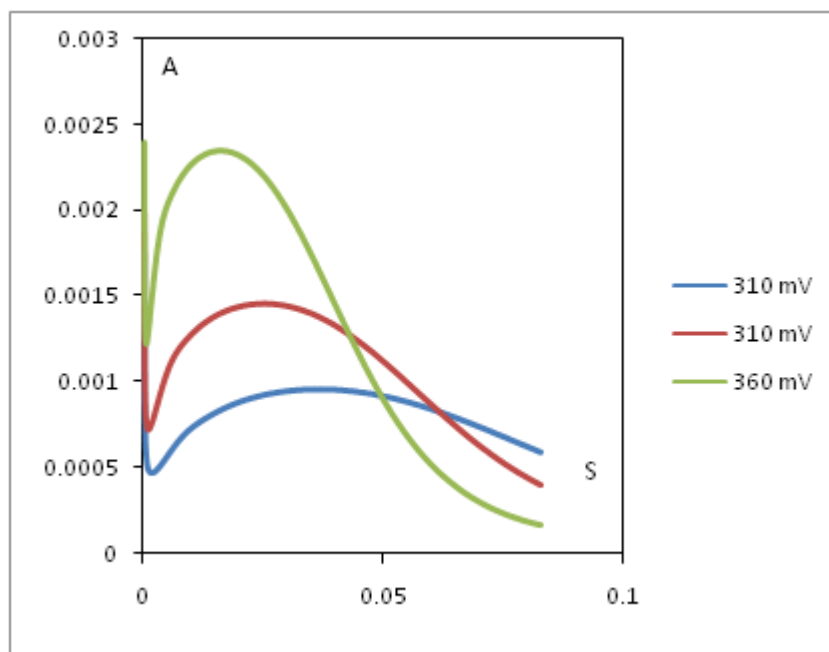
$$m = \frac{n^2 F^2 \Gamma^0 \delta}{4RT} \quad 1.2$$

Despejando de 1,2 el factor de cobertura por el espesor de la película:

$$\Gamma^0 \delta = \frac{4RTm}{n^2 F^2}$$

Resolviendo se obtiene que  $\Gamma^0 \delta = 7,4 \times 10^{-10}$  mol  $\text{cm}^{-1}$ . Tal valor es mucho menor al reportado con anterioridad de PANi sin óxido de grafeno a cinco ciclos de barrido de potencial ( $\Gamma^0 \delta = 3.2 \times 10^{-9}$  mol  $\text{cm}^{-1}$ ). Lo anterior sugiere que es muy probable que la presencia del óxido de grafeno esté modificando el proceso de electropolimerización en la obtención de la PANi, siendo un indicio de que otro componente de la solución se depositó junto con la PANi. Cabe mencionar que se realizaron un total de 3 experimentos aleatorios con las mismas condiciones y se mantuvo el valor  $\Gamma^0 \delta$  constante.

Al terminar los experimentos voltamperométricos, se realizaron experimentos cronoamperométricos para observar si existen diferencias con los valores ya reportados en la sección anterior. Como se señaló anteriormente la teoría predice que a períodos cortos de tiempo la corriente crece muy rápido, alcanza un máximo y después presenta un gradual decaimiento. Las cronoamperometrías fueron realizadas de 270 a 360 mV de potencial a un pulso de 180 ms, como se muestra en la figura 3.5.



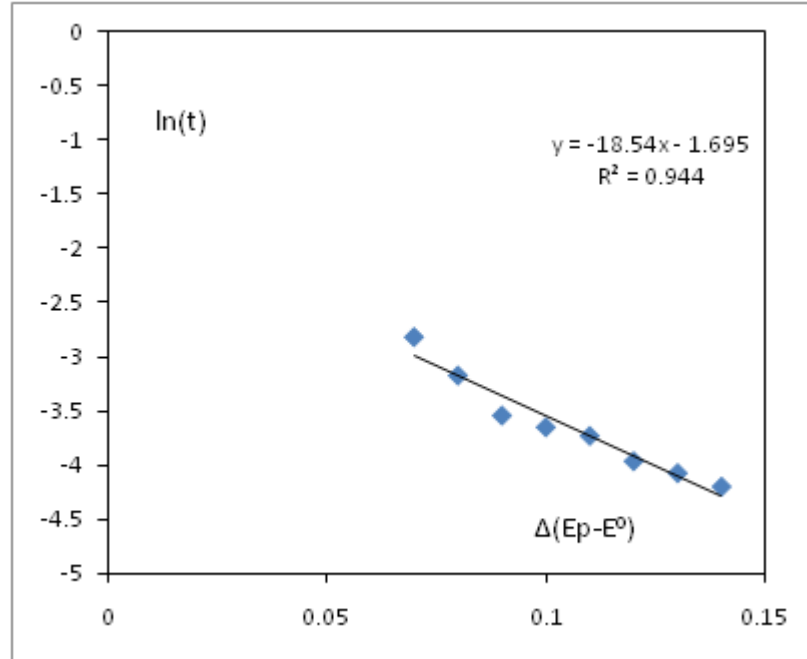
**Figura 3.5.-** Respuesta cronoamperométrica de la película PANi- óxido de grafeno a diferentes valores de potencial, sobre electrodo carbón vítreo de 1 mm de diámetro, en medio ácido ( $H_2SO_4$ ).

Se puede observar en la figura 3.5 que al aumentar el potencial impuesto sobre el electrodo, aumenta la corriente máxima cronoamperométrica, tal como el modelo de propagación de la fase conductora predice. No obstante, se pueden apreciar respuestas cronoamperométricas con amplitudes mayores, pudiendo indicar la ocurrencia mayor de procesos capacitivos y de percolación. No se descarta también que la obtención de estas respuestas voltamperométricas se deba a una mayor resistividad de la película. Si lo anterior está ocurriendo, es muy probable que la película de PANi se encuentre incluido cierta cantidad de óxido de grafeno. Esto haría suponer que los procesos de transferencia de electrón son más lentos que en el caso de la PANi en ausencia de óxido de grafeno; lo cual se comprobaría con los datos cuantitativos.

Teniendo en cuenta la relación matemática propuesta por el modelo de propagación de zonas conductoras para respuestas cronoamperométricas, se puede vislumbrar que dicho polímero presenta una tendencia lineal al graficar el logaritmo natural del tiempo máximo de la especie esmeraldina, contra la



diferencia del potencial aplicado y el potencial estándar en el cual se presenta la máxima cantidad de corriente, como se observa en la figura 3.6.



**Figura 3.6.-** Relación lineal de  $\ln$  (tiempo) vs diferencial de potencial, correspondiente a la respuesta cronoamperométrica de la película PANi- óxido de grafeno a diferentes valores de potencial,

A partir de la fig. 3.6 se puede señalar que existe la relación lineal entre ambos parámetros.

Tomando en cuenta el modelo de propagación de fases conductoras:

$$\ln t_c = \ln \left[ \frac{\delta}{k_p} \right] - \frac{\alpha n F}{RT} (E - E^0) \quad 1.3$$

Donde  $\ln t_c$  corresponde al  $\ln$  del tiempo máximo cronoamperométrico;  $\ln \left[ \frac{\delta}{k_p} \right]$  corresponde al logaritmo del espesor de la película respecto a la constante de propagación de la película;  $\alpha n$  corresponde al coeficiente de transferencia del electrón por la cantidad de electrones presentes (este parámetro se tomará como 1);  $R$  la constante de gas ideal en Joules;  $T$  la temperatura en Kelvins;

$(E - E^0)$  el diferencia de potencial impuesto menos el potencial impuesto. De igual manera tomando una relación lineal de la forma  $y = mx + b$ ; se puede sustituir la pendiente por:

$$m = -\frac{\alpha n F}{RT} \quad 1.4$$

donde dicha pendiente corresponde al valor estimado de la regresión lineal de los datos experimentales. Despejando de la ecuación 1.4 se puede obtener el valor del coeficiente de transferencia de electrón por el número de electrones. Para este caso se obtuvo el valor  $\alpha n = 0,47$ ; valor inferior al de la PANi sin dopar ( $\alpha n = 0,63$ ). Esto podría indicar que la formación de la película de PANi en presencia del óxido de grafeno durante el proceso de dopado efectivamente está incluyendo cierta cantidad del material dopante en el interior de la película, siempre y cuando se esté considerando que por cada centro redox del polímero se esté transfiriendo un electrón. El valor del coeficiente de transferencia de electrón esencialmente tiene el mismo significado que para las reacciones oxido-reducción en solución [2]. Esto es, indica que tan parecido es el estado de transición de la reacción respecto a los productos y los reactivos, en este caso un valor menor a 0.5 ( $\alpha n = 0.47$ ), sugiriendo que el estado de transición de la PANi durante la oxidación es más parecido a la PANi neutra, a diferencia de la PANi sin dopar, la cual se obtuvo un valor mayor a 0.5 ( $\alpha n = 0.63$ ). Lo anterior da un indicio de la capacidad conductora de la película de la PANi sin dopar y dopada con óxido de grafeno, que al parecer, es menor conductor.

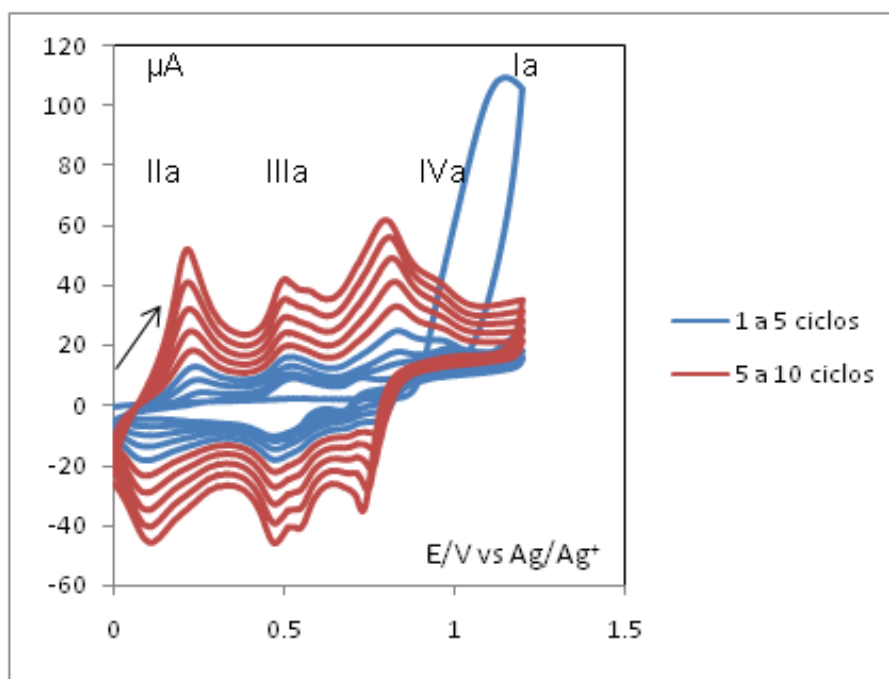
De igual manera podemos señalar que por relación lineal de la ecuación se puede calcular la relación del espesor con la constante de propagación. Para este caso:

$$\frac{\delta}{k_p} = e^b \quad 1.5$$

Donde el valor experimental de la relación entre el espesor y la constante de propagación  $\frac{\delta}{k_p}$  fue de 0.18; valor mucho mayor al de polianilina sin dopar a 5 ciclos de barrido de potencial (0,07). Esta

comparación sugiere un aumento importante en la cantidad de la especie depositada; tal como se observó en la relación del espesor con la concentración de sitios activos, pero no implica que el material depositado posea una mejor capacidad de conducción de carga.

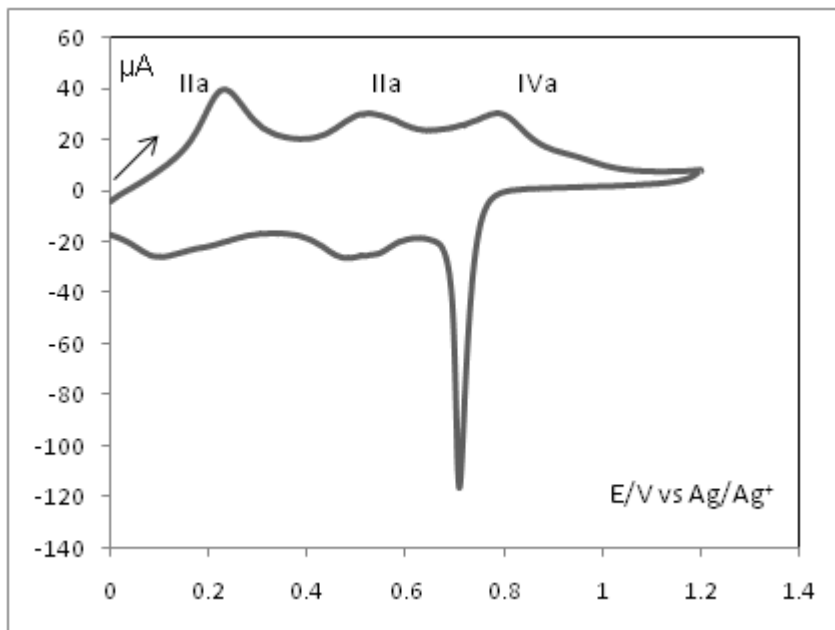
A continuación se realizaron polimerizaciones a 10 ciclos sobre electrodo de carbón vítreo de 1 mm de diámetro. De igual manera se respetaron las condiciones de 0 a 1.2 V. de potencial, como se muestra en la figura 3.8.



**Fig. 3.8.-** Respuesta voltamperométrica de electropolimerización de anilina-óxido de grafeno en ácido sulfúrico 0.5 M a 10 ciclos de barrido de potencial a una velocidad de  $0.1\text{Vs}^{-1}$  sobre electrodo de 1 mm de diámetro.

Al igual que se observa en la polimerización con anilina sin óxido de grafeno, en la adición de éste último, se presenta el pico de oxidación de la anilina (Ia) al primer ciclo de barrido; conforme sigue el proceso de polimerización, se analizan la formación de las especies intermedias leucoesmeraldina-esmeraldina (IIa), esmeraldina-vernigranilina (IIIa) descomposición de la película polimérica (IVa). Al

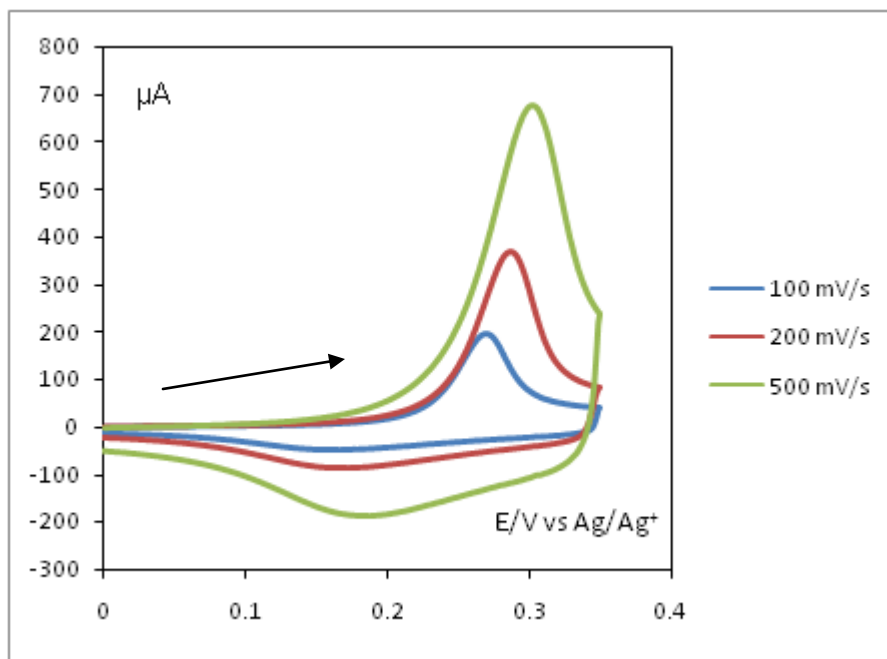
terminar la polimerización se procedió a realizar la caracterización de la película de anilina, como se muestra en la figura 3.9.



**Figura 3.9.-** Voltamperograma de de caracterización de anilina-óxido de grafeno en ácido sulfúrico 0.5 M realizado a 1 ciclo, correspondiente a la polimerización de 10 ciclos, a una velocidad de  $0.1 \text{Vs}^{-1}$ ; en electrodo de carbón vítreo de 1 mm de diámetro.

Se puede observar en la figura 3.9 que se repiten los mismos procesos redox ya identificados con anterioridad: leucoesmeraldina-esmeraldina (IIa), esmeraldina-pernigranilina (IIIa). De igual manera habrá que señalar que el comportamiento sigue siendo similar a los primeros presentados con anilina sin óxido de grafeno.

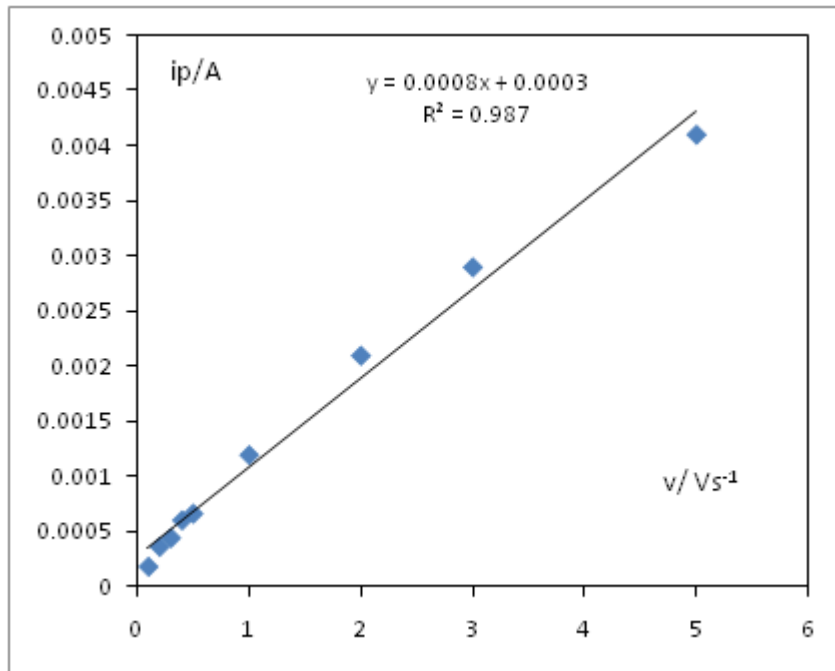
Al terminar la caracterización se realizaron velocidades de barrido al potencial de la especie de interés IIa, presente en la figura 3.10.



**Figura 3.10.-** Respuestas voltamperométricas de la PANi-óxido de grafeno depositada sobre electrodo carbón vítreo de 1 mm de diámetro a diferentes velocidades de barrido, correspondiente a 10 ciclos, en medio ácido ( $H_2SO_4$ ).

Se puede observar que en el estudio de las velocidades de barrido presentan una similitud con respecto a las realizadas a 10 ciclos en polianilina en ausencia de óxido de grafeno; es decir, se puede observar el recorrido del potencial pico hacia valores más positivos y el ya mencionado aumento de corriente conforme aumenta el potencial aplicado. Con respecto a las velocidades de barrido aplicado a 5 ciclos de barrido, se observa un mayor desplazamiento hacia la derecha, lo cual haría suponer una mayor resistencia conforme aumente la cantidad de polímero depositado.

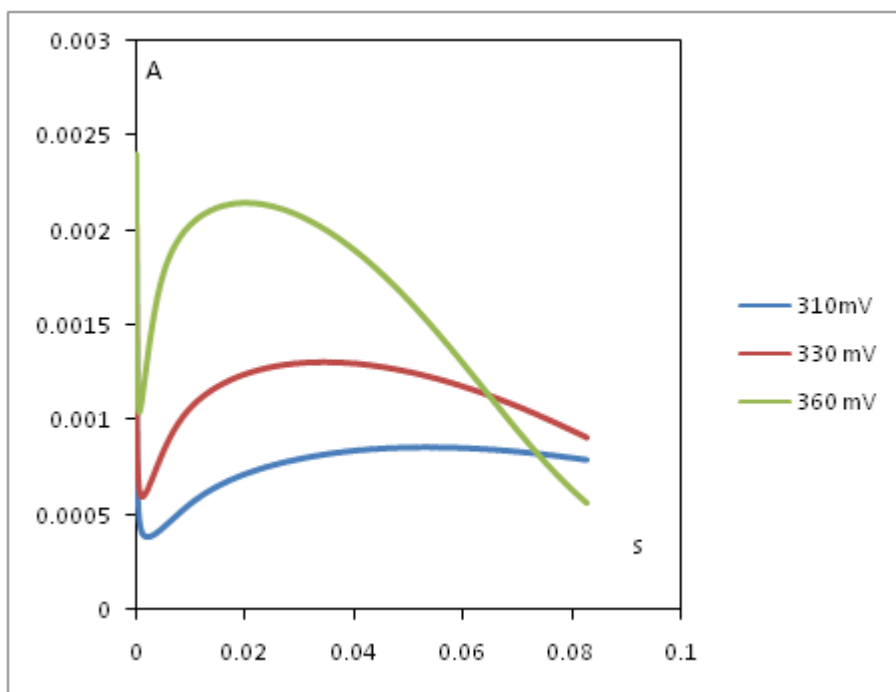
Terminado esto, se procedió a realizar la relación lineal de velocidades de barrido con respecto a la corriente, presente en la figura 3.11.



**Figura 3.11.-** Variación lineal de  $i_p$ , vs.  $v$  de las respuestas voltamperométricas de PANi-óxido de grafeno realizadas a 10 ciclos de barrido en electrodo de 1 mm de diámetro.

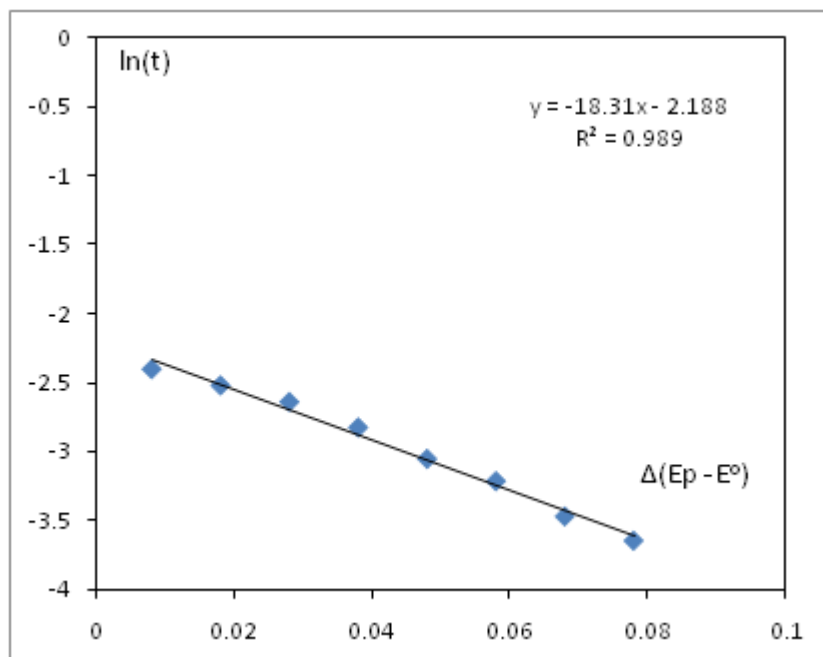
A partir de esta relación lineal se observa el cumplimiento de lo predicho por el modelo matemático de Aoki [3]. Se obtuvo el producto del factor de cobertura por el espesor; dando un valor de  $\Gamma^0\delta = 8,5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-1}$ ; valor sumamente similar al reportado sin óxido de grafeno ( $\Gamma^0\delta = 8,51 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-1}$ ); pero ligeramente superior al reportado a 5 ciclos de barrido ( $\Gamma^0\delta = 7,4 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-1}$ ). Esto respondería que al aumentar el número de ciclos de barrido de potencial, aumentaría la cantidad de cobertura de zonas conductoras y/o el espesor de la película polimérica. Pero en comparación con las películas de PANi sin grafeno, la tendencia se mantiene igual; es decir, no se puede indicar un aumento en la cobertura y/o espesor de la película de PANi. Cabe mencionar que se realizaron un total de 3 experimentos aleatorios con las mismas condiciones y se mantuvo el valor  $\Gamma^0\delta$  constante.

Al terminar los experimentos voltamperométricos se procedió a realizar los experimentos cronoamperométricos tal como se muestra en la figura. 3.12. Para ello, se realizaron tomando valores de potencial de 270 a 360 mV a un pulso de 180 ms.



**Figura 3.12.-** Respuesta cronoamperométrica de la película PANi-óxido de grafeno a diferentes valores de potencial, sobre electrodo carbón vítreo de 1 mm de diámetro, correspondiente a 10 ciclos en medio ácido.

Se puede observar en la figura anterior que la formación de los picos cronoamperométricos presentados, corresponden con los característicos de los CPs. Al hacer comparación con las respuestas cronoamperométricas en los primeros 5 ciclos de barrido, se observa que los picos "cronoamperométricos" tienen una mayor amplitud que aquellos obtenidos a 5 ciclos de barrido de potencial voltamperométrico. Esto hace suponer que conforme aumentan los ciclos de barrido, existe una saturación de especies adsorbidas en el electrodo; lo cual, puede ser corroborado por la comparación de los valores entre el espesor de película entre constante de propagación, realizando la siguiente función lineal  $\ln(t_c)$  vs. diferencial de potencia, presentada en la figura 3.13.



**Figura 3.13.-** Relación lineal de diferencial de potencial vs ln (tiempo); correspondiente a 10 ciclos en electrodo de 1 mm.

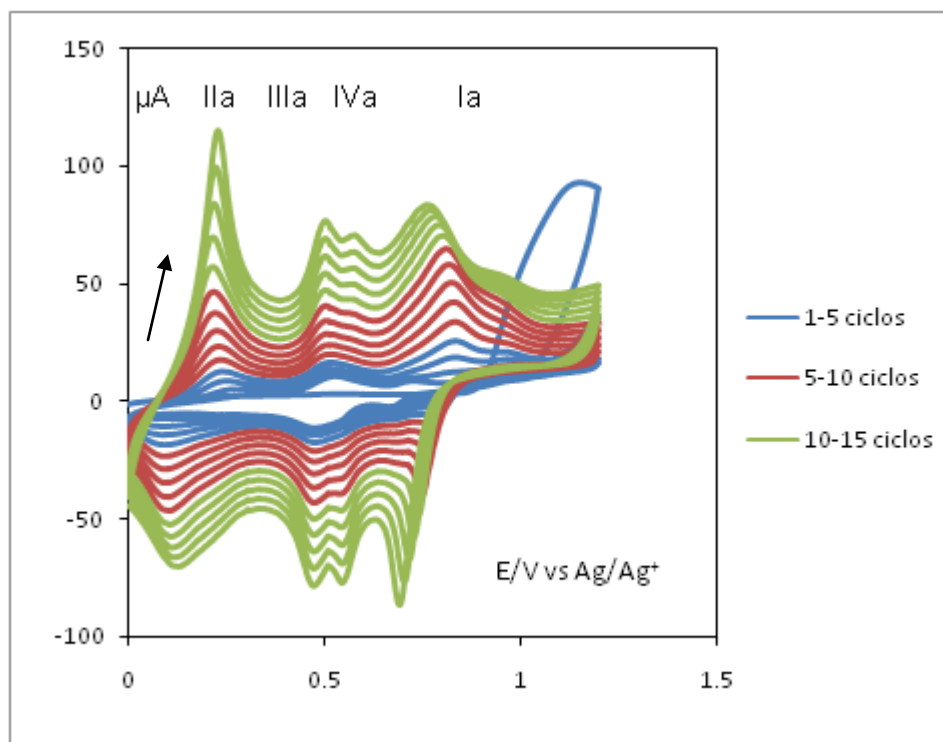
Al calcular el valor de coeficiente de transferencia de electrón, se obtuvo un valor  $\alpha n = 0,47$ ; valor inferior a anilina sin óxido de grafeno ( $\alpha n = 0,57$ ), pero igual que el primer valor con óxido de grafeno ( $\alpha n = 0,47$ ). Este valor nos indicaría que existe la misma transferencia de electrón tanto en la película de 5 y de 10 ciclos de barrido dopada con óxido de grafeno, el cual no es de esperarse debido a que de acuerdo a la teoría se tendría que presentar un aumento de este valor con el incremento del dopaje. Sin embargo, lo anterior también sugiere que en ambas situaciones la película de PANi se está obteniendo con el mismo grado de dopado con óxido de grafeno, a 5 y 10 ciclos de barrido de potencial voltamperométrico.

Mientras que para la relación entre el espesor y la constante de propagación  $\frac{\delta}{k_p}$  se obtuvo un valor de 0,11; menor que sin óxido de grafeno (0,21) en comparación con aquella obtenida a 5 ciclos de barrido de potencial (0,18). Estos valores generan cierta inquietud debido a que la relación entre el espesor y la constante de propagación es más pequeña que con respecto a 5 ciclos de barrido y a 10



ciclos de barrido sin óxido de grafeno. La teoría predeciría que, al aumentar el número de ciclos de barrido, aumentaría el espesor de la película polimérica; pero al analizar los resultados, se observa que experimentalmente no se cumplió con ello. Ante este suceso, lo que se puede señalar es que existe tal vez fenómenos aun ignorados en el interior dentro de la película que nos arrojen tales datos. Cabe mencionar que el experimento se realizó por triplicado y la tendencia fue la misma en los demás experimentos.

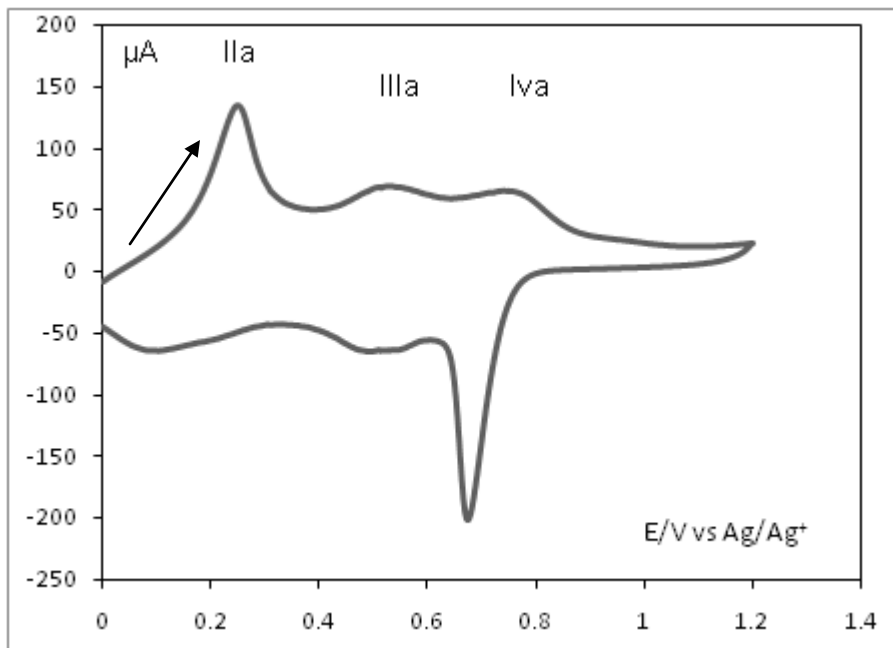
Por último se realizó una polimerización a 15 ciclos de barrido sobre electrodo de carbón vítreo de 1 mm de diámetro, como se muestra en la figura 3.14.



**Fig. 3.14.-** Respuesta voltamperométrica de electropolimerización de anilina-óxido de grafeno, en ácido sulfúrico 0.5 M a 15 ciclos de barrido de potencial a una velocidad de  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$  sobre electrodo de 1 mm de diámetro.

Se puede observar en la figura anterior la oxidación de anilina (Ia) y las demás especies intermedias de la película de PANi: leucoesmeraldina-esmeraldina (IIa), esmeraldina-pernigranilina (IIIa) y degradación de la película polimérica (IVa). De igual manera, se mantiene presente la

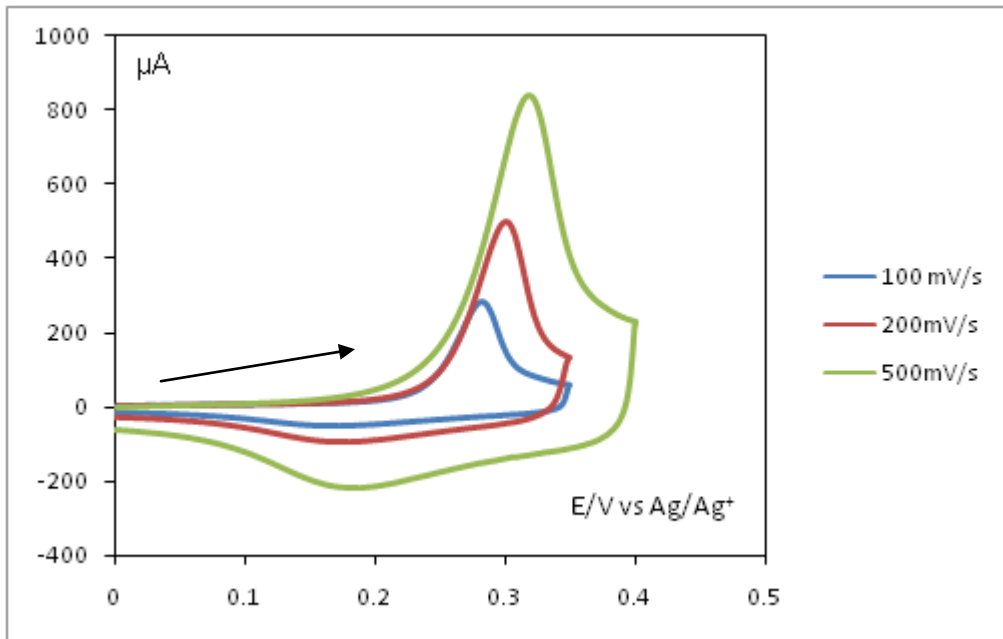
eliminación de la respuesta de corriente de anilina después del primer ciclo de potencial. Esto se vislumbra de igual manera en el proceso de caracterización, como se muestra en la figura 3.15.



**Figura 3.15.-** Voltamperograma de de caracterización de anilina-óxido de grafeno en ácido sulfúrico 0.5 M realizado a 1 ciclo, correspondiente a la polimerización de 15 ciclos, a una velocidad de 100 mV/s; en electrodo de carbón vítreo de 1 mm de diámetro

Se observa en la figura anterior la formación de las especies leucoesmeraldina-esmeraldina (IIa) y esmeraldina-pernigranilina (IIIa). Al igual que las condiciones señaladas sin óxido de grafeno, se puede mostrar que no existe variación alguna con respecto a ella.

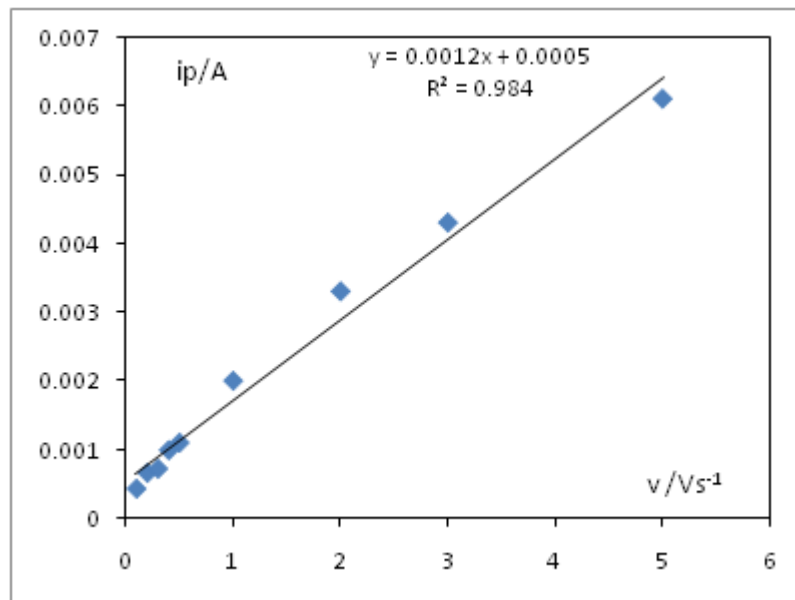
De igual manera sobre la especie de interés (IIa) se procedió a realizar las velocidades de barrido, presentado en la fig. 3.16.



**Fig. 3.16.-** Respuestas voltamperométricas de la PANi depositada sobre electrodo carbón vítreo de 1 mm de diámetro a diferentes velocidades de barrido, correspondiente a 15 ciclos, en medio ácido ( $H_2SO_4$ ).

A partir de las velocidades de barrido registradas, se observa el comportamiento típico de aumento de corriente al aumento de las velocidades de barrido, y el desplazamiento hacia la derecha de las mismas. El señalamiento es el mismo, al indicar que conforme aumente el número de ciclos, existirá una mayor cantidad de polímero electrodepositado en el electrodo, lo cual, permitirá una mayor resistencia en el transporte de electrón; lo cual tendrá que ser vislumbrado en la relación de factor de cobertura de sitios redox con espesor del polímero.

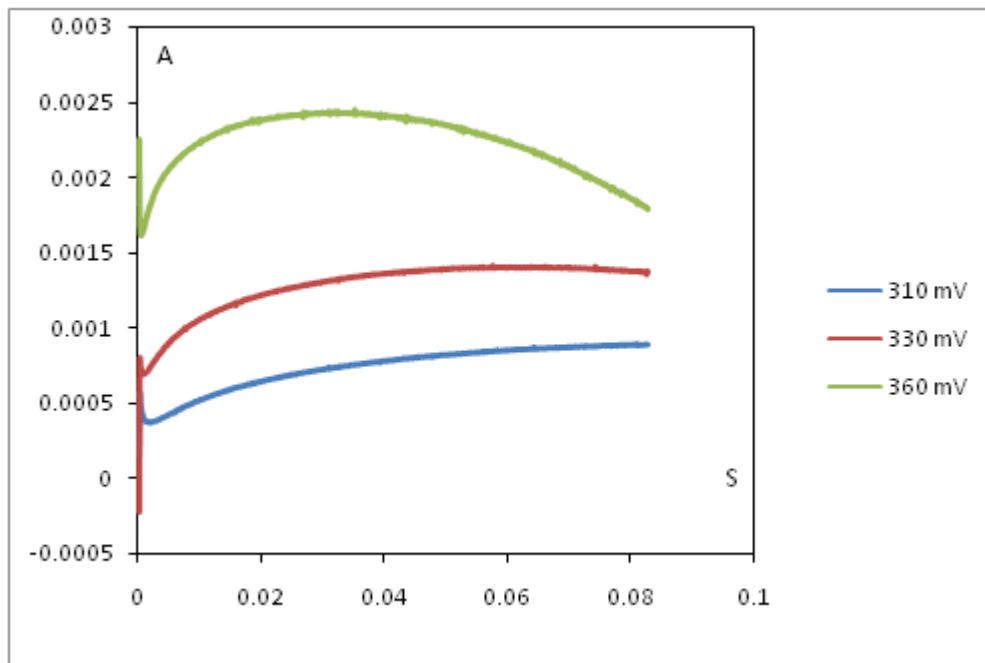
En la figura 3.17 se presenta la relación lineal de velocidades de barrido contra potencial de corriente máximo alcanzado.



**Figura 3.17.-** Variación lineal de  $i_p$  vs.  $v$ , de las respuestas voltamperométricas realizadas de la PANi depositada sobre electrodo carbón vítreo de 1 mm de diámetro, correspondiente a 15 ciclos, en medio ácido ( $H_2SO_4$ ).

A partir de esta relación lineal que cumple con lo predicho por el modelo matemático. Se obtuvo el producto del factor de cobertura por el espesor; dando un valor de  $\Gamma^0\delta = 1,27 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-1}$ . A comparación del valor obtenido con respecto a PANi sin óxido de grafeno ( $\Gamma^0\delta = 1,7 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-1}$ ); se puede indicar que existe una tendencia similar; es decir, aumentaría la relación del tamaño del espesor y el factor de cobertura de los sitios redox, en las películas dopadas y sin dopar. En comparación con los valores obtenidos a 5 ciclos ( $\Gamma^0\delta = 7.4 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-1}$ ) y a 10 ciclos ( $\Gamma^0\delta = 8.5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-1}$ ) se puede señalar que sí existe un incremento en la relación del espesor con la concentración de los sitios activos, conforme aumente el número de ciclos de barrido, en casi una relación del dos y medio con respecto al primero y del doble con el segundo. Esto indica entonces, un aumento en el espesor de la propia película polimérica. El experimento se realizó por triplicado.

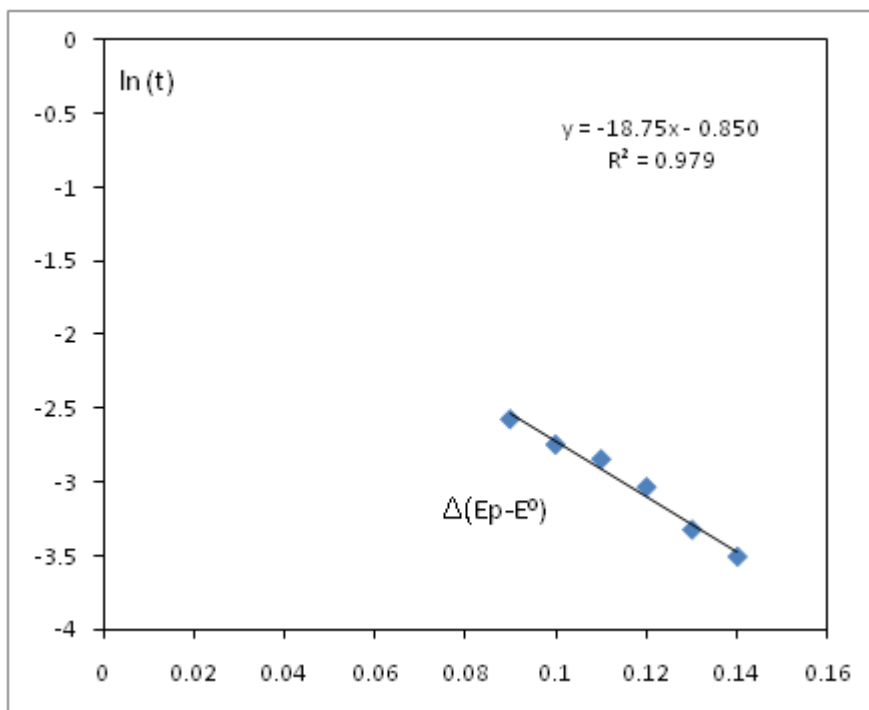
Al terminar los experimentos voltamperométricos se procedió a realizar los experimentos cronoamperométricos, tal como se muestra en la figura 3.12.



**Figura 3.18.-** Respuesta cronoamperométrica de la película PANi-óxido de grafeno a diferentes valores de potencial, sobre electrodo carbón vítreo de 1 mm de diámetro, correspondiente a 15 ciclos en medio ácido.

Se puede observar en la figura 3.18 que la formación de picos no es del todo claro. Es decir, existe ya una saturación de especies en la superficie del electrodo a potenciales de 310 a 360 mV. Esto sugeriría que existe un grado de saturación en la cantidad de especies electroactivas de manera similar a como se demostró en las cronoamperometrías de 10 ciclos de barrido de potencial.

Por último se realizó la relación lineal entre el diferencial de potencial, contra el  $\ln(t_c)$  para intentar obtener los valores de coeficiente de transferencia de electrón y la relación de espesor con respecto a la constante de propagación, como se muestra en la figura 3.19.



**Figura 3.19.-** Relación lineal de ln (tiempo), vs diferencial de potencial correspondiente a 15 ciclos en electrodo de 1 mm.

Al calcular el valor de coeficiente de transferencia de electrón, se obtuvo un valor  $\alpha n = 0.48$ . Comparado con el valor de coeficiente de transferencia de electrón sin grafeno, ( $\alpha n = 0.43$ ); ambos valores son muy cercanos; esto da indicios de que a lo mejor a estos niveles de polimerización con las dimensiones de electrodo utilizados (1 mm de diámetro) puede ser que la inclusión del óxido de grafeno en el interior de la película ya no sea muy efectiva. De igual manera el valor es muy cercano a los de 5 y 10 ciclos de barrido de potencial ( $\alpha n = 0.47$ ); es decir, se puede señalar que existe una saturación de especies electroactivas en la superficie del electrodo y la transferencia de electrón es casi nula al aumentar los ciclos de barrido.

Para la relación entre el espesor y la constante de propagación  $\frac{\delta}{k_p}$  se obtuvo un valor de 0.42 que en comparación de anilina sin óxido de grafeno ( $\frac{\delta}{k_p} = 0.50$ ); la variación es muy pequeña, y por lo tanto,

no hay indicios claros de que el óxido de grafeno se haya acoplado a la película polimérica. Mientras que en comparación con 10 ciclos (0.11) y 5 ciclos de barrido de potencial (0.18), sí existe un amplio aumento. Esto sería una tendencia natural, ya que al aumentar el número de ciclos de barrido de potencial, aumentaría el tamaño del espesor de la película polimérica, cosa que se ve presente al realizar estos 15 ciclos de barrido de potencial. De igual manera, esto se realizó por triplicado teniendo valores similares.

### 3.3.- Conclusiones.

En esta sección se concluye que existe una tendencia creciente con respecto a la relación del factor de cobertura de los sitios redox con el espesor. Conforme aumenta el número de ciclos de barrido, el valor aumenta, esto indica por tendencia natural, que existe una cantidad mayor de polímero electrodepositado al aumentar los ciclos de potencial. Fenómeno que era natural de esperar y que se comprueba experimentalmente.

Sin embargo, al analizar el coeficiente de transferencia de electrón, es precisamente en este punto, donde se entra en debate. Los valores obtenidos experimentalmente, no nos dan indicio de que exista una disminución o incremento conforme varíen los ciclos de barrido. Lo que se esperaría era que conforme aumente los ciclos de barrido, el coeficiente de transferencia disminuyera, esto, basado en que conforme aumente la cantidad de polímero, las capas se harían menos finas, y con ello, la propagación del electrón disminuiría. Sin embargo, se observa por los datos experimentales obtenidos, que no existe esta tendencia, lo cual haría suponer que no existe una propagación de electrón proporcional.

Mientras que al hacer el análisis del espesor con la constante de propagación, se analiza que los valores tampoco presentan una tendencia proporcional. Los valores que se esperarían deberían ser proporcionalmente lineal a los obtenidos en la relación del espesor con el factor de cobertura; fenómeno que no fue así y que deja en incertidumbre la adhesión del óxido de grafeno a la película polimérica PANI.

Cabe mencionar que basado en los resultados experimentales, no se puede constatar que sí existió una adhesión del óxido de grafeno a la película PANI o al menos, si se dio, no existió una transferencia de electrón como se esperaba; tal vez, el error consistió en la utilización de la metodología empleada, que al momento de realizar la siguiente investigación, no se estaba del todo preciso y tiempo después de la realización de la misma; se comprobaron errores tanto en la proporción de grafeno utilizado, como en el método de dispersión [4].



## Referencias:

- 1- 1.- K. Aoki, Y. Tezuka, K. Shinozaki and H. Sato, *Denki Kagaku*, (1989), *On propagation mechanism of the electrochemically doped conductive layer in polypyrrole films by means of the analysis of linear sweep anodic voltammograms* **57**, 397-403.
- 2- Bard, A. Faulkner R (2000). *Electrochemical Methods. Fundamentals and applications*. Wiley & Sons. USA.
- 3- K. Aoki, Y. Tezuka J. (1989) *Chronoamperometric response to potentiostatic doping at polypyrrole-coated microdisk electrode*. *J. Electroanal. Chem.* 269. 55-66.
- 4- Geim, A. K.; Novoselov, K. S, (2007) *The rise of graphene*. *Nature Materials*, 6 (3), 183-191

## **Conclusiones Finales.**

Basado en los resultados experimentales, se concluye que la relación del factor de cobertura con el espesor, es menor conforme se reduce el tamaño del electrodo; lo cual hace suponer que conforme disminuye el área del electrodo, las corrientes capacitivas al interior de los procesos de transferencia disminuyen, obteniendo una relación entre el espesor y el factor de cobertura menor conforme a tal relación; el mismo fenómeno se presenta en la relación entre el espesor y la constante de propagación. De igual manera, se analiza que existe una mejor difusión de los procesos de transferencia de electrón al disminuir el tamaño del electrodo; esto arrojado por el valor de la relación del coeficiente de transferencia de electrón.

Comparando entre los valores con respecto a 1 mm de diámetro, se observa que a 5 y a 10 ciclos de barrido de potencial, existe una relación cercana entre los valores, a comparación del de 15 ciclos de barrido. Esto, porque aunque se presenten valores mayores en la relación de los espesores con el factor de cobertura y la constante de propagación, el hecho de disminuir el coeficiente de transferencia de electrones y la poca similitud de las respuestas cronoamperométricas experimentales con las reportadas, hacen titubear sobre su aplicación.

En relación a los datos obtenidos a cinco y diez ciclos de barrido de potencial, se observa que la relación del factor de cobertura por espesor es casi el doble en la presentada a diez ciclos de barrido de potencial, en comparación del primero. E igualmente, la relación del espesor con la constante de propagación se triplica, lo cual indica, que a diez ciclos de barrido de potencial, se presenta una buena cantidad de polímero depositado en el electrodo, influyendo de manera determinante en el espesor. A su vez, en relación al coeficiente de transferencia del electrón, la diferencia es muy pequeña; hecho del

cual, se podría suponer que existe una buena transferencia de electrón tanto a diez como a cinco ciclos de barrido.

Con base en lo obtenido y observando tanto los voltamperogramas como las cronoamperometrías obtenidas, se podría señalar que el mejor procedimiento es el de 10 ciclos de barrido de potencial, utilizando un electrodo de 1 mm de diámetro. Los criterios para tomar esta decisión, se debe a los datos experimentales obtenidos y sobre todo, a las respuestas cronoamperométricas y voltamperométricas que responden a los criterios propios de los polímeros conductores. Es decir, basado en lo reportado por la bibliografía, las respuestas que se acoplan con mayor precisión al modelo de polímeros conductores son las obtenidas por el anteriormente señalado; esto al presentarse una mayor precisión en las curvas cronoamperométricas y a los desplazamientos en las velocidades de barrido.

Al analizar los experimentos realizados de PANi-óxido de grafeno, se observa que en el coeficiente de transferencia de electrón, es precisamente donde se entra en debate. Los valores obtenidos experimentalmente, no nos dan indicio de que exista una disminución o incremento conforme varíen los ciclos de barrido. Lo que se esperaría era que conforme aumente los ciclos de barrido, el coeficiente de transferencia disminuyera, esto, basado en que conforme aumente la cantidad de polímero, las capas se harían menos finas, y con ello, la propagación del electrón disminuiría. Sin embargo, se observa por los datos experimentales obtenidos, que no existe esta tendencia, lo cual haría suponer que no existe una propagación de electrón proporcional.

Mientras que al hacer el análisis del espesor con la constatación de propagación, se analiza que los valores tampoco presentan una tendencia proporcional. Los valores que se esperarían deberían ser proporcionalmente lineal a los obtenidos en la relación del espesor con el factor de cobertura; fenómeno que no fue así y que deja en incertidumbre la adhesión del óxido de grafeno a la película polimérica PANI.

Cabe mencionar que basado en los resultados experimentales, no se puede constatar que sí existió una adhesión del óxido de grafeno a la película PANi o al menos, si se dio, no existió una transferencia de electrón como se esperaba; tal vez, el error consistió en la utilización de la metodología empleada, que al momento de realizar la siguiente investigación, no se estaba del todo preciso y tiempo después de la realización de la misma; se comprobaron errores tanto en la proporción de grafeno utilizado, como en el método de dispersión.

Para terminar, se puede señalar que las técnicas electroquímicas cronoamperometría y voltamperometría cíclica, son herramientas importantes para determinar relaciones cinéticas, tales como los fenómenos de transferencia de carga, valores teóricos de sitios activos redox, y coeficientes de transferencia de electrón, combinadas con los espesores de las películas poliméricas conductoras. Es por ello, que el modelo de propagación de Aoki, tiene una relevancia importante debido a que al utilizar solamente técnicas electroquímicas, se pueden determinar datos importantes en la fabricación de los mismos polímeros. Sin embargo, combinada esta metodología con otras técnicas como AFM, SEM y/o TEM; se obtendrían datos mucho más precisos con respecto a la morfología y a los fenómenos cinéticos al interior de los polímeros conductores. Todo esto, para diseñar de una mejor manera la fabricación de celdas solares.

## **Apéndice 1. Modelo de propagación de las zonas conductoras por inversión redox en películas delgadas constituidas por polímeros altamente conjugados.**

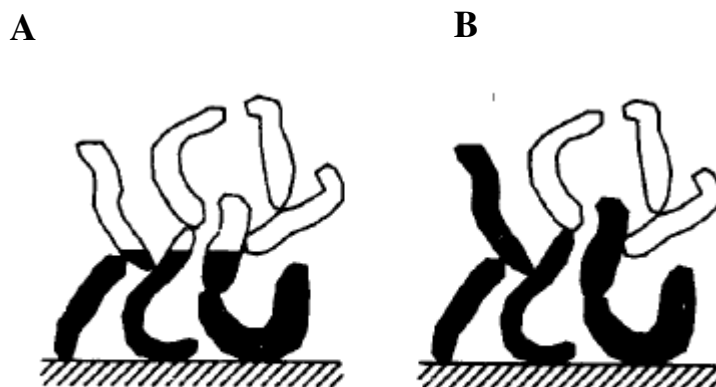
### 1. Descripción del modelo.

En esta sección se describirán los aspectos fenomenológicos y físicoquímicos acerca del comportamiento redox de los CP's para poder plantear el modelo de propagación de las zonas conductoras. Para ello primeramente hay que tomar en cuenta que una de las características de estos sustratos es que experimentan *inversión redox* (del inglés, redox switching). El término inversión redox se refiere a la transición de un estado electrónicamente “aislante” a un estado electrónicamente “conductor”, cuando el polímero experimenta un proceso de transferencia de electrón. La transferencia de electrón puede presentarse a través de la película y sus alrededores; específicamente hablando puede presentarse cuando la película se encuentra fija sobre la superficie de un electrodo y corresponde a la situación más común. La dinámica de la inversión redox es un tema complejo de abordar, y solo ha sido examinado en una serie de artículos publicados por Aoki y colaboradores [1]. En estos trabajos se propone un modelo basado en la propagación de una zona conductora bajo control de transferencia de carga. En este contexto, el modelo considera que la composición de la película polimérica no es uniforme durante el proceso de electrólisis; ciertas regiones en el interior de la película son conductoras, y otras son aislantes. También considera que inicialmente se presenta la inversión redox en una región de la película que se encuentra muy cercana a la superficie del electrodo, pasando de un estado electrónicamente aislante a un estado electrónicamente conductor debido a la ocurrencia de un proceso de transferencia de electrón en la interfase electrodo/película. Lo anterior corresponde a una etapa

inicial de desencadenamiento del proceso. La nueva región conductora electrogenerada se comporta ahora como un *cuasi-electrodo*, con la capacidad de interactuar en procesos de transferencia de electrón con las regiones no conductoras de la película. De esta manera se generan nuevas zonas conductoras, originando con ello un frente conductor que crece en dimensiones conforme avanza el proceso de electrólisis (¡el cuasi-electrodo crece en tamaño!).

Este tipo de modelo del “frente conductor” de propagación difiere significativamente del modelo de “salto de electrón” utilizado en cuantificar inversiones redox en películas poliméricas redox; este último corresponde a un proceso cuasi-difusional. Lo anterior solo se menciona para establecer que existen diferencias fisicoquímicas en cuanto al modo de transferencia de carga a través de un polímero altamente conjugado y un polímero constituido por grupos redox activos distribuidos uniformemente. Dichas diferencias se toman en cuenta en el desarrollo del modelo para poder obtener las expresiones matemáticas adecuadas que permitan una descripción teórica del comportamiento redox de estos sustratos.

Retomando nuevamente el modelo de propagación del frente conductor en películas altamente conjugadas, se considera que el material está constituido por un ensamblaje de fibras aleatoriamente orientadas y cada fibra comienza en un punto sobre la superficie del electrodo el cual también es establecido de manera aleatoria. El modelo también toma en cuenta el hecho de que una vez que comienza el proceso de electrólisis, el frente conductor crece a una tasa de crecimiento gobernada por la cinética de *Butler-Volmer*. El frente conductor inicialmente se propaga a lo largo de la fibra en dirección perpendicular a la superficie del electrodo como resultado de un valor local alto de campo eléctrico en la superficie del electrodo (modo de propagación intramolecular, figura A.1 inciso A). Una vez que el frente conductor se ha propagado a través de las fibras, la propagación ahora puede proceder a través de la interfase fibrilar; modo de propagación intermolecular, que se presenta en la figura A.1 inciso B.



**Figura A.1.** Representación ilustrativa de las dos formas de propagación de las zonas conductoras; **A)** modo de propagación intramolecular; **B)** modo de propagación intermolecular.

Básicamente el proceso de electrólisis de una película puede ocurrir de dos formas: una de ellas corresponde a una electrólisis controlada a un potencial de activación constante (esencialmente corresponde un experimento *cronoamperométrico*), y la segunda forma consiste en variar el potencial de electrodo linealmente con el tiempo (experimento voltamperométrico:  $E(t) = vt$ , donde  $E(t)$  = potencial,  $v$  = velocidad de barrido de potencial y  $t$  = tiempo). A continuación se plantea el desarrollo matemático para la electrólisis de películas constituidas por polímeros altamente conjugados para el caso del experimento cronoamperométrico, tomando en cuenta las propiedades fisicoquímicas de este tipo de materiales anteriormente mencionadas. Posteriormente se abordará el desarrollo matemático para el experimento voltamperométrico y sus implicaciones. En ambos casos el modelo predice un comportamiento cronoamperométrico y voltamperométrico muy peculiares, los cuales sirven para caracterizar algunos parámetros útiles y propiedades redox durante procesos de transfer de electrón en éste tipo de sustratos. El lector puede consultar las referencias mm y xx para mayor detalle del modelo.

## 2. Experimento cronoamperométrico.

En esta sección se examinará el modelo de propagación de las zonas conductoras en mayor detalle. Para ello se asume que inicialmente la película está totalmente reducida. Lo anterior implica que el proceso de transferencia de electrón que experimenta una región específica de la película corresponde a un proceso de oxidación. De esta forma, tomando en cuenta las propiedades de inversión redox de estos materiales, se asume que el polímero se encuentra en su estado electrónicamente aislante cuando éste se encuentra reducido, y viceversa, dicho material se encuentra en un estado electrónicamente conductor en su forma oxidada. Con la aplicación de una perturbación de potencial de activación constante y controlado a la película, se inicia el proceso de transferencia de carga en la interfase electrodo/película caracterizado por una constante cinética de primer orden  $k_E$  (unidades en  $s^{-1}$ ). Lo anterior genera una zona conductora en la región de la película que se encuentra inmediata a la superficie del electrodo, la cual actúa como si fuera un electrodo. De esta forma, se presenta una transferencia de carga a través de la frontera entre las zonas conductora/no-conductora en el interior de la película, caracterizándose ahora por tener un valor de constante de propagación  $k_p$  (unidades en  $cm \cdot s^{-1}$ ). La respuesta global de la corriente-tiempo obtenida con la imposición de un potencial de activación controlado constante, depende completamente del balance entre  $k_E$  y  $k_p$ . También se considera que la forma oxidada es lo suficientemente conductora, por lo que no ocurre una caída de potencial en la zona conductora. Se asume también que el espesor de la película se designa como  $L$ . Asimismo se considera la simplificación de que la morfología de la película polimérica no tiene efecto alguno en la cinética de oxidación.

Sean  $a$  y  $b$  las concentraciones de sitios reducidos y oxidados en el interior de la película y a cualquier tiempo  $t$  la concentración total de sitios es  $c_S = a + b$ , y a  $t = 0$ ,  $b = 0$  y  $c_S = a$ . Ahora la



transferencia de carga a través de la frontera entre las zonas conductora/no-conductora está dada por la expresión de Butler-Volmer:

$$j_p = v_p c_\Sigma = k_p \{a \cdot \exp(\alpha\theta) - b \cdot \exp[-(1 - \alpha)\theta]\} \quad (\text{A.1})$$

donde  $j_p$  corresponde al flujo de propagación de la zona conductora,  $v_p$  es la velocidad de propagación, y  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia. La función  $\theta$  está dada por:

$$\theta = \frac{nF}{RT} (E - E_{a/b}^0) \quad (\text{A.2})$$

donde  $E$  corresponde al potencial impuesto,  $E_{a/b}^0$  es el potencial estándar de oxidación,  $n$  es el número de electrones y  $F$  la constante de Faraday,  $R$  la constante de los gases y  $T$  la temperatura absoluta. Ahora se considera un periodo de tiempo  $\Delta t$  durante la imposición del potencial de activación constante. El incremento en la cobertura de los sitios oxidados en la interfase entre las zonas conductora/no-conductora  $\Delta \Gamma_B$  es:

$$\Delta \Gamma_B = c_\Sigma [v_p(x + \Delta x) - v_p(x)] \Delta t \quad (\text{A.3})$$

Por lo tanto el cambio en la concentración de sitios oxidados  $\Delta b$  esta dada por:

$$\Delta b = \frac{\Delta \Gamma_B}{\Delta x} = c_\Sigma \left[ \frac{v_p(x + \Delta x) - v_p(x)}{\Delta x} \right] \Delta t \quad (\text{A.4})$$

En el límite cuando  $\Delta x \rightarrow 0$ , se obtiene:

$$\Delta b = \frac{\Delta \Gamma_B}{\Delta x} = c_\Sigma \left[ \frac{\partial v_p}{\partial x} \right] \Delta t \quad (\text{A.5})$$

Ahora se evalúa la cantidad  $\partial v_p / \partial x$ . Se resalta el hecho de que:

$$\begin{aligned} v_p &= \frac{k_p}{c_\Sigma} \{a \cdot \exp(\alpha\theta) - b \cdot \exp[-(1 - \alpha)\theta]\} \\ &= \frac{k_p}{c_\Sigma} \{(c_\Sigma - b) \cdot \exp(\alpha\theta) - b \cdot \exp[-(1 - \alpha)\theta]\} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Al derivar la ecuación A.6 con respecto a  $x$  se obtiene:

$$\frac{\partial v_p}{\partial x} = -\frac{k_p}{c_\Sigma} \{ \exp(\alpha\theta) + \exp[-(1 - \alpha)\theta] \} \cdot \frac{\partial b}{\partial x}$$

$$= -\frac{\lambda}{c_Y} \cdot \frac{\partial b}{\partial x} \quad (\text{A.7})$$

donde  $\lambda$  está dada por:

$$\begin{aligned} \lambda &= k_p \{ \exp(\alpha\theta) + \exp[-(1-\alpha)\theta] \} \\ &= k_p \cdot \exp(\alpha\theta) [1 + \exp[-\theta]] \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Sustituyendo la ecuación A.7 en la ecuación A.5 se obtiene:

$$\Delta b = -\lambda \frac{\partial b}{\partial x} \Delta t \quad (\text{A.9})$$

Al aplicar el límite  $\Delta t \rightarrow 0$ , la ecuación anterior se reduce a:

$$\frac{\partial b}{\partial t} = -\lambda \frac{\partial b}{\partial x} \quad (\text{A.10})$$

De la ecuación A.10 se obtiene:

$$\frac{\partial b}{\partial t} + \lambda \frac{\partial b}{\partial x} = 0 \quad (\text{A.11})$$

De esta forma se puede observar que la ecuación diferencial A.11 que cuantifica la propagación de las zonas conductoras a través de la película corresponde a una expresión de primer orden con respecto a la distancia y el tiempo. En efecto, la expresión A.11 corresponde a una ecuación de continuidad y es considerablemente diferente en forma si se le compara con la ecuación de difusión de Fick, la cual es de segundo orden en la coordenada espacial y de primer orden en la coordenada temporal. Cabe mencionar que la expresión A.11 es sólo válida para  $0 < x < L$ .

Para resolver la ecuación A.11 debe de tomarse en cuenta que dicha expresión corresponde a una ecuación diferencial de primer orden lineal. Para ello, se recurre al “método de las características”, como sigue. La ecuación diferencial parcial es equivalente a:

$$\frac{dt}{1} = \frac{dx}{\lambda} = \frac{db}{0} \quad (\text{A.12})$$

Resolviendo el primer y el último término, se obtiene  $db = 0$ , e integrando obtenemos  $b/c_Y = \beta_1$ , donde  $\beta_1$  es una constante independiente del tiempo. Resolviendo el primer y el término de en medio en

la ecuación A.12, se obtiene  $dt = dx/\lambda$ , y por lo tanto  $dx = \lambda dt$ , la cual por integración se obtiene  $x = \lambda t + \beta_2$ , donde  $\beta_2$  corresponde a otra constante de integración. Cuando  $x = 0$ , es notorio que  $b = b_0$  y  $\beta_1 = b_0/c_\Sigma$ . También cuando  $x = 0$ ,  $\beta_2 = -\lambda t$ . Consecuentemente se debe de evaluar  $b_0$ , la concentración de los sitios oxidados a  $x = 0$ .

Ahora se examina la situación a  $x = 0$ . En este caso la transferencia de carga es nuevamente descrita por la ecuación de Butler-Volmer como sigue:

$$\begin{aligned} \frac{db_0}{dt} &= k_E \{a_0 \cdot \exp(\alpha\theta) - b_0 \cdot \exp[-(1-\alpha)\theta]\} \\ &= k_E \{(c_\Sigma - b_0) \cdot \exp(\alpha\theta) - b_0 \cdot \exp[-(1-\alpha)\theta]\} \\ &= k_E \{c_\Sigma \cdot \exp(\alpha\theta) - b_0(\exp(\alpha\theta) + \exp[-(1-\alpha)\theta])\} \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

De la ecuación A.8 se tiene:

$$\frac{\lambda}{k_p} = \exp(\alpha\theta) + \exp[-(1-\alpha)\theta]$$

Por lo tanto, la ecuación A.13 se puede simplificar a:

$$\frac{db_0}{dt} = k_E \left\{ c_\Sigma \cdot \exp(\alpha\theta) - b_0 \frac{\lambda}{k_p} \right\} \quad (\text{A.14})$$

La ecuación diferencial anterior puede ser integrada para obtener:

$$\int \frac{db_0}{\left[ c_\Sigma \exp(\alpha\theta) - \frac{\lambda b_0}{k_p} \right]} = k_E t + \beta \quad (\text{A.15})$$

Para resolver la integral anterior se recurre a la identidad fundamental:

$$\int \frac{dx}{[\gamma x - \delta]} = \frac{1}{\gamma} \ln \left( \frac{\gamma x + \delta}{\gamma} \right) \quad (\text{A.16})$$

Utilizando la identidad fundamental anterior sustituyendo  $\gamma = -(\lambda/k_p)$  y  $\delta = c_\Sigma \exp(\alpha\theta)$ , se obtiene la siguiente expresión:

$$-\frac{k_p}{\lambda} \ln \left[ c_\Sigma \cdot \exp(\alpha\theta) - \frac{\lambda b_0}{k_p} \right] = k_E t + \beta \quad (\text{A.17})$$

Cuando  $t = 0$ ,  $b_0 = 0$ , se tiene:

$$\beta = -\frac{k_p}{\lambda} \ln[c_\Sigma \cdot \exp(\alpha\theta)] \quad (\text{A.18})$$

La ecuación A.17 se simplifica a:

$$\frac{c_\Sigma \cdot \exp(\alpha\theta)}{c_\Sigma \cdot \exp(\alpha\theta) - (\lambda b_0/k_p)} = \exp\left(\frac{\lambda k_E}{k_p} t\right) = \exp(\kappa \lambda t) \quad (\text{A.19})$$

donde  $\kappa = k_E/k_p$ . De la ecuación A.19 se despeja  $b_0$  para finalmente obtener:

$$\begin{aligned} b_0 &= \frac{c_\Sigma \cdot \exp(\alpha\theta)}{\exp(\alpha\theta) + \exp[-(1-\alpha)\theta]} [1 - \exp(-\kappa \lambda t)] \\ &= \frac{c_\Sigma}{1 + \exp[-\theta]} [1 - \exp(-\kappa \lambda t)] \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

De esta forma se llega finalmente a una expresión de  $b_0$ .

Retomando el problema de encontrar la forma analítica del perfil de concentración de  $b(x,t)$  para los sitios oxidados a través de la película, a partir de la expresión:

$$\frac{b(x,t)}{c_\Sigma} = \beta_1 \quad (\text{A.21})$$

donde  $\beta_1 = b_0/c_\Sigma$  y  $\beta_2 = -\lambda t$  cuando  $x = 0$ . Por lo tanto, a partir de la ecuación A.20 se obtiene:

$$\beta_1 [1 + \exp(-\theta)] = 1 - \exp(\kappa \beta_2) \quad (\text{A.22})$$

De esta forma la expresión para  $b(x,t)$  se reduce a:

$$b(x,t) = c_\Sigma \beta_1 = \frac{c_\Sigma [1 - \exp(\kappa \beta_2)]}{1 + \exp(-\theta)} = \frac{c_\Sigma [1 - \exp(\kappa x) \exp(-\kappa \lambda t)]}{1 + \exp(-\theta)} \quad (\text{A.23})$$

donde se asume que para cualquier valor en la coordenada espacial  $x$ ,  $\beta_2 = x - \lambda t$ . De esta manera es notorio que la ecuación A.23 describe el perfil de concentración de los sitios oxidados en la película en función de la distancia y el tiempo.

La cantidad total de sitios oxidados en la película está dada por la carga acumulada, la cual se obtiene integrando la ecuación A.23:

$$\frac{Q}{nFA} = \Gamma_B = \int_0^L b(x,t) dx \quad (\text{A.24})$$

Y la corriente está dada por:

$$i(t) = \frac{dQ}{dt} = nFA \frac{d\Gamma_B}{dt} = nFA \frac{d}{dt} \int_0^L b(x,t) dx \quad (\text{A.25})$$

Para obtener una expresión para la respuesta de corriente cronoamperométrica  $i(t)$ , se debe de integrar  $b(x,t)$  con respecto a la coordenada espacial  $x$  y posteriormente diferenciarse con respecto al tiempo.

Con la finalidad de reducir las operaciones algebraicas, es necesario realizar un cambio de las variables de la ecuación A.25 a variables adimensionales. Para estos fines, se define la variable de cobertura adimensional como  $\gamma = \Gamma_B/c_\Sigma L$ , la concentración adimensional de sitios oxidados  $u = b/c_\Sigma$ , la variable adimensional de distancia  $\chi = x/L$  y la variable adimensional de tiempo  $\tau = \kappa \lambda t$ . Tomando en cuenta estos cambios, se obtiene:

$$\frac{d\Gamma_B}{dt} = c_\Sigma \lambda \kappa L \frac{d\gamma}{d\tau} = c_\Sigma \lambda \mu \frac{d\gamma}{d\tau} \quad (\text{A.26})$$

en donde  $\mu = \kappa L$ .

La respuesta de corriente normalizada  $y(\tau)$  está expresada como:

$$y(\tau) = \frac{i}{nFA\mu\lambda c_\Sigma} = \frac{d\gamma}{d\tau} \quad (\text{A.27})$$

A partir de aquí se deben de tomar algunas consideraciones. Cuando  $\tau \leq \mu$ , correspondiente a un tiempo  $t \leq L/\lambda$ , el frente conductor constituido por los sitios oxidados aun no alcanza el exterior de la película, de esta forma el límite superior en la integral A.25 es  $x = \lambda t$ . En términos adimensionales este límite corresponde a  $\chi = \tau/\mu$ . Por lo tanto, para  $\tau \leq \mu$  la expresión para la función de cobertura adimensional de los sitios oxidados  $\gamma$  está dada por:

$$\begin{aligned} \gamma &= F(\theta) \int_0^{\tau/\mu} [1 - \exp(-\tau) \exp(\mu\chi)] d\chi \\ &= F(\theta) \left\{ \frac{\tau}{\mu} - \frac{1}{\mu} [1 - \exp(-\tau)] \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

donde  $F(\theta) = 1/[1+\exp(-\theta)]$ .

Transformando nuevamente en cantidades dimensionales la ecuación A.28, se obtiene:

$$\Gamma_B = c_{\Sigma} F(\theta) \{ \lambda t - \kappa^{-1} [1 - \exp(-\kappa \lambda t)] \} \quad (\text{A.29})$$

Por otro lado, cuando  $\tau > \kappa L = \mu$  correspondiente a  $t > L/\lambda$ , el límite superior de la integral que define la cobertura superficial es  $x = L$  o  $\chi = 1$ . En este caso tenemos:

$$\begin{aligned} \gamma &= F(\theta) \int_0^1 [1 - \exp(-\tau) \exp(\mu \chi)] d\chi \\ &= F(\theta) \left\{ 1 - \frac{\exp(-\tau)}{\mu} [\exp(\mu) - 1] \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

El tiempo crítico  $t_c$  está dado por la cantidad  $L/\lambda$ . Transformando la ecuación A.30 en su forma dimensional, se obtiene:

$$\Gamma_B = \frac{c_{\Sigma}}{1 + \exp(-\theta)} \{ L - \kappa^{-1} \exp(-\kappa \lambda t) [\exp(\kappa L) - 1] \} \quad (\text{A.31})$$

Finalmente la respuesta de corriente es obtenida diferenciando la ecuación A.29 y la ecuación A.31 con respecto al tiempo. Trabajando en términos adimensionales, se puede apreciar que para  $\tau < \mu$  tenemos:

$$y = \frac{dy}{dt} = \frac{1}{\mu} F(\theta) [1 - \exp(-\tau)] \quad (\text{A.32})$$

o

$$i = \frac{nFAc_{\Sigma}\lambda}{1 + \exp(-\theta)} [1 - \exp(-\kappa \lambda t)] \quad (\text{A.33})$$

Recordando que  $\lambda = k_p \exp(\alpha \theta) [1 + \exp(-\theta)]$ , entonces la ecuación A.33 se reduce a:

$$\begin{aligned} i &= nFAc_{\Sigma} k_p \exp(\alpha \theta) [1 - \exp(-\kappa \lambda t)] \\ &= nFAc_{\Sigma} k_p \exp(\alpha \theta) \{ 1 - \exp(-\kappa k_E \exp(\alpha \theta) [1 + \exp(-\theta)] t) \} \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

Si  $\theta$  es grande, entonces la ecuación A.34 se reduce a:

$$i = nFAc_{\Sigma} k_p \exp(\alpha \theta) \{ 1 - \exp(-\kappa k_E \exp(\alpha \theta) t) \} \quad (\text{A.35})$$

La expresión anterior es válida para tiempos menores que el tiempo crítico  $t_c$ . Por otro lado, cuando la zona conductora a alcanzado la parte exterior de la película, correspondiente a  $\tau > \mu$  ó  $t > t_c$ , entonces la corriente normalizada está dada por:

$$y = \frac{dy}{d\tau} = \frac{\exp(-\tau)}{\mu} [\exp(\mu) - 1] \quad (\text{A.36})$$

De esta forma, se obtiene en términos de la corriente actual la siguiente expresión adimensional:

$$i = \frac{nFAC_{\Sigma} \lambda \exp(-\kappa L t)}{1 + \exp(-\theta)} [\exp(\kappa L) - 1]$$

Y en términos de valores dimensionales:

$$i = nFAC_{\Sigma} k_p \exp(\alpha \theta) \exp\{-k_E \exp(\alpha \theta) [1 + \exp(-\theta)] t\} [\exp(k_E L / k_p) - 1] \quad (\text{A.37})$$

Cuando  $\theta \gg 1$ , la ecuación anterior se simplifica a:

$$i = nFAC_{\Sigma} k_p \exp(\alpha \theta) \exp\{-k_E \exp(\alpha \theta) t\} [\exp(k_E L / k_p) - 1] \quad (\text{A.38})$$

La expresión anterior correspondiente a la repuesta cronoamperométrica y es muy complicada de manejar. Para simplificar dicha expresión se recurre a una última consideración, se asume que la velocidad de transferencia de carga entre las zonas conductoras y no conductoras es muy rápida. En este caso, la velocidad de propagación es muy alta ( $k_p \rightarrow \infty$ ). Lo anterior significa que  $k_E \ll k_p$ , por lo que el parámetro  $\kappa \ll 1$  y consecuentemente  $\mu \ll 1$ . También se asume que  $\theta \gg 1$ , por lo tanto  $F(\theta) = 1$ . La corriente total normalizada está dada por el producto de  $y(\tau < \mu)$  y  $y(\tau > \mu)$ . De esta forma, a partir de las ecuaciones A.32 y A.36 se obtiene:

$$y(\tau < \mu) = \frac{1}{\mu} [1 - \exp(-\tau)] \approx \frac{1}{\mu} [1 - (1 - \tau)] = \frac{1}{\mu} \quad (\text{A.39})$$

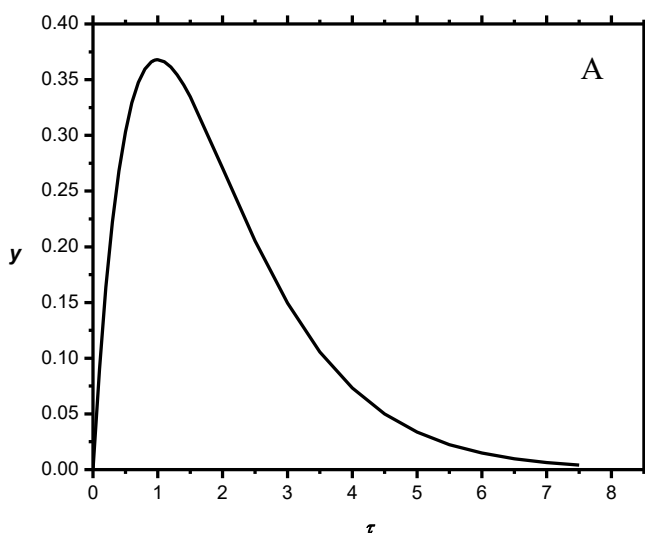
Y cuando  $\tau > \mu$ :

$$y(\tau > \mu) \approx \frac{\exp(-\tau)}{\mu} [\exp(\mu) - 1] \approx \frac{\exp(-\tau)}{\mu} (1 + \mu - 1) = \exp(-\tau) \quad (\text{A.40})$$

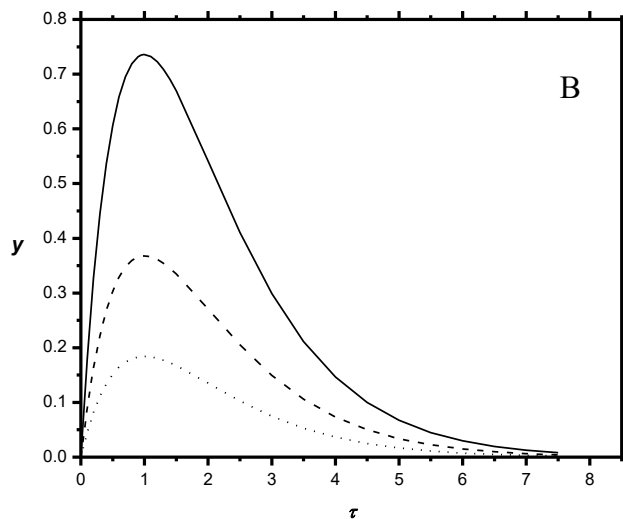
De esta forma, la corriente total normalizada está dada por:

$$y(\mu \ll 1) = y(\tau \leq \mu) y(\tau > \mu) = \frac{\tau}{\mu} \exp(-\tau) \quad (\text{A.41})$$

La expresión anterior es graficada en la figura A-1 y es evidente que se obtiene una respuesta cronoamperométrica muy peculiar. A periodos cortos de tiempo la corriente crece muy rápido, alcanza un máximo, y posteriormente exhibe un gradual decaimiento. El máximo ocurre cuando  $\tau = \mu$  (lo anterior se obtiene derivando la ecuación A.41 con respecto a  $\tau$ ). En esta situación la etapa determinante corresponde a la reacción de transferencia de carga en la interfase electrodo/película en  $x = 0$ . El rápido incremento en la corriente a tiempos cortos se debe al hecho de que el área de la región cuasi-metálica (la zona conductora) se incrementa. Una vez que el frente conductor alcanza la frontera exterior de la película, el área finaliza su crecimiento. Ya que la cantidad de sitios reducidos es limitada en el interior de la película, la corriente decae después del pico máximo de corriente.







**Figura A1-1.** A). Gráfica de corriente normalizada  $y$  vs. tiempo  $\tau$ . La curva fue obtenida a partir de la ecuación A.41, utilizando  $\mu = 1$ . B) Gráfica de  $y$  vs.  $\tau$  para varios valores de  $\mu$ , línea sólida: 0.1, línea discontinua: 1, y línea punteada: 2.

El tiempo crítico  $t_c$  corresponde al tiempo para alcanzar la corriente máxima y el cual está expresado por  $t_c = L/\lambda$ . De esta forma, este tiempo crítico debe de cambiar con el valor de potencial de activación impuesto debido a su dependencia con  $\lambda$ . También debe de variar de forma lineal con el espesor de la película  $L$ . Para  $\theta \gg 1$ ,  $t_c = L/k_p \cdot \exp(-\alpha\theta)$ ; aplicando logaritmo natural en ambos lados de la expresión se tiene:

$$\ln t_c = \ln\left(\frac{L}{k_p}\right) - \alpha\theta = \ln\left(\frac{L}{k_p}\right) - \frac{\alpha n F}{RT}(E - E^0) \quad (\text{A.42})$$

Por lo tanto, una gráfica de  $\ln t_c$  vs.  $E$  es lineal; la pendiente es igual a  $\alpha n$  y el intercepto es igual a la relación entre el espesor de la película  $L$  y la constante de propagación  $k_p$ . Cabe mencionar que la variación del logaritmo natural del tiempo crítico con respecto al potencial impuesto corresponde a una relación útil para tener acceso a parámetros tales como el espesor y la constante cinética de propagación.

### 3. Experimento voltamperométrico.

El modelo de propagación también ha sido extendido para obtener la respuesta de corriente de los CP's bajo condiciones de velocidad de barrido de potencial. Para este caso, el parámetro  $\theta$  está definido de la siguiente forma:

$$\theta = \frac{nF}{RT} (E_i - E^0) + \frac{nF v t}{RT} \quad (\text{A.42})$$

donde  $n$ ,  $F$ ,  $R$ ,  $T$ ,  $t$  y  $E^0$  tienen el mismo significado;  $E_i$  corresponde al valor de potencial de partida y  $v$  es la velocidad de barrido de potencial. La reacción de transferencia de carga está regida por la ecuación de Nernst:

$$\frac{b_0}{a_0} = \exp(\theta)$$
$$\frac{b_0}{c_\Sigma - b_0} = \exp(\theta)$$

De nuevo, la ecuación de continuidad tiene la forma:

$$\frac{\partial b}{\partial t} + k_p \exp(\alpha\theta) \frac{\partial b}{\partial x} = 0 \quad (\text{A.43})$$

la cual es análoga a aquella descrita en la sección anterior para obtener la siguiente expresión de perfil de concentración de los sitios oxidados:

$$b(x, t) = \frac{c_\Sigma}{1 + \Psi[\exp(\alpha\theta) - (\alpha x / L \zeta)]^{-1/\alpha}} \quad (\text{A.44})$$

donde la función  $\Psi(\mu)$  está definida como:

$$\Psi(\mu) = \mu \quad \text{para } \mu \geq 0$$
$$\Psi(\mu) = 0 \quad \text{para } \mu < 0$$

Asimismo el parámetro cinético  $\zeta$  está definido como:

$$\zeta = \frac{k_p RT}{nF v L} \quad (\text{A.45})$$

que está directamente relacionado con la constante de propagación  $k_p$ . De nuevo, la corriente total está definida como:

$$i = nFA \frac{\partial}{\partial t} \int_0^L b(x, t) dx \quad (\text{A.46})$$

Sustituyendo la ecuación A.44 en la ecuación A.46, integrando con respecto a la variable  $x$ , y diferenciando con respecto a  $t$ , se obtiene:

$$i = \frac{n^2 F^2 A c_{\infty} L \nu}{RT} \zeta \exp(-\alpha \theta) \left\{ \frac{1}{1 + \nu \left[ \exp(\alpha \theta) - \left( \frac{\alpha}{\zeta} \right)^{1/\alpha} \right]} - \frac{1}{1 + \exp(\alpha \theta)} \right\} \quad (\text{A.47})$$

La figura A-2 muestra una gráfica de la corriente adimensional  $y = iRT/n^2 F^2 A c_{\infty} L \nu$  como función del potencial adimensional:

$$\alpha \theta = \frac{\alpha n F}{RT} [E(t) - E^0]$$

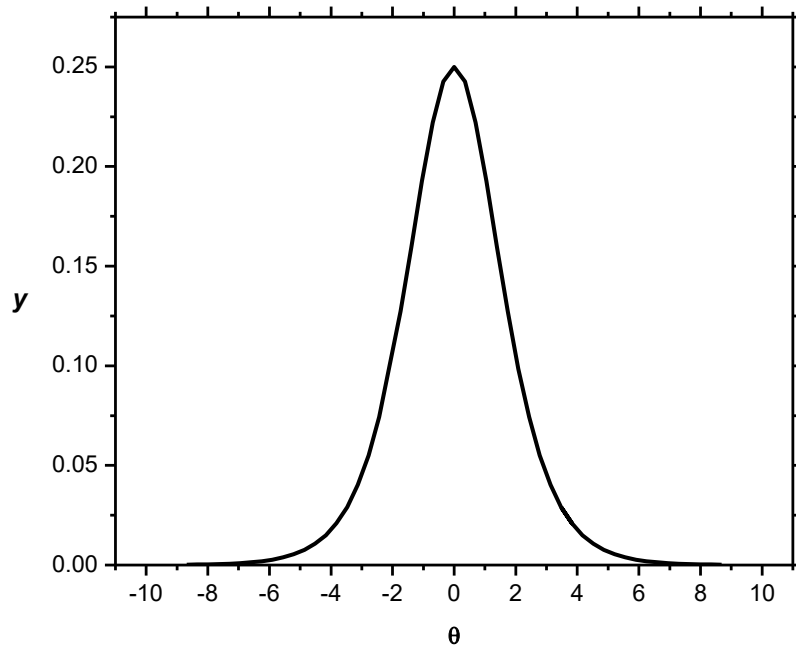
para distintos valores de  $\zeta$  y  $\alpha$ . Se destaca el hecho de que el pico voltamperométrico depende grandemente del valor numérico que adquiera el parámetro  $\zeta$ . Para  $\zeta > 1$  correspondiente a:

$$k_p > \frac{nFL}{RT} \nu$$

el voltamperograma exhibe la forma de campana característica para sustratos adsorbidos, y la corriente pico se encuentra ubicada en  $\theta = 0$  o  $E = E^0$ . Bajo estas condiciones la respuesta de corriente se reduce a:

$$i = \frac{n^2 F^2 A c_{\infty} L \nu}{RT} \left[ \frac{1}{4 \cosh^2(\theta/2)} \right] \quad (\text{A.48})$$

La ecuación anterior describe la respuesta característica de un voltamperograma para un CP que exhibe una tasa rápida de intercambio de carga. Asimismo la ecuación A.48 predice que cuando  $\theta = 0$  la corriente pico tiene la forma  $i_p = (n^2 F^2 A c_{\infty} L / 4RT) \nu$  la cual describe una dependencia lineal con el barrido de potencial. De esta forma un experimento donde se obtienen voltamperogramas a distintas velocidades de barrido de potencial, se puede obtener una gráfica de  $i_p$  vs  $\nu$  y de la pendiente se puede tener información acerca del espesor de la película y de la concentración de sitios activos de la misma.



**Figura A1-2.** Gráfica de corriente normalizada  $y$  vs. Potencial adimensional  $\theta$ . La curva fue obtenida a partir de la ecuación A.48.

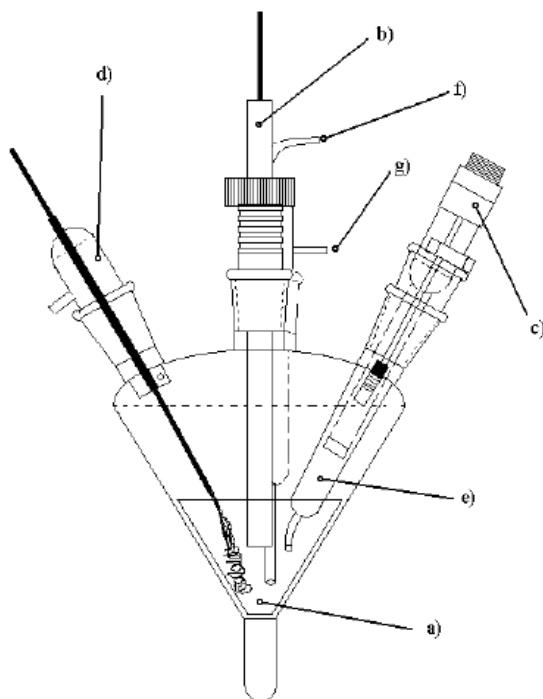
Referencias:

- 1- K. Aoki, Y. Tezuka, K. Shinozaki and H. Sato, *Denki Kagaku*, (1989), *On propagation mechanism of the electrochemically doped conductive layer in polypyrrole films by means of the analysis of linear sweep anodic voltammograms* **57**, 397-403.
- 2- K. Aoki, Y. Tezuka *J. (1989) Chronoamperometric response to potentiostatic doping at polypyrrole-coated microdisk electrode. J. Electroanal. Chem.* 269. 55-66.

## *Apéndice 2: Técnicas electroquímicas aplicadas en el proyecto de investigación.*

### 1.-Configuración de la celda electroquímica.

El estudio de los procesos electroquímicos se lleva a cabo en una celda cuyo arreglo permite albergar tres electrodos y está adaptada para trabajar en una atmósfera inerte (figura A2.1). La geometría cónica de la celda permite ocupar volúmenes pequeños de disolución, así como una reducción considerable de la resistividad del medio, al establecer una distancia pequeña entre los electrodos. El arreglo de tres electrodos consiste en un electrodo de trabajo, en el cual se lleva a cabo la reacción electroquímica de interés, un electrodo auxiliar que permite el cierre del circuito eléctrico, y el electrodo de referencia de potencial invariante, separado de la solución por un puente salino. Adicionalmente se tiene un dispositivo de vidrio para desgasificar la solución de trabajo y mantener la atmósfera inerte a lo largo de los experimentos.



**Figura A2.1.-** Ilustración de una celda electroquímica para procesos de voltamperometría y cronoamperometría; a) solución de trabajo; b) electrodo de trabajo; c) electrodo de referencia; d) electrodo auxiliar; e) puente salino; f) entrada y g) salida de nitrógeno.

## 2.- Técnicas Electroquímicas Aplicadas

Las técnicas usadas entran en el concepto denominado métodos de paso de potencial, en el cual un potencial de electrodo es aplicado a una solución. Tal potencial aplicado puede ser constante o puede variar con el tiempo, de manera tal que puede medirse la corriente en función del tiempo o del mismo potencial. Estas técnicas son conocidas como *paso de potencial* o *potencial constante* para el primer mecanismo y *variación de potencial* para el segundo. El funcionamiento comienza cuando un pulso de potencial impuesto hace que el electrodo pueda reducir u oxidar una especie instantáneamente, obteniendo con ello una respuesta de corriente. La reducción u oxidación inicial ha creado un gradiente de concentración que produce un flujo continuo de la especie hacia la superficie del electrodo, haciendo

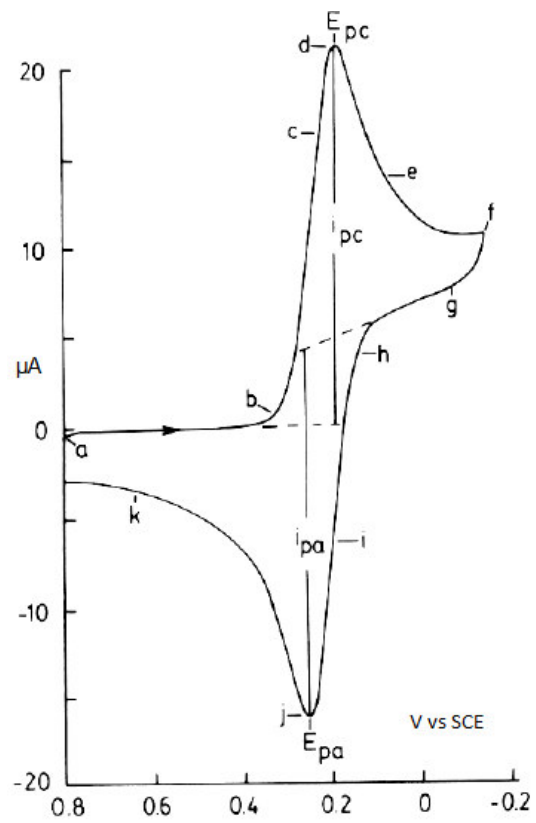
que sea proporcional al gradiente de concentración en la superficie del electrodo. Así la caída de concentración en la superficie disminuye con el tiempo, debido a la corriente. Dentro de estas técnicas se puede señalar la voltamperometría cíclica que pertenece a la técnica denominada potencial de pulso; y la cronoamperometría que pertenece a variación de potencial.

### 2.1-- Voltamperometría Cíclica. (CV)

La voltametría cíclica es una herramienta importante para la caracterización de cualquier especie redox. Esta muestra los potenciales a los cuales los procesos de oxidación y reducción ocurren, el grado de reversibilidad electroquímica del proceso redox, así como la ocurrencia de reacciones acopladas dentro del proceso global.

Esta técnica transitoria consiste en la aplicación de una señal de barrido de potencial triangular sobre un electrodo de trabajo estático (esto es, sumergido en una solución libre de agitación). La forma de la señal triangular (figura A2.2), o función de entrada, está determinada por dos rampas cuya pendiente se denomina velocidad de barrido ( $v = dE/dt$ ). Dependiendo del fenómeno electroquímico que se desee observar, es posible la aplicación de una o múltiples rampas de potencial-tiempo. Como respuesta a esta perturbación, se obtiene una señal de salida denominada “voltamperograma” (figura A2.3) donde la corriente es dependiente del potencial aplicado. La respuesta voltamperométrica resultante muestra señales de salida en forma de picos, que son asociados a procesos redox de una sustancia electroactiva en particular. El voltamperograma es un plano de corriente (eje y) vs potencial (eje x). Debido a que el potencial varía linealmente con el tiempo, también puede ser denominado a veces en función de tiempo; de igual manera se puede observar la información más relevante: pico de potencial anódico ( $E_{pa}$ ), pico de potencial catódico ( $E_{pc}$ ), pico de corriente anódica ( $I_{pa}$ ) y pico de corriente catódica ( $I_{pc}$ ), como se muestra en la figura A2.3.

**Figura A2.2.-** Evolución de un potencial en una voltamperometría.



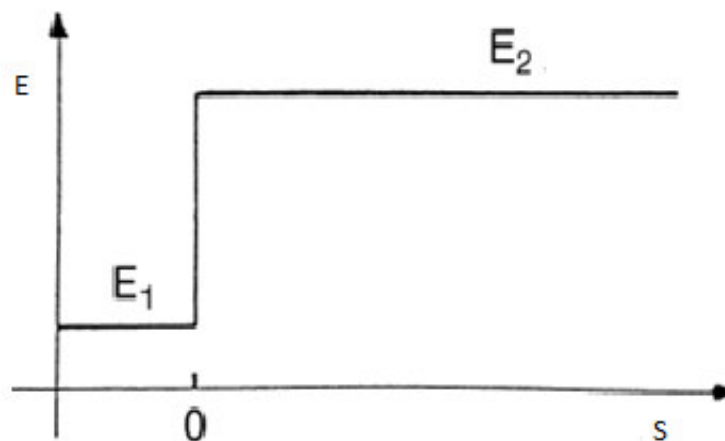
**Figura A2.3.-** Representación de voltamperograma cíclico.



## 2.2 - Cronoamperometría.

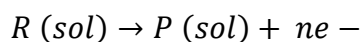
La cronoamperometría consiste en la aplicación de un potencial constante durante un cierto intervalo de tiempo, dando como resultado el registro de corriente en ese lapso. Esta técnica cronoamperométrica se conoce como pulso sencillo y la variación de la corriente en función del tiempo contiene información sobre la difusión de las especies que se forman sobre el electrodo de trabajo como resultado del estímulo proporcionado por el voltaje. De igual manera se puede realizar un segundo pulso para que en el primero se generen las especies interesadas a estudiar y en el segundo se examinen, donde el paso último se realiza a un potencial diferente y es usado para efectos reversibles de un paso inicial.

Para llevar a cabo un experimento cronoamperométrico (mostrado en la figura A2.4), se requiere introducir el electrodo de trabajo en la disolución de trabajo (la solución debe de estar en reposo, ó lo más quieta posible), imponiendo un potencial inicial  $E_1$ , el cual da origen al establecimiento del potencial de doble capa formada entre el electrodo y la disolución. Después se produce el salto de potencial donde la doble capa tiene que ajustarse al nuevo potencial  $E_2$ , de manera que al registrarse la variación de la densidad de corriente con el tiempo, se obtiene un valor muy grande de corriente inicial. A continuación, conforme se oxida la especie de interés a nivel de electrodo, la concentración de dicha especie disminuye gradualmente en la vecindad de la disolución, dando como consecuencia el establecimiento de un gradiente de concentración interfacial. El motivo anterior origina que vaya disminuyendo la corriente en función con el inverso de la raíz del tiempo (procesos controlados por difusión):



**Figura A2.4.-** Representación de pulsos de cronoamperometría

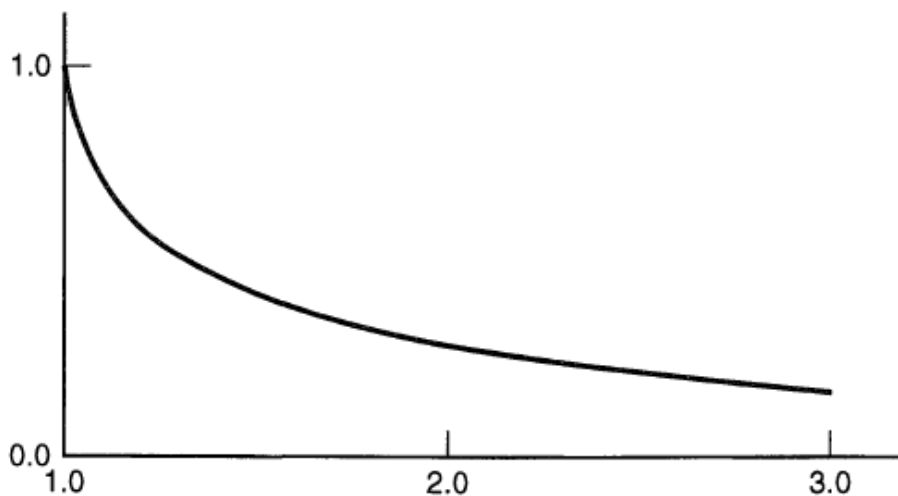
Esta variación de corriente está expresada por la ecuación de Cottrell, en la cual se considera un electrodo plano de superficie (A) inicialmente en reposo, en contacto con una solución, conteniendo exceso de electrolito y algunas pequeñas cantidades de especies electroactivas R con el resto de la concentración  $c^{b/r}$ . En el instante  $t=0$ , el potencial del electrodo cambia repentinamente a un valor en el cual la reacción:



ocurre y la concentración de R en la superficie del electrodo es traída esencialmente a cero. En la ecuación (n) es el número de electrones transferidos y puede tomar el signo positivo para una oxidación y negativo para una reducción. Si el transporte de R al electrodo es únicamente controlado por difusión; se aplica la ya denominada ecuación de Cottrell:

$$i = nFAc^{b/R} \sqrt{D_R/\pi t}$$

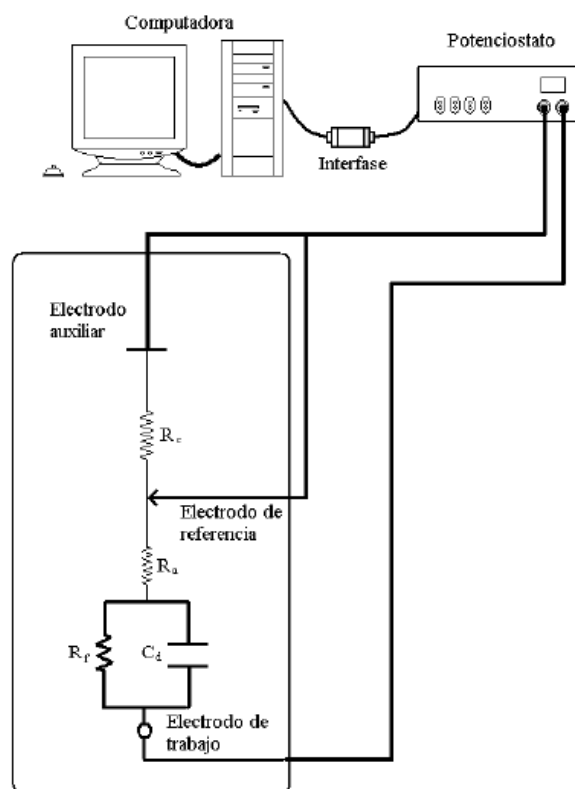
Donde aparte de los parámetros anteriormente mencionados,  $F$  es la constante de Faraday,  $D_R$  es el coeficiente de difusión de especies. Esta ecuación predice un decaimiento de la corriente desde un valor inicial infinito proporcional a  $1/\sqrt{t}$  como se muestra en la figura A2.5.



**Figura A2.5.-** Representación de un cronoamperograma.

Así la cronoamperometría es utilizada generalmente para medir coeficientes de difusión de las especies electroactivas en la superficie del área del electrodo de trabajo; estudiándose de igual forma mecanismos de procesos electroquímicos y parámetros cinéticos.

Para el desarrollo de las técnicas anteriormente señaladas se utiliza un potenciostato, el cual controla el potencial impuesto a nivel de electrodo manteniendo el diferencia de potencial entre electrodos utilizados; todo esto de acuerdo con un programa definido por una computadora. Tal como se muestra en la figura A2.6.



**Figura A2.6.-** Dispositivo utilizado en la aplicación de diversas técnicas electroquímicas.

#### Referencias.

1. Kissinger, P. Heineman W. (1983). *Cyclic Voltammetry*. J.Chem. Educ. 60 (9).
2. Wang, J. (2000). *Analytical Electrochemistry*. Wiley. USA.