

PLA DE RECERCA / PLAN DE INVESTIGACIÓN

Candidat o candidata a doctor / Doctorando o doctoranda ANDREA DEL PILAR SANDOVAL ROJAS	
DNI, Passaport, NIE / DNI, Pasaporte, NIE NIE Y0640753-X Pasaporte CC1022325244	Correu electrònic / Correo electrónico andrea.sandoval@ua.es , asandovalro@unal.edu.co
Programa de doctorat / Programa de doctorado DOCTORADO EN ELECTROQUÍMICA, CIENCIA Y TECNOLOGÍA	
Línea de recerca / Línea de investigación ELECTROCATÁLISIS FUNDAMENTAL Y APLICADA	

MEMÒRIA DEL PLA DE RECERCA MEMORIA DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

1. Antecedents i estat actual del tema / Antecedentes y estado actual del tema

Aunque la historia de los polímeros conductores (PCs) comenzó hace muchos años, alrededor del año 1860 cuando se descubrieron los primeros polímeros con conductividad eléctrica y comportamiento electrocrómico, el gran hito que lanza a los PC como un nuevo campo de investigación se produjo alrededor del año 1970. Entonces, los grupos de Shirakawa y Heeger/McDiarmid descubren que el poliacetileno desarrolla altas conductividades al ser expuesto a vapores de yodo. Este hecho les merece a los tres científicos Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid y Hideki Shirakawa el Premio Nobel de Química en el año 2000 "por el descubrimiento y desarrollo de polímeros electrónicamente conductores". Desde aquí se desarrolla un interés creciente por el estudio de los PCs. La electroquímica juega un papel fundamental en la preparación y caracterización de estos nuevos materiales. [1,5,10]

Las razones principales para la intensa investigación de los PCs son dos. En primer lugar, estudios fundamentales sobre las propiedades de estos materiales, particularmente los mecanismos de transferencia y transporte de carga durante los procesos de óxido-reducción. En segundo lugar, su amplio rango de aplicaciones como almacenamiento de energía, electrocatálisis, electroquímica orgánica, bioelectroquímica, fotoelectroquímica, electroanálisis, sensores, dispositivos electrocrómicos y electrónicos, protección frente a la corrosión, etc. [1,5]

Se han realizado grandes esfuerzos para sintetizar y caracterizar nuevos PCs modificando la composición química de los monómeros para obtener mayor estabilidad y alta conductividad. Entre todos ellos, los polímeros llamados polianilina (PANI), politiofeno (PT) y polipirrol (PPy) presentan los mejores comportamientos, superando en la mayoría de los casos a sus derivados, aunque otros polímeros como el polycarbazol, poli(p-fenileno), poli(p-fenilenvinileno) y polifluoreno han resultado útiles para dispositivos orgánicos electroluminiscentes. Un caso particularmente importante es el del poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), que es uno de los PCs más estables, térmica y electroquímicamente, con una alta conductividad eléctrica, y se usa en muchas aplicaciones, como dispositivos emisores de luz, fotodiodos, dispositivos electrocrómicos e incluso como material biocompatible, lo cual lo convierte en un material prometedor para futuras aplicaciones. [5]

A finales de 1980 se estableció el mecanismo básico de transporte electrónico a lo largo de las cadenas poliméricas, que da lugar a la clasificación de los PCs. En los polímeros que tienen sitios o grupos funcionales unidos a la cadena por enlaces covalentes o electrostáticos, susceptibles de ser oxidados o reducidos, el transporte ocurre a través de una reacción de intercambio electrónico (hopping) entre sitios

redox vecinos. A estos polímeros se les conoce como polímeros tipo redox entre los que se encuentran el politetrafulvaleno (PTTF), poliestirensulfonato (PSS), entre otros. Los polímeros en los que el movimiento de electrones deslocalizados se realiza a través de sistemas conjugados se denominan polímeros electrónicamente conductores o también intrínsecamente conductores (ICP), como la polianilina o el polipirrol. Por otra parte, se encontró que la conducción se presenta también entre las cadenas de los PCs y se introdujeron varios mecanismos de conducción, como el mecanismo de salto electrónico de rango variable y el tunelamiento inducido por fluctuación. [10,27]

Para desarrollar estas teorías se usa el modelo de bandas. De acuerdo con este modelo, después de la oxidación, los PCs exhiben estados localizados cargados positivamente (es decir, huecos) dentro de la banda de energía. Se dice que están localizados porque sólo se extienden a unas pocas unidades monoméricas. Estas especies eléctricas causan una perturbación estructural alrededor de sí mismas que dificulta el movimiento de la carga. Esta combinación de hueco y modificación estructural se denomina un "polarón", debido a que el hueco ha polarizado su ambiente. Estos polarones son los responsables de la conducción de corriente eléctrica a temperatura ambiente y también causan la absorción de luz visible (electrocromismo). Si se produce una segunda oxidación sobre el mismo polarón, se obtiene un dicatión asociado a una polarización local al que se denomina "bipolarón". Se debe tener en cuenta que el proceso de transporte de carga se ve fuertemente influenciado por otros procesos como dimerización, entrecruzamiento, formación de pares iónicos, cambios en la morfología, relajaciones, etc. [10] El modelo de bandas para PCs es uno de los modelos teóricos más útiles para la aplicación práctica de los PCs debido a la fuerte correlación entre los resultados teóricos y los espectros ópticos de los PCs. También se ha estudiado intensamente la nucleación y crecimiento durante la electrosíntesis de los PCs [11] [28-30]. Sin embargo los modelos teóricos tienen varias limitaciones como por ejemplo la dificultad para explicar el comportamiento electroquímico observado en las poliaminas aromáticas. Usualmente se distingue la presencia de dos picos redox en voltamperometría cíclica, correspondientes a los estados polarónicos y bipolarónicos respectivamente, siguiendo el modelo de bandas, pero en ocasiones la misma poliamina aromática, preparada en idénticas condiciones, no presenta los dos picos sino un solo pico ancho. Este comportamiento se atribuye al aumento de desorden en las cadenas poliméricas, que generan sitios no equivalentes al interior de los PCs. [27]

Muchas de las aparentes contradicciones entre los distintos resultados surgen del hecho de no contar con un método reproducible de síntesis de películas. Esto tiene que ver necesariamente con la síntesis de películas altamente ordenadas, ya que en la mayoría de publicaciones se usan sustratos de estructura superficial variable, no se tiene cuidado con la purificación del monómero antes de realizar la síntesis, las densidades de corriente utilizadas para la síntesis no son las mismas, etc. El grado de cristalinidad del polímero es una propiedad que afecta una gran variedad de propiedades de los PCs, como son la función de trabajo, la conductividad, la reversibilidad electroquímica, el cambio de volumen durante su proceso de óxido-reducción. Son precisamente estas propiedades las que determinan finalmente si el polímero conductor puede ser utilizado en aplicaciones tecnológicas.

Un ejemplo claro de la relación entre la conductividad y la estructura molecular del polímero es el trabajo desarrollado por Peng et al. [31], quienes sintetizaron electroquímicamente haces de "nanocintas" de polianilina de dimensiones controladas mediante el crecimiento in situ en plantillas de SiO₂ con canales de tamaño nanométrico al final de los cuales se encontraban contactos de platino. Como resultado encontraron que al disminuir la anchura de los canales en la plantilla, la conductividad del polímero aumentaba debido a un mejor alineamiento de las cadenas poliméricas junto a la disminución del crecimiento entrecruzado. Esto indica que es posible controlar las propiedades eléctricas si se preparan polímeros que sean ordenados a nivel molecular, debido a que hay menos defectos que interrumpan la conjugación. [9] Para abordar esta problemática se tendrán en cuenta dos factores: el efecto de la estructura superficial del electrodo y el efecto de los líquidos iónicos en la síntesis de los PCs. Además se examinarán también las propiedades catalíticas de los PCs frente a reacciones de interés tecnológico como la oxido-reducción de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (DMCT).

Efecto de la estructura superficial del electrodo en las propiedades morfológicas y electrónicas de los PCs

Aunque se ha reconocido que la superficie del sustrato juega un papel crucial en las características finales de las películas delgadas de los PCs, se han hecho muy pocos estudios sobre la influencia del estado energético y/o estructura cristalina de la superficie del electrodo en la cinética de crecimiento y modo de empaquetamiento de los PCs. [12,13,32-34]

El efecto de la estructura de la superficie del electrodo sobre las propiedades de películas delgadas de PCs sintetizados electroquímicamente es bastante complejo. En primer lugar, durante la síntesis, las especies en la superficie del electrodo no están en equilibrio con las que están en la solución adyacente. Por otro lado, la energía de la superficie, el mojado, los grupos funcionales y especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo cambian con el tiempo y son función del potencial aplicado.

Se ha demostrado que, para una gran número de moléculas orgánicas, el estado energético de la superficie afecta la estructura del adsorbato sobre la superficie, la energía de adsorción, los grados de recubrimiento, etc. [35-37] Estos hechos sugieren que la forma de crecimiento y organización del polímero sobre la superficie durante los primeros estadios de crecimiento debe ser afectado por la estructura de la superficie del electrodo. Lang y Clavilier [33] reportaron que la estructura cristalina de la superficie de los electrodos de platino tiene una influencia significativa en la velocidad de crecimiento del poli(3-metil-tiofeno). A bajos potenciales de síntesis, las caras (111) de un electrodo cristalino son más reactivas que las demás. [33]

Suárez et al. [12] encontraron resultados experimentales que demostraron la influencia de la estructura cristalina de la superficie de los electrodos de platino en la cinética de crecimiento y propiedades electroquímicas de polipirrol en medio acuoso. La estructura de la superficie del electrodo de platino determina la adhesión, el grado de recubrimiento, morfología, así como las propiedades de transferencia de carga, cinética de óxido-reducción, etc., de las películas sintetizadas por métodos electroquímicos. Particularmente se demostró que las superficies Pt(110) y Pt(111) son más adecuadas para obtener películas de polipirrol con mayor conductividad y capacidad de almacenamiento de carga que las que se obtienen sobre la superficie Pt(100). [12]

En una segunda publicación, estos mismos autores encontraron que las propiedades electroquímicas, la cinética de transporte iónico y la morfología de películas delgadas de politiofeno dependen del tipo de superficie de platino que se utiliza para la electrosíntesis. [13] La transición entre los distintos estados (polarones y bipolarones) nunca había sido observada claramente para este polímero, ya que los voltamperogramas presentaban usualmente señales muy amplias de oxidación y reducción, donde apenas se alcanzaban a distinguir, en algunos casos, hombros adyacentes a las señales principales. Al utilizar electrodos monocristalinos en la síntesis de politiofeno se encontró que estas películas presentan una transición redox bien definida a bajos potenciales, no observada anteriormente, asociada posiblemente a la reacción de oxidación de la forma reducida del polímero al estado caracterizado por polarones. Por otro lado, este fue el primer trabajo donde se logró observar dos procesos consecutivos bien definidos de oxidación y reducción, caracterizados por cinéticas de nucleación, durante el proceso de intercambio iónico en PCs. [13]

En un tercer estudio sobre el crecimiento durante las primeras etapas de la electrosíntesis de polianilina sobre un electrodo monocristalino de Pt(111) se encontró nuevamente dos picos redox altamente reversibles en películas ultrafinas, relacionados con las dos transiciones redox de los oligómeros desde leucoemeraldina a emeraldina y de emeraldina a pernigranilina. El aumento de reversibilidad de estas transiciones respecto a las películas gruesas de PANI indican que la superficie de Pt(111) sirve de plantilla para el crecimiento del polímero, lo que permite mejorar el orden de las cadenas y de esta forma aumentar la conducción. [14]

Jeon et. al. [38] sintetizaron químicamente polipirrol usando como plantilla cristales de la sal de potasio del ácido 4-sulfobenzoico (KSBA) y encontraron que el polipirrol se producía en microláminas hexagonales que imitaban en su superficie la forma de un cristal de KSBA. Estos microcristales hexagonales exhiben un comportamiento eléctrico mejorado y una estructura de bipolarón que le confieren un orden cuasicristalino y conducción metálica.

Como se puede observar, si se quiere comparar la teoría y los resultados experimentales y predecir cuantitativamente la movilidad de los portadores de carga en el interior de películas de PCs es necesario obtener datos sobre películas reproducibles, compuestas por cadenas de polímeros más largas y ordenadas para las cuales es más sencillo hacer una simulación. Allí es donde el uso de los electrodos monocristalinos junto con técnicas de caracterización in situ como estudios UV-vis, IR y EIS cobran una gran importancia. De esta forma, no sólo se pueden mejorar las propiedades conductoras sino que también se abre la posibilidad de entender con mayor profundidad los mecanismos de transporte de carga que permitan diseñar dispositivos electrónicos de mayor velocidad de respuesta, con menos disipación de energía eléctrica y más ligeros. [1]

Los líquidos iónicos (LIs) se pueden definir como sales compuestas por cationes orgánicos y aniones orgánicos o inorgánicos, que están en estado líquido a temperaturas inferiores a 100 °C. Los líquidos iónicos se diferencian de las sales fundidas en que, en estas últimas, las interacciones entre iones son únicamente del tipo coulombico mientras que en los LIs pueden presentarse todo tipo de interacciones como puentes de hidrógeno, hidrofóbicas, dipolares, etc. Los cationes más comunes que componen los LIs son alquilpiridinio, alquilimidazolio, alquilfosfonio y alquilamonio, que se combinan con aniones tales como BF_4^- , PF_6^- , CH_3COO^- , CF_3SO_3^- , NO_3^- , Cl^- , $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, etc. [39]

Los LIs son poco volátiles, no inflamables, tienen conductividades relativamente altas, ventanas de potencial bastante amplias (aproximadamente entre -2.5 y +2.5 V versus Ag/Ag+) y alta estabilidad térmica. La amplia ventana de potencial de los LIs permite el estudio de procesos electroquímicos que no pueden ser estudiados en disolventes acuosos u orgánicos. Sin embargo, esta ventana se ve afectada por las impurezas presentes en el líquido iónico y éste es un problema cuando se estudian las propiedades de la interfase LI/electrodo es que los LIs generalmente presentan impurezas difíciles de eliminar y que afectan las propiedades de esta interfase. [41] Finalmente, la conductividad intrínseca de los LIs permite realizar experimentos electroquímicos sin la necesidad de adicionar un "electrolito soporte" [39] y por lo que el líquido iónico es a la vez disolvente y electrolito.

Las propiedades electroquímicas de los LIs pueden afectar las reacciones electroquímicas de muchas maneras, tales como: (i) cambio del rango de potencial en el que tiene lugar la reacción, (ii) cambio en el mecanismo de reacción, debido a la amplia gama de interacciones analito-LI, (iii) cambio de la estructura de la doble capa eléctrica en la interfase LI/electrodo y (iv) la cinética de transferencia de carga con la naturaleza del líquido iónico. Además es posible realizar reacciones electroquímicas en un rango amplio de temperaturas debido a su gran estabilidad térmica. [20,23,40-42]

Actualmente hay pocos estudios sobre la relación entre las propiedades de la interfase LI/electrodo y la cinética y mecanismo de reacción de los procesos que se llevan a cabo en dicha interfase. Comparado con los electrolitos en medios acuosos u orgánicos y sales fundidas, los iones en los LIs son de mayor tamaño y tienen características estructurales que les confieren mayor complejidad como la posibilidad de tener una amplia gama de interacciones (puentes de hidrógeno, bases o ácidos de Lewis, estructuras quirales, etc.). Teniendo en cuenta las anteriores características es claro que las teorías clásicas de la doble capa eléctrica, desarrolladas para concentraciones bajas de electrolitos en un medio dieléctrico homogéneo, no son aplicables a la interfase LI/ electrodo. [20,23,40-42]

Mao et al [43] reportaron que el catión imidazolio se adsorbe selectivamente sobre la superficie Au(100) y no lo hace significativamente sobre la superficie Au(111), lo que demostró por primera vez que el estado energético de la superficie del electrodo afecta significativamente la estructura de la interfase LI/electrodo. Este grupo también observó que la superficie Au(111) se reestructura significativamente como resultado de las interacciones con el catión imidazolio. [44] Baldelli [45,46] estudió la interfase Pt/[Bmim]BF₄ usando las técnicas de Espectroscopía de Generación de Suma de Frecuencias (SFG) y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). El autor concluyó que los iones se organizan formando una capa tipo Helmholtz en la interfase, donde la caída de potencial ocurre en un rango de distancia entre 0.3 y 0.5 nm de la superficie del electrodo al interior del LI. La estructura de la interfase depende del potencial aplicado al electrodo, ya que a potenciales más positivos que el potencial de carga cero (PZC) los aniones son adsorbidos sobre la superficie y los cationes de imidazolio se disponen en forma perpendicular a la superficie del electrodo y a potenciales más negativos que el PZC los cationes se adsorben en forma paralela a la superficie del electrodo y los aniones son repelidos de la superficie.

Las curvas de capacidad diferencial en función del potencial son muy distintas a las obtenidas en electrolitos disueltos en disolventes moleculares. El hecho que los iones no estén solvatados con moléculas de disolvente hace que la longitud característica de Debye sea tan sólo de unos pocos angstroms y que las capacitancias medidas sean cercanas a las capacitancias cuánticas reales. [41] Estudios de las propiedades de la superficie Au(100) en contacto con LIs mediante el uso de microscopia de efecto túnel y medidas de capacidad diferencial mostraron que las curvas de capacidad diferencial en la interfase LI/Au(100) tienen una forma de campana [42,43], comportamiento totalmente opuesto al observado para electrolitos en disolventes moleculares, donde la forma de esta curva es en U.

Síntesis de PCs en LIs

Debido a las interesantes propiedades descritas de los líquidos iónicos, su uso se ha extendido también a la

síntesis, principalmente química, de los PCs obteniéndose importantes resultados. Pringle et al [16] estudiaron la electropolimerización de pirrol en tres LIs diferentes: hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio; bis(trifluorometansulfonil) imida de 1-etil-3-metilimidazolio y bis (trifluorometansulfonil) imida de N,N-butilmetilpirrolidinio. Las películas delgadas de polipirrol obtenidas en estas condiciones fueron más electroactivas y presentaron una superficie mucho más plana que las películas obtenidas en disolventes moleculares. Zein El Abedin et al [47] lograron electropolimerizar benceno para formar poli(para-fenileno) usando tanto tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio como bis(trifluorometilsulfonil) imida de 1-butil-1-metilpirrolidinio, libres de oxígeno y humedad. Estos resultados son muy importantes ya que esta reacción tan solo se había podido llevar a cabo en medios muy agresivos como en ácido sulfúrico anhidro o SO_2 líquido, medios que claramente contrastan con los LIs, que no son corrosivos.

Si bien el número de estudios sobre la síntesis de PCs en LIs continua aumentando aún hay muchos interrogantes fundamentales sobre la influencia de los LIs en los procesos redox y la estructura de los PCs. El incremento de las velocidades de polimerización en Lis, en comparación con electrolitos en disolventes moleculares, se ha atribuido al hecho de que en medios más viscosos, como los de los LIs, el transporte de materia es lento, lo que hace que los oligómeros se acumulen más fácilmente en la interface y favorezca el crecimiento del polímero. [48] Se ha sugerido que la electropolimerización de EDOT en LIs se produce a través de un mecanismo de nucleación instantánea, en oposición a la cinética observada en electrolitos disueltos en disolventes moleculares, donde la cinética de nucleación es progresiva. [49] Finalmente, se ha reportado que el PPy sintetizado en LIs es más selectivo para la detección de dopamina, lo que es muy interesante en el diseño de sensores electroquímicos. [50]

Es muy probable que la estructura interfacial de los LIs puede afectar tanto la cinética del proceso de síntesis como la estructura de los PCs electrosintetizados, debido a que los líquidos iónicos, a diferencia de los otros disolventes moleculares, poseen un orden interno que se intensifica en la interfase electrodo/LI. Este comportamiento ha sido observado mediante AFM por Hayes et al. quienes encontraron la formación de una estructura interfacial donde los iones forman una red de dominios polares y no polares debido a la agrupación electrostática de grupos moleculares. [23] Además, el hecho de poder trabajar en ausencia de agua y la alta estabilidad de los LIs permite, en principio, obtener cadenas de polímeros mucho más largas y evitar su sobreoxidación, así como reacciones químicas acopladas al proceso de electropolimerización. Los estudios publicados muestran que la mayoría de síntesis de PEDOT se realiza con líquidos iónicos que contienen cationes tipo imidazolio, por lo cual es importante en el desarrollo de este proyecto el uso de líquidos iónicos de esta composición con el objeto de tener un punto de comparación de referencia.[21,39]

Los LIs no son solamente útiles en la electrosíntesis de PCs sino también como electrolitos en dispositivos electroquímicos como sensores, pantallas, dispositivos mecánicos o electrocrómicos, etc. Lu et al. [15] encontraron que PPy, PANI y PT sometidos a ciclos repetidos de oxidación y reducción son mucho más estables y que sus tiempos de respuesta a saltos de potencial son mucho más rápidos cuando se utilizan LIs como electrolitos, en comparación con el uso de electrolitos en disolventes moleculares.

Propiedades electrocatalíticas de los PCs

Una de las propiedades más importantes de los PCs es su habilidad para catalizar algunas reacciones electroquímicas como la oxido-reducción de hidroquinona, los pares Fe(II)/Fe(III) , Cr(VI)/Cr(III) , Ce(III)/Ce(IV) , la oxidación de Br^- , I^- y complejos de cobalto. [10] Si se desea diseñar un electrocatalizador para una reacción específica es necesario conocer el mecanismo por el cual el polímero conductor la cataliza. Para ello se debe estudiar, no sólo la relación entre la conductividad del polímero y la actividad catalítica, sino también identificar dónde ocurre la reacción electroquímica en electrodos modificados con cada PC, lo cual es una tarea bastante compleja. En principio, la reacción se puede llevar a cabo en la interface polímero/electrolito, en el interior del polímero o en la interface electrodo/polímero, cuando la especie activa puede ser transportada hasta este punto. Finalmente, las interacciones electrostáticas o específicas (que lleven a la formación de complejos) pueden afectar la cinética de transferencia de carga y la velocidad del transporte de materia al interior de la película. La profundidad de la zona de reacción al interior del polímero va a estar determinada por el balance entre la cinética de transferencia de carga y el transporte de materia. Savéant [51] desarrolló un modelo donde describe la relación entre la cinética de la transferencia de carga, la difusión y la migración en las reacciones electrocatalíticas sobre PCs con sitios redox localizados.

La polianilina (PANI) tiene actividad catalítica en muchas reacciones, como la oxidación de hidroquinona,

ácido ascórbico y la reducción de Cr(VI). Se ha observado que la PANI disminuye el potencial de oxidación de la hidroquinona y la diferencia entre los potenciales de pico de oxidación y reducción. El incremento de las corrientes observadas sobre el electrodo modificado con PANI en comparación con el electrodo sin modificar se explica por el incremento en el área de reacción, ya que la PANI es un material microporoso. Se ha sugerido que sobre los electrodos modificados con PANI se da una adsorción específica de hidroquinona en los centros de emeraldina y esta interacción es la responsable de la estabilización del radical catión u otros intermediarios de la reacción de oxidación de hidroquinona a quinona. Malinauskas et al.[52] investigaron las propiedades electrocatalíticas de algunas polianilinas sustituidas hacia la reacción de oxidación de hidroquinona y encontraron que la actividad electrocatalítica disminuye de acuerdo a la siguiente secuencia: poli(2-metilánilina) > poli(N-metilánilina) > copoli(2-y 3-metilánilina) > poli(3-metilánilina). Por otro lado los mismos autores reportaron que las dimetilánilinas inhiben el proceso de oxidación de la hidroquinona. Finalmente, señalar que las películas de poli(2,5-dihidroxianilina) también son electrocatalíticas para la reacción de oxidación de hidroquinona.

Otra forma de controlar la actividad electrocatalítica de los PCs es variando el contraion con el cual se "dopan". Si los contraiones son activos, ya sea como catalizadores o electrocatalizadores, se pueden sintetizar nuevos catalizadores compuestos o polifuncionales, donde la matriz polimérica y el contraion cumplan diferentes papeles. Por ejemplo se ha reportado que el PPy dopado con ftalocianina de hierro tetrasulfonada [53] y PANI [54] y PPy [55] dopados con complejos de cobalto son buenos electrocatalizadores para la reducción de oxígeno molecular. Se ha sugerido que la matriz polimérica afecta el mecanismo de reacción de la reducción de oxígeno. De este modo se ha propuesto que la reducción de oxígeno sobre polímeros basados en PANI ocurre con la transferencia de 2 electrones por molécula de oxígeno mientras que sobre polímeros basados en polipirrol ocurre con una transferencia de 4 electrones, en medio acuoso.

Por otra parte, el poly(3,4-etilendioxitiofeno), PEDOT, es considerado el polímero conductor más importante en la actualidad, debido a que es uno de los polímeros conductores de mayor estabilidad térmica y electroquímica con una energía de banda prohibida baja y una alta conductividad eléctrica. [5] Es usado en muchas aplicaciones especiales en diodos emisores de luz, dispositivos electrocrómicos [4], como material biocompatible [56] y de manera particular en celdas solares. [57-59] El atractivo de este polímero aumenta si se examinan sus propiedades electrocatalíticas, llevándolo al campo de las nuevas tecnologías de producción de energía, que buscan asegurar el suplemento de energía para el futuro con mayor eficiencia y menor costo ambiental.

El uso de PEDOT como material para reemplazar los cátodos en las baterías recargables de ión litio se ha hecho posible debido a la electrocatálisis que presenta este polímero en reacciones de óxido-reducción de compuestos sulfurados como el DMcT. [60] Abruña et. al. [8,61-63] demostraron que el PEDOT, sintetizado electroquímicamente en disolventes orgánicos tales como tetrahidrofurano y acetonitrilo, acelera la velocidad de transferencia electrónica durante la oxidación y subsiguiente reducción del DMcT, donde el espesor y la porosidad de la película son factores determinantes para la catálisis. Estos autores también evaluaron el comportamiento de un cátodo compuesto de poli[ditio-2,5-(1,3,4-tiadiazol)](PDMcT)-poli(3,4-etilendioxitiofeno) y encontraron una densidad energética comparable a los cátodos metálicos de litio usados en las baterías actuales. [64] Por esta razón, uno de los principales objetivos de este proyecto es estudiar las propiedades electrocatalíticas de películas delgadas de PEDOT sintetizadas electroquímicamente sobre electrodos monocristalinos de platino, y en presencia de LIS, para la oxido-reducción de DMcT.

Además, el PEDOT ha dado una respuesta favorable al utilizarlo en electrodos de aire, capaces de reducir el oxígeno molecular y son elementos fundamentales de dispositivos de generación y almacenamiento de energía eléctrica como celdas de combustible y en las baterías denominadas "metal/aire".[8] Winther-Jensen et al. [7] demostraron que los electrodos construidos con materiales porosos recubiertos con PEDOT son electrocatalíticos para la reducción de oxígeno. Estos autores usaron un método de polimerización químico conocido como "polimerización en fase de vapor" que permite obtener polímeros de mayor conductividad, estabilidad, orden y permite un mayor control de su porosidad. Aseguran que las velocidades de reducción de oxígeno sobre PEDOT son comparables con las de los electrodos de platino en las mismas condiciones experimentales, y que el PEDOT tiene la ventaja de que no pierde su actividad catalítica en presencia de monóxido de carbono. El mecanismo de la reacción electrocatalítica de reducción de oxígeno sobre PEDOT parece involucrar al polímero como intermediario redox (el PEDOT primero se reduce para después ser reoxidado por el oxígeno adsorbido). A partir de la similitud de las curvas de Tafel correspondientes a la reducción de oxígeno, tanto sobre platino como sobre PEDOT, los autores concluyeron que la reducción de oxígeno sobre PEDOT involucra un paso de reacción donde hay una transferencia simultánea de 4

electrones por molécula de oxígeno. El PEDOT sintetizado por métodos distintos al utilizado por estos autores no presenta actividad electrocatalítica hacia la reducción de oxígeno y hasta el momento se desconocen las razones de este comportamiento. Por lo tanto, con este proyecto se espera también que mediante la síntesis electroquímica de PEDOT sobre electrodos monocristalinos de platino y utilizando como electrolito diversos LIS se obtengan polímeros de mayor calidad (mas conductores, ordenados, estables, etc.), y que presenten actividad catalítica hacia la reducción de oxígeno, además de obtener una mayor información sobre el mecanismo de esta reacción.

2. Bibliografia més rellevant / Bibliografía más relevante

- [1] M. F. Suárez-Herrera, in Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS) (Eds.: J.M.Feliu, V.Climent), UNESCO, Eolss Publishers, Oxford, 2010.
- [2] E. L. Leguenza, R. L. Patyk, R. M. Q. Mello, L. Micaroni, M. Koehler, I. A. Hümmelgen, J.Solid State Electrochem. 2007, 11, 577-580.
- [3] P. S. Antonel, F. V. Molina, E. M. Andrade, J.Electroanal.Chem. 2007, 599, 52-58.
- [4] Q. D. Ling, D. J. Liaw, C. Zhu, D. S. H. Chan, E. T. Kang, K. G. Neo, Progress in Polymer Science. 2008, 33, 917-978.
- [5] G. Inzelt, J.Solid State Electrochem. 2011, 15, 1711-1718.
- [6] V. G. Khomenko, V. Z. Barsukov, A. S. Katashinskii, Electrochim.Acta. 2005, 50, 1675-1683.
- [7] B. Winther-Jensen, O. Winther-Jensen, M. Forsyth, D. R. Macfarlane, Science 2008, 321, 671-674.
- [8] N. Oyama, Y. Kiya, O. Hatozaki, S. Morioka, H. D. Abruña, Electrochem.Solid-State Lett. 2003, 6, A286-A289.
- [9] A. G. MacDiarmid, Conjugated Polymers and Related Materials, (Eds.: W.R.Salaneck, I.Lundstrom, B.Ranby), Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [10] G. Inzelt, Conducting Polymers. A New Era in Electrochemistry, (Ed.: F.Scholz), Springer, Heidelberg, 2008.
- [11] M. F. Suárez-Herrera, R. C. Compton, J.Electroanal.Chem. 1999, 462, 211-221.
- [12] M. F. Suárez-Herrera, J. M. Feliu, Phys.Chem.Chem.Phys. 2008, 10, 7022-7030.
- [13] M. F. Suárez-Herrera, J. M. Feliu, J.Phys.Chem.B 2009, 113, 1899-1905.
- [14] J. C. Hidalgo-Acosta, V. Climent, M. F. Suárez-Herrera, J. M. Feliu, Electrochemistry Communications 2011, 13, 1304-1308.
- [15] W. Lu, A. G. Fadeev, B. Qi, E. Smela, B. R. Mattes, J. Ding, G. M. Spinks, J. Mazurkiewicz, D. Zhou, G. G. Wallace, D. R. Macfarlane, S. A. Forsyth, M. Forsyth, Science 2002, 297, 983-987.
- [16] J. M. Pringle, J. Efthimiadis, P. C. Howlett, J. Efthimiadis, D. R. Macfarlane, A. B. Chaplin, S. B. Hall, D. L. Officer, G. G. Wallace, M. Forsyth, Polymer 2004, 45, 1447-1453.
- [17] J. M. Pringle, M. Forsyth, D. R. Macfarlane, K. Wagner, S. B. Hall, D. L. Officer, Polymer 2005, 46, 2047-2058.
- [18] J. M. Pringle, D. R. Macfarlane, M. Forsyth, Synthetic Metals 2005, 155, 684-689.
- [19] R. Vijayaraghavan, J. M. Pringle, D. R. Macfarlane, European Polymer Journal 2008, 44, 1758-1762.
- [20] D. R. Macfarlane, J. M. Pringle, P. C. Howlett, M. Forsyth, Phys.Chem.Chem.Phys. 2010, 12, 1659-1669.
- [21] P. Damlin, C. Kvarnström, A. Ivaska, J.Electroanal.Chem. 2004, 570, 113-122.
- [22] A. P. Saxena, M. Deepa, A. G. Joshi, S. Bandhari, A. K. Srivastava, Appl.Mater.Interfaces 2011, 3, 1115-1126.
- [23] R. Hayes, G. G. Warr, R. Atkin, Phys.Chem.Chem.Phys. 2010, 12, 1709-1723.
- [24] T.Sato, G.Masuda, K.Takagi, Electrochim.Acta 2004, 49, 3603-3611.
- [25] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępnia, Electrochim.Acta 2006, 51, 5567-5580.
- [26] A. Šurca Vuk, V. Jovanovski, A. Pollet-Villard, I. Jerman, b. Orel, Solar Energy Materials and Solar Cells 2008, 92, 126-135.
- [27] P. Chandrasekhar, Conducting Polymers, Fundamental and Application, Kluwer Academic edition, Boston, 1999.
- [28] R. Yang, D. F. Evans, L. Christensen, W. A. Hendrickson, J.Phys.Chem. 1990, 94, 6117-6122.
- [29] R. Yang, K. Naoi, D. F. Evans, W. H. Smyrl, Langmuir 1991, 7, 556-558.
- [30] R. Yang, W. H. Smyrl, D. F. Evans, W. A. Hendrickson, J.Phys.Chem. 1992, 96, 1428-1430.
- [31] C. Peng, A. K. Kalkan, S. J. Fonash, B. Gu, A. Sen, Nano Lett. 2005, 5, 439-444.
- [32] X. W. Cai, J. S. Gao, Z. X. Xie, Y. Xie, Z. Q. Tian, B. W. Mao, Langmuir 1998, 14, 2508-2514.
- [33] P. Lang, J. Clavilier, Synthetic Metals 1991, 45, 297-308.

- [34] L. Komsijska, V. Tsakova, G. Staikov, Appl.Phys.A 2007, 87, 405-409.
- [35] B. Wang, J. Tang, F. Wang, Synthetic Metals 1987, 45, 329-334.
- [36] G. Horányi, G. Inzelt, J.Electroanal.Chem. 1989, 264, 259-272.
- [37] G. Sandí, P. Vanýsek, Synthetic Metals 1994, 64, 1-8.
- [38] S. S. Jeon, J. K. Park, C. S. Yoon, S. S. Im, Langmuir 2009, 25, 11420-11424.
- [39] P. Hapiot, C. Lagrost, Chem.Rev. 2008, 108, 2238-2264.
- [40] H. Liu, Y. Liu, J. Li, Phys.Chem.Chem.Phys. 2010, 12, 1685-1697.
- [41] F. Endres, O. Höfft, N. Borisenko, L. E. Gasparotto, A. Prowald, R. Al-Salman, T. Carstens, R. Atkin, A. Bund, S. Zein El Abedin, Phys.Chem.Chem.Phys. 2010, 12, 1724-1732.
- [42] A. A. Kornyshev, J.Phys.Chem.B 2007, 111, 5545-5557.
- [43] Y. Z. Su, Y. C. Fu, J. W. Yan, Z. B. Chen, B. W. Mao, Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 2009, 48, 5148-5151.
- [44] L. G. Lin, Y. Wang, J. W. Yan, Y. Z. Yuan, J. Xiang, B. W. Mao, Electrochemistry Communications 2003, 5, 995-999.
- [45] S. Baldelli, J.Phys.Chem.B 2005, 109, 13049-13051.
- [46] S. Baldelli, Acc.Chem.Res. 2008, 41, 421-431.
- [47] S. Zein El Abedin, N. Borissenko, F. Endres, Electrochemistry Communications 2004, 6, 422-426.
- [48] K. Sekiguchi, M. Atobe, T. Fuchigami, J.Electroanal.Chem. 2003, 557, 1-7.
- [49] K. Wagner, J. M. Pringle, S. B. Hall, M. Forsyth, D. R. Macfarlane, D. L. Officer, Synthetic Metals 2005, 153, 257-260.
- [50] A. Zhang, J. Chen, D. Niu, G. G. Wallace, J. Lu, Synthetic Metals 2009, 159, 1542-1545.
- [51] J. M. Savéant, J.Electroanal.Chem. 1988, 242, 1-21.
- [52] A. Malinauskas, Synthetic Metals 1999, 107, 75-83.
- [53] A. L. Bouwkamp-Wijnoltz, W. Visscher, J. A. R. Van Veen, Electrochim.Acta. 1998, 43, 3141-3152.
- [54] K. Yamamoto, D. Taneichi, Chem.Lett. 2000, 1, 4-5.
- [55] R. Bashyam, P. Zelenay, Nature 2006, 443, 63-66.
- [56] L. J. del Valle, D. Aradilla, R. Oliver, F. Sepulcre, A. Gamez, E. Armelin, C. Alemán, F. Estrany, European Polymer Journal 2007, 43, 2342-2349.
- [57] J. Xia, S. Yanagida, Solar Energy 2011, 85, 3143-3159.
- [58] H. Tian, Z. Yu, A. Hagfeldt, L. Kloo, L. Sun, J.Am.Chem.Soc 2011, 133, 9413-9422.
- [59] U.S.Patent. [20080041438]. 2007.
- [60] H. D. Abruña, F. Matsumoto, J. L. Cohen, J. Jin, C. Roychowdhury, M. Prochaska, R. B. van Dover, F. J. DiSalvo, Y. Kiya, J. C. Henderson, G. R. Hutchison, Bull.Chem.Soc.Jpn. 2007, 80, 1843-1855.
- [61] G. G. Rodríguez-Calero, M. A. Lowe, S. E. Burkhardt, H. D. Abruña, Langmuir 2011, 27, 13904-13909.
- [62] Y. Kiya, O. Hatozaki, N. Oyama, H. D. Abruña, J.Phys.Chem.C. 2011, 111, 13129-13136.
- [63] Y. Kiya, G. R. Hutchison, J. C. Henderson, T. Sarukawa, O. Hatozaki, N. Oyama, H. D. Abruña, Langmuir 2006, 22, 10554-10563.
- [64] Y. Kiya, A. Iwata, T. Sarukawa, J. C. Henderson, H. D. Abruña, J.Power Sources 2007, 173, 522-530.
- [65] R. Albalat, J. Claret, J. M. Feliu, J. Clavilier, J.Electroanal.Chem. 1990, 288, 277-283.
- [66] C. A. Angelucci, F. C. Nart, E. Herrero, J. M. Feliu, Electrochemistry Communications 2007, 9, 1113-1119.
- [67] J. Solla-Gullón, P. Rodríguez, E. Herrero, A. Aldaz, J. M. Feliu, Phys.Chem.Chem.Phys. 2008, 10, 1359-1373.
- [68] A. Berná, A. Kuzume, E. Herrero, J. M. Feliu, Surface Science 2008, 602, 84-94.

3. Objectius de la investigació / Objetivos de la investigación

Objetivo General

Estudiar la síntesis electroquímica, propiedades eléctricas y electrocatalíticas de películas delgadas de poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) formadas sobre electrodos monocristalinos de platino con superficies de bajo índice de Miller, y utilizando líquidos iónicos con cationes tipo imidazolio como electrolito.

Objetivos Específicos

- Estudiar el comportamiento electroquímico del sistema electrodo monocristalino/líquido iónico en ausencia y presencia de oxígeno, mediante voltamperometría cíclica DC y AC, y electrodo rotatorio. Los líquidos iónicos a utilizar son: bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-Etil-3-metilimidazolio, etilsulfato de 1-etil-3-

metilimidazolio, tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio, hexafluorofosfato de 1-Butil-3-metilimidazolio, Trifluorometansulfonato de 1-Butil-3-metilimidazolio. Los electrodos serán monocristales de platino con superficies orientadas (111), (110) y (100).

- Estudiar la cinética de nucleación y crecimiento de PEDOT sobre electrodos monocristalinos de platino, utilizando LI como electrolitos, mediante las técnicas de voltamperometría DC y AC, cronoamperometría y cronopotenciometría.
- Estudiar la cinética de intercambio iónico en películas delgadas de PEDOT sobre electrodos monocristalinos de platino, utilizando LI como electrolitos, mediante la técnica de cronoamperometría.
- Analizar mediante espectroscopía de impedancia las propiedades eléctricas de películas delgadas de PEDOT sintetizadas electroquímicamente. Las propiedades a evaluar son: resistencia, capacidad de almacenamiento de carga, circuito equivalente, etc.
- Estudiar mediante espectroscopia IR los cambios estructurales durante el proceso de óxido-reducción de películas delgadas de PEDOT sintetizadas sobre electrodos cristalinos de platino.
- Estudiar las propiedades electrocatalíticas de electrodos monocristalinos de platino modificados con películas de PEDOT hacia la oxido-reducción del 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol y la reacción de reducción de oxígeno, mediante voltamperometría cíclica y electrodo rotatorio.

4. Metodologia, hipòtesi i planificació temporal / Metodologia, hipótesis y planificación temporal

Metodología

La síntesis electroquímica de los polímeros se realizará en una celda de tres electrodos mediante voltamperometría cíclica o técnicas de pulso. El electrodo de trabajo será un electrodo monocristalino de platino, el contraelectrodo una lámina de platino y el electrodo de pseudo-referencia un alambre de plata debido a que los volúmenes con los que se trabaja son inferiores a un mililitro. La preparación de los monocristales de platino se realiza siguiendo el método de Clavilier [65-68]. En este método, la punta de un hilo de platino dispuesto verticalmente se funde lentamente en la llama de un mechero gas-oxígeno, hasta obtener una gota de un diámetro aproximado de 2 mm. El enfriamiento lento de la gota permite la cristalización de un monocristal de platino que tiene apariencia de una esfera, pero que presenta en su superficie zonas planas correspondientes a las diferentes caras de un monocristal cúbico. Las caras {111} se determinan por la reflexión de un haz láser He-Ne sobre el monocristal esférico colocado en un goniómetro. Una vez comprobado que los ángulos entre las caras son los correspondientes a un monocristal, se localiza la orientación deseada y se inmoviliza el cristal en su soporte mediante la aplicación de una resina epóxica. Luego se procede a cortar el cristal con un disco abrasivo y a continuación se pule la superficie generada con una suspensión de polvo de diamante de diámetro decreciente. Finalmente el cristal se extrae de su soporte en el goniómetro y la resina se disuelve en cloroformo. La capa metálica perturbada por el proceso mecánico de corte y pulido se reordena recociendo el monocristal en un mechero Bunsen, a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del platino, alrededor de 1200 centígrados, por un periodo corto de tiempo. [65-68]

Para cada experimento se trata el electrodo de platino a la llama (utilizando un soplete de gas butano) por un periodo de 30 s para ser posteriormente. Así, la limpieza de la superficie previa a cada experiencia se realiza térmicamente, que es la forma clásica para trabajar con monocristales de platino en electroquímica. Posteriormente el electrodo se enfría en un balón por el cual se hace pasar un flujo de hidrógeno:argón (1:3 aproximadamente) que contiene el líquido iónico y a través del que circula la mezcla gaseosa. Como es habitual, una vez enfriado el electrodo, se protege con una gota del IL. Luego, el electrodo se saca del balón de tratamiento y se pone en contacto con la disolución formando un menisco de modo que únicamente la superficie orientada de interés este en contacto con la misma.

Con el fin de obtener condiciones apropiadas de limpieza, todo el material a utilizar (celdas, balones volumétricos, y demás) será sumergido en una solución ácida de KMnO_4 durante 12 horas. Posterior a esto se lava con agua, y con el fin de retirar las especies conteniendo manganeso que pudieran quedar, el material se someterá a un lavado con una disolución de peróxido de hidrógeno en ácido sulfúrico diluido. Finalmente, el material será lavado tres veces con agua ultrapura en ebullición.

Las síntesis de las películas delgadas de PEDOT se realizarán por diferentes métodos: potencioestático, galvanostático y voltamperométrico DC, en disoluciones 0.1 M del 3,4-etilendioxitiofeno en los LIs. Los tiempos y potenciales de trabajo serán determinados experimentalmente a partir de los resultados

preliminares con electrodos policristalinos. En este punto se hará énfasis en el estudio del proceso de nucleación y crecimiento de las películas delgadas de los polímeros. A partir de películas delgadas se realizarán también los estudios relacionados con la cinética de intercambio iónico mediante cronoamperometría además de los experimentos de voltamperometría AC y EIS. El estudio cinético de las propiedades electrocatalíticas de los electrodos modificados con películas delgadas de PEDOT en la oxido-reducción de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol y la reacción de reducción de oxígeno se llevará a cabo utilizando la técnica de electrodo rotatorio.

El análisis de las películas de PEDOT sintetizadas sobre electrodos cristalinos de platino se llevará a cabo utilizando la espectroscopia de impedancia, y las técnicas electroquímicas convencionales. La morfología de las películas se evaluará mediante AFM y los cambios estructurales de las películas de polímero debidos al cambio de estados de oxidación se hará mediante espectroscopia IR acoplada a una celda electroquímica y utilizando un espectrofotómetro Nicolet Magna 850 equipado con un detector MCT.

Hipótesis

Se espera encontrar una gran influencia de la superficie y de la naturaleza de los líquidos iónicos en la estructura final de los polímeros conductores sintetizados en la interfase líquido iónico-electrodo cristalino, permitiendo resaltar las propiedades intrínsecas del poli(3,4-etilendioxitiofeno) y su cristalinidad. Con estas películas se espera hacer estudios más detallados de propiedades físicas y químicas que posibiliten el desarrollo de modelos más robustos que racionalicen y/o predigan las propiedades de este polímero conductor.

Se espera encontrar un comportamiento electroquímico específico de los líquidos iónicos en la superficie de los electrodos monocristalinos a través de reacciones de prueba como la reducción de oxígeno.

Además, se espera encontrar electrocatálisis de este polímero hacia reacciones de interés tecnológico en los nuevos dispositivos electroquímicos como la reducción de oxígeno y de óxido-reducción del DMcT. Estos dispositivos deben mejorar si se pretende suplir la demanda de estos materiales, cada vez más amplia tanto por el agotamiento de las fuentes de energía convencionales no renovables como por su reducido impacto en el medio ambiente en comparación a otras fuentes de energía.

Planificación temporal

Actividad	Mes inicial	Duración en meses
Estudios del comportamiento electroquímico de los electrodos monocristalinos en líquidos iónicos en ausencia y presencia de oxígeno	1	5
Estudio sistemático del proceso de nucleación y crecimiento de PEDOT durante la electropolimerización	5	5
Estudio de las propiedades eléctricas de las películas delgadas de PEDOT sobre electrodos cristalinos de platino mediante CV, voltamperometría AC y cronoamperometría y EIS	11	6
Estudio de las propiedades morfológicas de las películas de PEDOT por AFM y de sus propiedades espectroscópicas en función del estado de oxidación por IR.	17	6
Estudios de actividad catalítica de las películas de PEDOT frente a la oxido-reducción del 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol.	25	4
Estudios de actividad catalítica de las películas de PEDOT frente a la reducción de oxígeno	29	4
Redacción de artículos	12	24

Redacción y sustentación de tesis	12	24
Tiempo total de ejecución del proyecto	36	

5. Signatures / Firmas

Andrea del P. Sandoval R.

Sgt. / Fdo: ANDREA DEL PILAR SANDOVAL ROJAS
El candidat o la candidata al doctorat
El doctorando o la doctoranda
Alicante, 08 de Mayo de 2014

Juan Miguel Felíu Martínez

Sgt. / Fdo: JUAN MIGUEL FELIU MARTÍNEZ
Tutor o tutora
Alicante, 08 de Mayo de 2014

Juan Miguel Felíu Martínez

Sgt. / Fdo: JUAN MIGUEL FELIU MARTÍNEZ
Director o directora de la tesis
Director o directora de la tesi
Alicante, 08 de Mayo de 2014

Marco Fidel Suárez Herrera

Sgt. / Fdo: MARCO FIDEL SUÁREZ HERRERA
Director o directora de la tesis
Director o directora de la tesi
Bogotá, 08 de Mayo de 2014