

01149

20

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE
MATERIALES

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTROCRÓMICAS DE
PELÍCULAS DE POLIANILINA SIMPLE Y COMPUESTA CON EL
ÁCIDO POLI 2- ACRILAMIDO 2-METIL PROPANOSULFÓNICO.

Tesis

PARA OBTENER EL GRADO DE :

MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIAS

PRESENTA:

LILIANA HECHAVARRÍA DIFOUR

DIRECTORA DE TESIS: DRA. HAILIN ZHAO HU

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MÉXICO, D.F., 2002



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DEDICATORIA

la Dirección General de Bibliotecas
a difundir en formato electrónico e impre-
sionado de mi trabajo receptor.
NOMBRE: Liliana Hechovarría
FECHA: 4- Dic - 2002
FIRMA: Alfredo

A mis hijos Rubén y Lisandra, quienes son mi mayor fuente de inspiración para trazarme metas en la vida.

A mi compañero y esposo Hugo Cortina, por su amor, por su entrega y por su apoyo espiritual, profesional y moral que me ha dado sin límites siempre.

A mis padres Juan Amaury y Mercedes por su amor y dedicación toda la vida.

A mis hermanos por quererme.

A mis amigos por estar siempre conmigo.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

AGRADECIMIENTOS

Agradezco sinceramente a la directora de esta tesis, Dra. Hailin Zhao Hu, por brindarme su apoyo y su confianza. Por sus enseñanzas y su manera tan especial de conducir el trabajo.

Agradezco al Maestro en Ciencias José Campos, por sus enseñanzas aportadas y su ayuda incondicional en la realización de todas las mediciones eléctricas en el trabajo experimental.

Mis agradecimientos especiales a:

La Dra. Margarita Miranda y la Dra. Marina Rincón por el aporte a la mejor comprensión de los aspectos teóricos relacionados con procesos electroquímicos.

Al comité de sinodales: El Dr. José M. Saniger, Dr. Nair Karunakaran, Dr. Chumin Wang y Dr. Joaquín Palacios por sus enseñanzas.

Al Instituto de Investigaciones de Materiales y al Centro de Investigación en Energía por concederme la oportunidad en tiempo y espacio para la realización de este trabajo de tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por concederme financiamiento mediante una beca para poder realizar mis estudios de Maestría. Igualmente agradezco al proyecto G38618-U por apoyo económico para la conclusión e impresión de la tesis. Especialmente mis agradecimientos al Dr. Sebastian Pathiyamatton Joseph.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al Centro de Investigaciones en Energía Solar de Cuba, por permitirme la superación en este campo de materiales.

A mis hijos y esposo, quienes me dieron la ilusión y la fuerza para emprender; por ser las personas más importantes de mi vida.

A Dios por darme salud, fortaleza y bienestar en toda mi vida.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INDICE

RESUMEN

CAPITULO 1

ANTECEDENTES Y CONCEPTOS BÁSICOS

1.1	Introducción	1
1.2	Electrocromismo	2
1.3	Materiales electrocromicos orgánicos .Polímeros conductores.	5
1.3.1.	Dopado de polímeros conductores: Características generales	6
1.3.2.	Teoría de bandas en polímeros conductores.	7
1.3.3.	Ventaja de polímeros conductores y aplicaciones.	10
1.4	. Polianilina (PANI).	10
1.4.1.	Estructura molecular y diferentes estados de oxidación de la PANI.	11
1.4.2.	Estructura de banda de la PANI.	12
1.4.3.	Protonación de la PANI.	13
1.5	Síntesis de polianilina.	17
1.5.1.	Síntesis electroquímica. Mecanismo de electropolimerización.	17
1.5.2.	Depósito químico. Concepto de solubilidad y producto iónico. Formación de precipitados en solución.	19
1.6	. Electrolitos poliméricos.	21
1.6.1.	Mecanismo de conducción iónica.	22

CAPITULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1	Purificación de anilina.	25
2.2	Preparación de películas delgadas de polianilina por depósito electroquímico.	25
2.3	Electrodeposición de poli3-metiltiofeno (P3MT)	28
2.4	Preparación de películas delgadas de polianilina por depósito químico.	29
2.5	Determinación de resistencia por cuadro de películas de polianilina.	32
2.6	Caracterización electroquímica de las películas obtenidas por depósito químico.	34
2.7	Construcción de dispositivos electrocromicos.	35
2.8	Medición de propiedades ópticas de películas delgadas y dispositivos electrocromicos.	37
2.9	Obtención del espectro de FTIR de la polianilina simple y compuesta con PAMPS.	37

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.10 Obtención de imágenes de AFM de películas de polianilina simple y compuesta con PAMPS.	38
--	-----------

CAPITULO 3

PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE PELÍCULAS DE POLIANILINA EN ELECTROLITOS LÍQUIDOS

3.1 Caracterización electroquímica de películas de polianilina simple y polianilina compuesta en medio acuoso.	39
3.1.1. Comportamiento de la película PANI en medio acuoso de ácido sulfúrico.	39
3.1.2. Comportamiento de la película de PANI-PAMPS en medio acuoso de ácido sulfúrico.	40
3.2 Caracterización electroquímica de películas de polianilina simple y polianilina compuesta en medio no acuoso.	42
3.2.1. Comportamiento de la película de PANI azul en medio no acuoso de acetonitrilo.	44
3.2.2. Comportamiento de la película de PANI verde en medio no acuoso de acetonitrilo.	45
3.2.3. Comportamiento de la película de PANI-PAMPS en medio no acuoso de acetonitrilo.	47
3.3 Estudio por AFM de la estructura microscópica de las películas de polianilina simple y compuesta.	55
3.4 Estudio de la estructura molecular de las películas de polianilina simple y compuesta por FT-IR	55

CAPÍTULO 4

PROPIEDADES ELECTROCRÓMICAS DE POLIANILINA CON ELECTROLITOS SÓLIDOS POLIMÉRICOS

4.1 Estudio de las propiedades ópticas de dispositivos electrocrómicos sólidos de PANI y PANI-PAMPS.	60
4.1.1. Caracterización óptica de dispositivos electrocrómicos de polianilina simple y compuesta.	61
4.2 Estudio cinético de los dispositivos electrocrómicos. Efecto de la incorporación del PAMPS en las propiedades electrocrómicas de la PANI.	71
4.2.1. Estudio cinético óptico.	71
4.2.2. Estudio cinético eléctrico.	80
4.3 Efecto de los electrolitos poliméricos.	83
4.4 Efecto del empleo de un contraelectrodo electrocrómico polimérico (P3MT) en las propiedades electrocrómicas de los dispositivos a base de polianilina.	85

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

CAPITULO 5.

CONCLUSIONES

93

BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS

98

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Resumen de Tesis de maestría:
**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTROCRÓMICAS DE PELÍCULAS DE
POLIANILINA SIMPLE Y COMPUESTA CON EL ÁCIDO POLI 2- ACRILAMIDO 2
METIL PROPANOSULFÓNICO.**

El presente trabajo tuvo como objetivo la obtención y caracterización de películas delgadas de polianilina simple (PANI) y compuesta con el ácido poli 2-acrilamido 2-metilpropanosulfónico (PANI-PAMPS) para su aplicación en dispositivos electrocrómicos, específicamente ventanas inteligentes. La introducción del poliácido en la estructura de la PANI se hace con el objetivo de mejorar sus propiedades electrocrómicas. El trabajo fue desarrollado en cuatro partes fundamentales que a continuación se describen.

CAPITULO 1.

En este capítulo se aborda toda teoría que sustenta el trabajo experimental. Se da primeramente a modo introductorio una panorámica general acerca de la importancia del uso de dispositivos electrocrómicos como ventanas inteligentes. Se destacan además los principios generales fundamentales de la teoría del electrocromismo; teoría de banda de polímeros conductores y mecanismo de dopado, ventajas y aplicaciones; se destaca particularmente el estudio de la polianilina como polímero conductor y sus propiedades electrocrómicas abordándose aspectos relacionados con su estructura molecular y diferentes estados de oxidación, métodos de síntesis y mecanismo de dopado. De la misma manera se destacaron los aspectos teóricos fundamentales acerca de los electrolitos poliméricos.

CAPITULO 2.

Este capítulo comprende toda la parte experimental del trabajo de tesis. En el mismo se realizó una descripción de los métodos de síntesis y caracterización utilizados. Fundamentalmente descripciones de las técnicas de depósito: depósito químico y electrodepósito ; además descripciones de los materiales usados y del fundamento teórico de los métodos de caracterización de materiales empleados.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

CAPITULO 3.

Este capítulo consta de tres partes fundamentales. Primeramente se discuten los resultados de una caracterización electroquímica realizada en películas delgadas obtenidas por depósito químico mediante una voltamperometría cíclica, y se hace una comparación entre las películas obtenidas con polianilina simple y polianilina compuesta con el poliácido estudiado (PAMPS). De la misma manera se realizó un estudio de la estructura microscópica de las películas de PANI y PANI-PAMPS mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). Por último se realizó un estudio del efecto de la interacción entre las moléculas de PANI y PAMPS mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

CAPITULO 4.

En este capítulo se hace una descripción del estudio óptico de películas de PANI y PANI-PAMPS así como de dispositivos electrocrómicos construidos con estas películas. La caracterización óptica de las películas y dispositivos construidos fue fundamentalmente para evaluar sus propiedades electrocrómicas. Fue realizado también un estudio de la cinética de éstos dispositivos mediante mediciones ópticas y eléctricas. Los resultados obtenidos fueron ajustados con métodos teóricos. El objetivo del estudio cinético fue obtener información acerca del mecanismo redox en los dispositivos y la velocidad de ocurrencia de los procesos de transferencia de la carga en los mismos, comparándose siempre entre dispositivos a base de PANI y PANI-PAMPS. Por otra parte también se desarrolló y evaluó un dispositivo electrocrómico compuesto con dos películas electrocrómicas, una de polianilina como película electrocrómica fundamental y otra de poli3- metiltiofeno como película electrocrómica complementaria, con el objetivo de encontrar alternativas para el mejoramiento de la eficiencia de dispositivos electrocrómicos a base PANI.

CAPITULO 5

Finalmente se dan las conclusiones del trabajo, se destacan los principales logros alcanzados y se hacen las respectivas sugerencias a trabajos posteriores en este campo de investigación, que son los dispositivos electrocrómicos para su uso en ventanas inteligentes.

Nomenclatura

A	absorbancia óptica
I_0	intensidad de radiación incidente, Wm^{-2}
I	intensidad de radiación absorbida, Wm^{-2}
I_t	intensidad de radiación transmitida, Wm^{-2}
α	coeficiente de absorción, cm^{-1}
d	espesor de la muestra, cm
T	transmitancia óptica
λ	longitud de onda, nm
η	eficiencia de coloración del dispositivo electrocrómico
Q	Carga injertada en material electrocrómico, C
K_s	constante de solubilidad
C	concentración molar, molL^{-1}
σ_i	conductividad iónica, $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
T	temperatura, K
E_a	energía de activación, J
T_g	temperatura de transición vítrea, K
R	constante universal de los gases, $8.31434 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
ρ_0	resistividad eléctrica en el bulto, $\Omega \text{ cm}$
ρ	resistividad eléctrica (en películas delgadas), $\Omega \text{ cm}$
V	voltaje, V
I	corriente, mA
J	densidad de corriente, mAcm^{-2}
R_{\square}	resistencia por cuadros, Ω
σ	conductividad eléctrica, $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
E	potencial, V
E^0	potencial estándar del par redox, V
n	número de electrones
F	constante de Faraday, $9.64867 \times 10^4 \text{ C. mol}^{-1}$
h	constante de Planck, $6.6262 \times 10^{-34} \text{ Js}$
ν	frecuencia, cm^{-1}
E_g	brecha de energía, eV
τ	tiempo de respuesta, s
t	tiempo experimental, s
k_E	constante de extracción de una carga, s^{-1}
k_p	constante de velocidad de propagación de carga, cm s^{-1}
k	relación entre k_E y k_p , cm^{-1}
γ	superficie recubierta de especies oxidadas
L	velocidad de propagación afectada por el medio, cm s^{-1}
ϕ	coeficiente de transferencia de carga
C	constante de Cottrel, $\text{mAcm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

CAPITULO 1

ANTECEDENTES Y CONCEPTOS BÁSICOS.

1.1 Introducción

El objetivo fundamental de este trabajo consiste en la obtención y caracterización de películas delgadas de polianilina simple y compuesta con un poliácido. La aplicación de dicha película es enfocada al uso de las mismas como películas electrocrómicas en dispositivos electrocrómicos, eventualmente en ventanas inteligentes, destinadas al ahorro energético en la climatización de edificios o construcciones que así lo requieran.

El hombre ha trabajado por años en la conversión de la radiación solar en energía aprovechable, y lo ha hecho mediante la construcción de sistemas activos de aprovechamiento de la energía, tales como conversiones fotovoltaicas y fototérmicas, pero también ha recurrido a la construcción de estructuras arquitectónicas capaces de aprovechar los beneficios que ocasiona la energía solar [1]. De la misma manera es posible contrarrestar un efecto no deseado y ocasionado por la radiación solar. El esfuerzo en esta dirección se enfoca en la búsqueda de sistemas pasivos de aprovechamiento de la radiación solar. En algunos casos se requiere desechar la energía calórica proveniente del exterior, transmitida por ventanas grandes de edificios hacia el interior de una habitación cualquiera, y en otros casos se desea mantener una iluminación adecuada.

La transmisión de la luz a través de ventanas es básica para la buena iluminación y el ahorro energético. Los controladores solares son recubrimientos con materiales de cierta selectividad espectral en dependencia del tipo de material, usados fundamentalmente en la climatización de edificios. En estos casos la transmitancia óptica es fija y no puede ser variada conforme cambia la hora del día o el clima del ambiente. A este tipo de controlador en ocasiones se le llama filtro “pasivo” de la radiación solar.

Otra manera de climatización es mediante el control dinámico, empleando ventanas popularmente llamadas “ventanas inteligentes”, que ofrecen una solución elegante para el control dinámico de la radiación solar [2]. Las mismas proporcionan una disminución considerable del consumo de energía para la climatización. Las ventanas inteligentes tienen la habilidad de controlar el paso de la luz visible y radiación solar al interior de un recinto. Su función es obtenida mediante la incorporación de un material cromogénico en la ventana, en forma de película delgada, el cual puede tener propiedades fotocromicas, termocromicas o electrocromicas [3]. Las ventanas electrocromicas son aquellas que pueden cambiar su color con un voltaje eléctrico aplicado.

Hasta hace algunos años se trabajaba solamente con materiales electrocromicos inorgánicos y pequeñas moléculas orgánicas. La conducción eléctrica en polímeros ha sido uno de los descubrimientos más importantes del siglo pasado, en la ciencia de materiales, debido a la gran variedad y aplicaciones de los mismos, y es sin lugar a dudas uno de los temas más atractivos estudiados en la actualidad. Estos materiales de naturaleza no conductora, pueden ser convertidos en materiales conductores por un simple proceso de dopaje [4]. Este

proceso de dopaje no es más que una reacción de oxidación - reducción del polímero. En el proceso de cambio de la forma dopada a la no dopada y viceversa, un polímero con propiedades electrocrómicas experimenta cambios significativos en el color.

Entre los polímeros conductores con propiedades electrocrómicas se encuentra la polianilina. Este polímero manifiesta excelentes propiedades electrocrómicas con cambios significativos de color que van desde amarillo transparente a azul, pasando por verde, el cual corresponde a su estado conductor. Tiene además la ventaja de ser un material de fácil síntesis y muy bajo costo de obtención, lo que hace aun más atractiva su investigación.

1.2. Electrochromismo [5-7].

El electrochromismo se define como la capacidad de un material de cambiar sus propiedades ópticas mediante una reacción electroquímica. Las reacciones electroquímicas responsables del cambio de color se producen por la variación del potencial eléctrico aplicado al material.

Una sustancia con propiedades electrocrómicas mostrará un cambio de color cuando es oxidada y reducida. El cambio de su estado de oxidación trae como consecuencia un cambio en su estructura de banda; en el caso específico de polímeros conductores, como se explica más adelante, hay formación de niveles de energía dentro de la brecha de energía usualmente debido a defectos de la red. El color reflejado o emitido es el resultado de la absorción de una longitud de onda por parte del material y en el proceso de absorción ocurren transiciones electrónicas entre dos niveles de energías. La molécula que absorbe la luz y experimenta un cambio de color es llamada cromóforo y cuando el cambio de color resultado de la absorción es producida por una reacción electroquímica entonces se conoce como electrocromóforo, o más usualmente: electrocromo.

La ley de Lambert -Beer relaciona la absorbancia óptica (A), expresada como el logaritmo de la relación entre las intensidades de la luz incidente (I_0) y absorbida (I), con la concentración (c) del cromóforo y el camino óptico (ℓ) a través de la muestra en la siguiente expresión:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot \ell$$

donde ε es un factor de proporcionalidad denominado coeficiente de extinción molar o absorptividad molar. Este coeficiente variará con la longitud de onda y es el parámetro que cuantifica la absorción en cada longitud de onda.

La absorción óptica de una película electrocrómica está relacionada con la carga injertada por unidad de área Q (asumiendo que no hay reacciones colaterales) mediante la ley de Lambert-Beer

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \eta Q$$

donde Q es la carga injertada por unidad de área y es proporcional al número de centros de color, los cuales pueden considerarse como sitios de moléculas que se oxidan o reducen y cambian su color; η es la eficiencia de coloración. La eficiencia de coloración (η) puede ser relacionada con el cambio de la absorbancia óptica (ΔA), con el coeficiente de absorción (α), con el espesor de la película, (d) y con la carga injertada (Q) mediante la siguiente expresión:

$$\eta = \frac{(\alpha \cdot d)}{Q} = \frac{\Delta A}{Q}$$

Un dispositivo electrocrómico es esencialmente una celda electroquímica en la cual se separa un electrodo electrocrómico de un contraelectrodo mediante un electrolito (líquido o sólido). Puede definirse también como un dispositivo basado en un material electrocrómico que trabaja como un conmutador óptico. El cambio de color ocurre por la carga y descarga de la celda electroquímica mediante la aplicación de unos pocos voltios.

Las especies electrocrómicas pueden ser totalmente líquidas, totalmente sólidas o pueden experimentar una transición líquido-sólida. En películas electrocrómicas (sólidos) la oxidación producida por la aplicación de un voltaje positivo está acompañada necesariamente por la incorporación de un anión del electrolito a la película, o la expulsión de un catión de la película. La reducción producirá el proceso contrario, la incorporación de un catión a la película o la expulsión de un anión de ella. Por efecto de la neutralidad dichos procesos están acompañados al mismo tiempo por la incorporación de los contraiones.

El mecanismo de transporte del contraion es esencialmente la difusión y éste determinará la velocidad de la operación electrocrómica. Al efectuarse la transferencia de carga en el electrodo de trabajo se produce la coloración. La persistencia del color se denomina efecto memoria. La corriente en sentido opuesto invierte el sentido de la reacción electroquímica y el dispositivo pasará al estado incoloro (a la derecha o izquierda dependiendo del voltaje aplicado). La intensidad del color dependerá de la cantidad de ion insertado.

El tiempo requerido para que un dispositivo electrocrómico cambie de un estado de color a otro es llamado tiempo de respuesta (τ). Para muchos dispositivos, τ está en el orden de los pocos segundos dependiendo de la difusión del contraión (especie cargada) tanto hacia adentro como hacia fuera de la película en el caso de dispositivos sólidos. En caso de sistemas en solución igualmente depende de la difusión de las especies cargadas del electrocromo al electrodo.

Cuando un dispositivo electrocrómico es continuamente ciclado entre su estado coloreado e incoloro el dispositivo puede fallar eventualmente, debido a cambios en las propiedades físicas de la fase sólida o a reacciones químicas colaterales. El ciclo de vida es una medida de su estabilidad y viene siendo el número de ciclos posibles antes de que comience a fallar.

La factibilidad de la aplicación del dispositivo electrocrómico depende de las características de la celda electroquímica en general. La figura 1.1 es una representación esquemática de las distintas alternativas de construcción de dispositivos electrocrómicos según su aplicación ya sea como *display*, como ventana o como espejo.

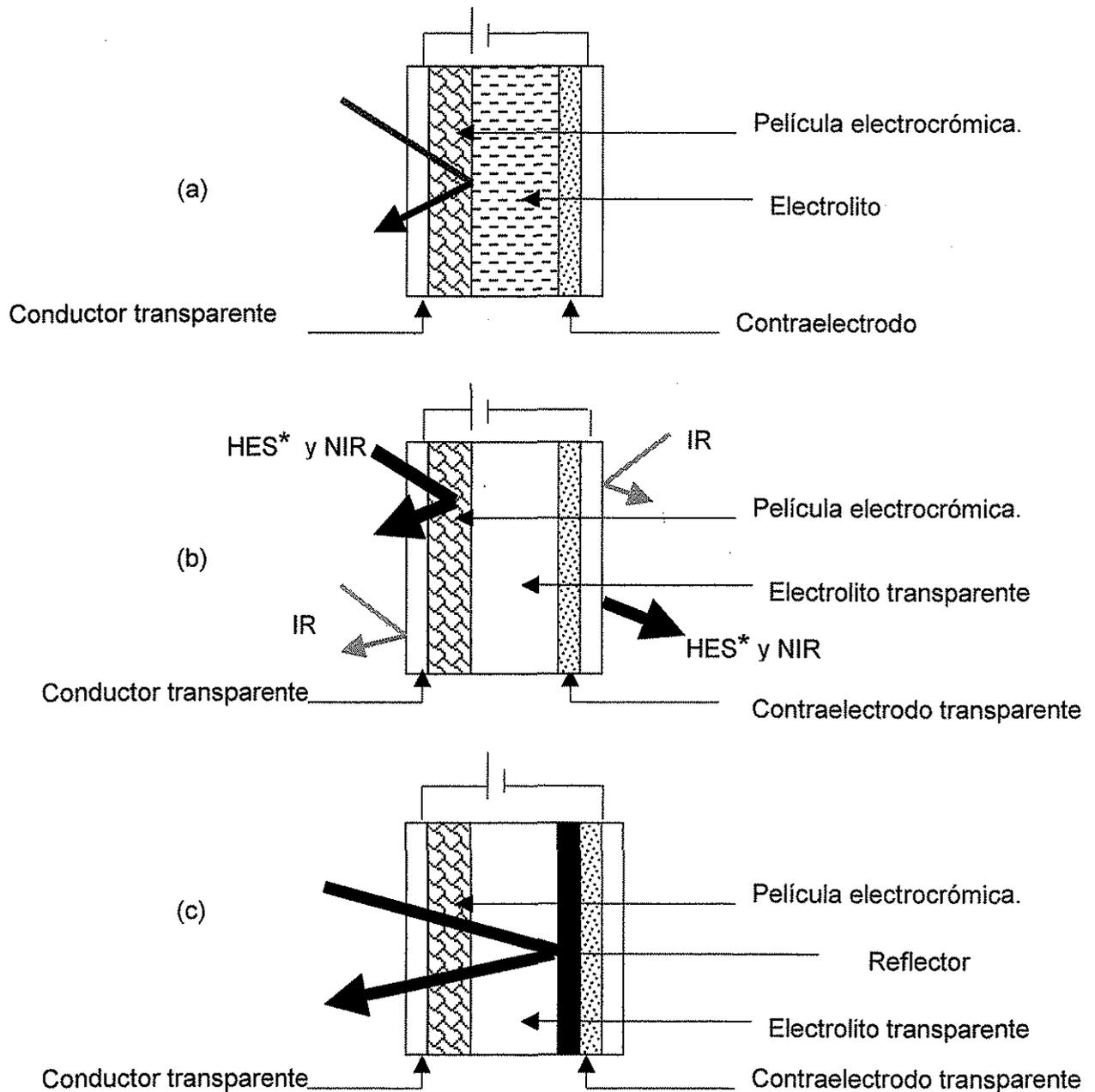


Fig.1.1. Representación esquemática de dispositivos electrocrómicos: (a) *display* electrocrómico, (b) ventana inteligente y (c) espejo.

*

* HES: radiación solar de alta energía

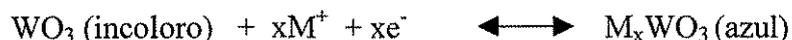
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El electrodo electrocrómico puede operar en modo de transmitancia o reflectancia. El electrodo operando en modo transmitancia consiste de un vidrio conductor transparente (generalmente ITO) sobre el cual se deposita una película coloreada igualmente transparente de material electrocrómico y es aplicable fundamentalmente en ventanas inteligentes. En el modo reflectancia se necesita además una especie reflectora y su aplicación básica es como espejo de reflectancia variable, ejemplo en espejos retrovisores de automóviles.

Para los *displays* electrocrómico se necesita que el electrolito se mezcle con algún pigmento que le proporcione un ambiente difuso. El contraelectrodo puede ser cualquier material que proporcione una reacción electroquímica reversible, en el dispositivo operando en el modo de reflectancia. Una ventana inteligente necesita de un electrolito transparente ya que el dispositivo funciona en modo transmisivo y el contraelectrodo debe ser transparente, ópticamente pasivo o electrocrómico en modo complementario al material electrocrómico primario. En el caso de los espejos (espejos retrovisores en automóviles) el dispositivo es totalmente reflectivo, por lo que es necesaria la transparencia del electrolito mientras que el contraelectrodo debe ser ópticamente reflectivo.

1.3. Materiales electrocrómicos orgánicos: Polímeros conductores [2, 5- 6].

Los materiales electrocrómicos pueden ser divididos en dos clases: materiales inorgánicos y materiales orgánicos. Los materiales electrocrómicos inorgánicos (por lo general óxidos de metales de transición) exhiben electrocromismo cuando son oxidados o reducidos mediante la inyección (o salida) de electrones en la estructura del material, lo que provoca la modificación de su estructura de bandas. Este proceso es acompañado por la incorporación o salida de un ion de la estructura. El caso más estudiado es el trióxido de tungsteno (WO_3). El trióxido de tungsteno es un material incoloro, pero cuando es dopado (por iones litio, por ejemplo) los iones metálicos se insertan en la red cristalina del WO_3 para convertirlo en un material llamado bronce de tungsteno de fórmula general (M_xWO_3), y que tiene color azul. El fenómeno puede expresarse a partir de la ecuación siguiente:



Esta reacción es reversible, e irá a la derecha o izquierda dependiendo del signo del voltaje aplicado, y la intensidad del color depende de la cantidad de ion metálico insertado.

Entre los electrocrómicos orgánicos, comúnmente están los polímeros conductores, los cuales tienen por lo general un bajo costo y muestran excelentes propiedades electrocrómicas [1,3-7]. En general, los materiales electrocrómicos orgánicos tienen una mayor eficiencia de coloración que los inorgánicos debido a que usualmente los compuestos orgánicos tienen mayores absorptividades molares.

Un polímero conductor se considera como una macromolécula con cadena principal formada fundamentalmente por átomos de carbono unidos mediante enlaces conjugados (simples y dobles alternos). La extracción de un electrón del doble enlace conlleva a la formación de un radical catión (inestable). Por extracción de un segundo electrón se forma un catión mucho más estable que puede desplazarse por la cadena principal pasando por los

dobles enlaces conduciendo de este modo la electricidad. Cualquier proceso electrónico en estos polímeros, ya sea fotogeneración o transferencia de carga por dopaje, conduce a un proceso de relajación geométrica que inicia una modificación en la estructura electrónica original.

Básicamente el electrocromismo en polímeros conductores es debido a un cambio en la estructura electrónica del material. La característica estructural esencial que hace que un polímero tenga un cambio significativo en su estructura electrónica es su sistema de enlaces π conjugado extendido sobre un gran número de unidades monoméricas. Los procesos que hacen que un polímero cambie de propiedades aislantes a conductoras son reacciones redox (químicas o electroquímicas) llamados procesos de dopamiento. El dopado será tipo n o tipo p dependiendo del signo (negativo o positivo) de la carga insertada.

1.3.1. Dopado de polímeros :Características generales del proceso[4,7-8].

Aunque la terminología sea similar, los procesos de dopaje en polímeros conductores son bien diferentes del proceso de dopaje en semiconductores inorgánicos clásicos. La base de la diferencia está en que los semiconductores poseen una red rígida mientras que los polímeros conductores consisten de cadenas flexibles, lo cual favorece las deformaciones localizadas. En un semiconductor clásico, el dopaje es considerado como la introducción de impurezas dentro de la red cristalina con la consecuente formación de niveles dentro de la brecha energética, consideradas impurezas aceptoras o donadoras dependiendo de cuan cerca se encuentren de la banda de valencia o de conducción. En el caso de los polímeros el proceso es diferente. Las impurezas o agentes dopantes no se convierten en parte de la estructura del polímero, son insertadas dentro de la cadena polimérica pero pueden ser removidas fácilmente aplicando una fuerza eléctrica en sentido contrario a la que se necesita para introducir las dentro del polímero. Consecuentemente estos procesos son reversibles y pueden ser controlados mediante una polarización externa.

El proceso puede darse en una celda electroquímica con el electrolito conveniente. Por polarización anódica, el polímero es oxidado (tipo-p). Por polarización catódica, el polímero es reducido (tipo-n). El proceso también puede darse vía química. La característica más interesante de estos procesos de dopamiento es su reversibilidad, que hace que el polímero pueda ser usado como aislante o como conductor.

Los iones procedentes del electrolito son llamados aniones o cationes dopantes. Los procesos de oxidación y reducción que se llevan a cabo en el dopaje dentro de la celda electroquímica, conllevan a la formación de un complejo cargado que se compone del polianion o polication y el ion dopante en una estructura combinada donde el transporte electrónico va acompañado por la difusión del ion dopante en el polímero. Es un proceso complejo.

Como se verá en la siguiente sección los polímeros conjugados tienen una estructura de banda y una brecha de energía dada. Esta energía es una medida de la diferencia entre la banda de valencia y la banda de conducción y determina las propiedades ópticas y eléctricas del polímero. El proceso de dopaje modifica la estructura de banda generando nuevos niveles electrónicos, llamados defectos, que son responsables de la conducción y

también del cambio de color en algunos polímeros conductores. La remoción de un electrón (conducido por la oxidación del polímero, dopaje tipo $-p$) conlleva a la formación de una carga positiva en la cadena polimérica (radical catión, polarón), acompañada con una distorsión de la red que se asocia con procesos de relajación de la geometría de las estructuras aromáticas de las cadenas poliméricas hacia estructuras tipo quinoides. El carácter unidimensional de los polímeros promueve la localización de la carga creada por el dopante en la cadena y la relajación de la red alrededor de esta carga. El confinamiento de esta carga produce los llamados defectos en la red, que producen en la brecha de energía nuevos estados electrónicos.

1.3.2. Teoría de bandas en polímeros conductores [4,7,8].

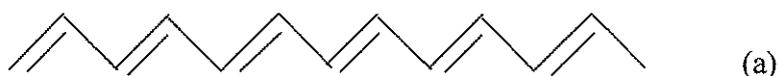
La conducción en polímeros conjugados de alta conductividad no puede compararse con la conducción metálica tradicional dado que mediciones experimentales indican que los portadores de carga en estos materiales tienen espín igual cero. No dan señales magnéticas. Tampoco es posible compararlos con semiconductores tradicionales y pensar en un proceso de dopaje similar dado que un proceso de dopaje tipo n implica una transferencia de electrones a la banda de conducción cuyo desplazamiento de electrones en la banda de conducción debe de dar una señal paramagnética.

Los estudios espectroscópicos revelaron la esencia de la teoría, cuya base está en que las moléculas orgánicas adoptan una geometría de equilibrio en dependencia de su estado, neutro o ionizado. Cuando se dopa un polímero, la transferencia de carga del agente dopante a la cadena polimérica, provoca una modificación (relajación) de la geometría local de la cadena implicando o provocando una modificación local de la estructura electrónica y esto puede traducirse como aparición de niveles electrónicos en brecha de energía o como también se conoce: defectos de la red.

El poliacetileno es tal vez el tipo de polímero conductor electrónico más simple, al menos desde el punto de vista estructural. Dos de los tres orbitales p de los átomos de carbono en poliacetileno están en forma de orbitales híbridos sp^2 , los cuales dan aparición al esqueleto de enlace sigma del polímero. El tercer orbital p forma un sistema π extendido a lo largo de la cadena de átomos de carbono. Podemos listar un número posible de estructuras para el poliacetileno usando la idea de enlaces alternos. En la figura 1.2 (a) notamos que el poliacetileno tiene dos estructuras *trans* que lo hacen ser energéticamente degenerado, es decir ambas estructuras son energéticamente equivalentes y termodinámicamente estables. En cambio para el *cis*-poliacetileno, sus dos estados fundamentales no son degenerados. El hecho de que el *trans*-poliacetileno tiene un estado fundamental degenerado implica la posible presencia de defectos estructurales o deformaciones locales en la cadena polimérica, localizados en regiones donde hay cambio en la alternancia de los enlaces (efecto de distorsión de Peierls). Este defecto da lugar a la aparición de un electrón desapareado entre las dos fases *trans* degeneradas del poliacetileno donde se invierte la alternancia de enlaces, dando una carga total igual a cero. Este defecto neutral es llamado solitón (Fig.1.2.(b)). Notamos que el defecto genera un nuevo estado de energía que se localiza en la mitad de la brecha de energía.

El estado cuántico de un solitón puede estar vacío u ocuparse hasta por dos electrones, así que, puede estar cargado positivamente o negativamente. Cuando el electrón es removido en una oxidación electroquímica por un dopante aceptor de electrones, el solitón se carga positivamente, con espín igual a cero. De la misma manera la ocupación doble inducida por un dopante donador en una reducción electroquímica lleva a un estado cargado negativamente de espín igual a cero. Cuando la carga es agregada o removida de la cadena polimérica por un proceso de dopado, la situación se localiza en los estados a mitad de la brecha de energía, ya que el estado solitón provee el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) por inyección de la carga y el orbital molecular más bajo no ocupado (LUMO) por remoción de la carga. El defecto es móvil, y puede desplazarse fácilmente a lo largo de la cadena polimérica. Por tanto, se observa que la conductividad intrínseca del polímero puede modelarse en término del movimiento de defectos a lo largo de la cadena.

Estructuras
Degeneradas



Trans

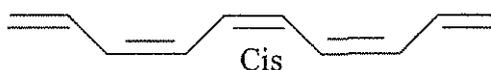


Trans



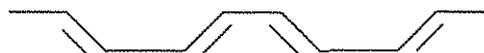
Defecto solitón en límite de fase

Estructuras
no Degeneradas



Cis

(c)



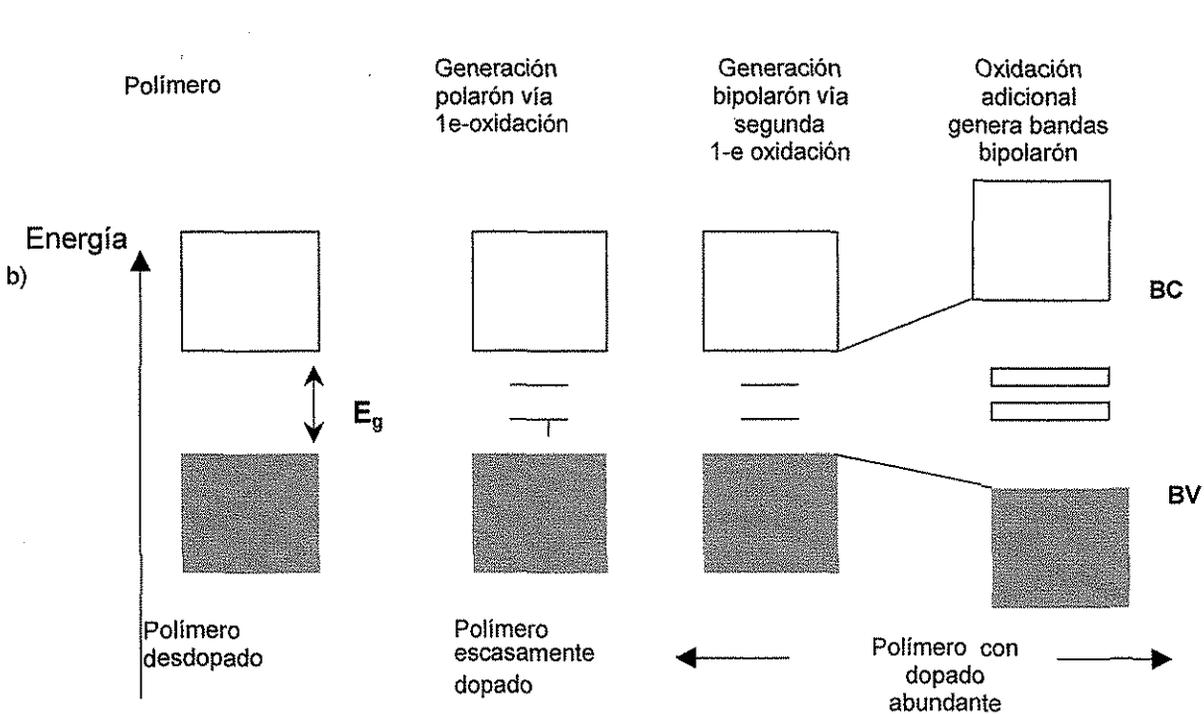
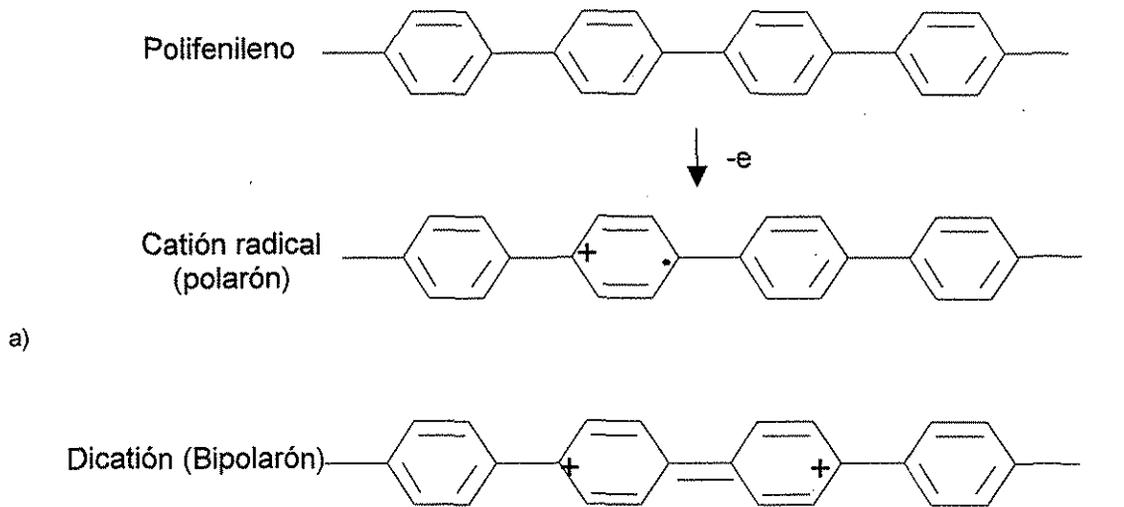
Cis

Fig. 1.2. (a) Estructuras degeneradas del *trans*-poliacetileno. (b) Defecto solitón en el límite de fase. (c) Estructuras *cis*-poliacetileno no degeneradas.

El poliacetileno es el único polímero que presenta degeneración *trans*, todos los demás polímeros conjugados tienen estado base no degenerado. En estos casos no es posible utilizar el concepto de transporte solitón porque, si dos regiones separadas por un defecto topológico no son energéticamente degeneradas, entonces la configuración más estable

energéticamente es el apareamiento de solitones, lo cual da origen a los polarones y bipolarones. (Fig. 1.3)

Una imagen general de polímeros con estado base no degenerado es como sigue: el polímero neutro tiene la banda de valencia llena y la banda de conducción vacía, separadas por una brecha de energía. El dopado o impurificado, remueve un electrón y da como resultado la generación de dos niveles polaron. Una oxidación adicional remueve un segundo electrón para generar un bipolaron. A niveles de dopados altos, los bipolarones interactúan para formar bandas bipolarónicas.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Fig.1.3. (a) Generación de polarones y bipolarones en polímeros orgánicos conjugados. (b). Estructura de bandas de polímeros conjugados como función del nivel de dopaje.

En polímeros que tienen estructuras aromáticas, la relajación de la red es hacia estructuras tipo quinoides y los defectos (polarones y bipolarones) son relacionados con el nivel de dopaje. Cuando crece el nivel de dopaje, los estados bipolarones se solapan y forman las bandas de bipolarones y estas bandas se unen con la banda de valencia y la banda de conducción conduciendo a un estado parecido al metálico.

1.3.3. Ventajas de los polímeros conductores y Aplicaciones. [4]

El hecho de que los polímeros puedan experimentar cambios en sus estados de oxidación hacia formas aislantes y conductoras hace que se conviertan en materiales muy atractivos para diferentes aplicaciones. Existe mucho interés en el estudio de polímeros como materiales electrocrómicos y los esfuerzos se concentran ahora en la utilización de estos materiales en dispositivos electroquímicos, donde pueden reemplazar a los electrodos convencionales y mejorar sustancialmente el diseño y versatilidad, así como aumentar la confiabilidad y la eficiencia. Los polímeros conductores, durante un proceso de carga y descarga se comportan como una mezcla de conductor iónico y electrónico, mejorando los electrodos convencionales basados en intercalación de compuestos inorgánicos.

Dependiendo de las condiciones de preparación, pueden obtenerse películas delgadas poliméricas con estructura abierta. Esta es una característica importante del material de electrodo, donde la cinética de carga y descarga está controlada fundamentalmente por la difusión de iones dopantes dentro y fuera de la matriz polimérica. Aprovechando estas características se construyen dispositivos de alta eficiencia, como son los supercapacitores, importante en el mercado electrónico.

Otra característica importante de estos polímeros conductores está relacionada con el cambio de color inducido y controlado por el dopaje y desdopaje químico o electroquímico, lo que permite que polímero pueda ser utilizado como un dispositivos ópticos, tales como *displays* y dispositivos electrocrómicos. Estos dispositivos se usan en la industria automotriz en el diseño de espejos retrovisores, y en la arquitectura, el control energético de las construcciones.

1.4. Polianilina (PANI) [7 -16].

Entre los polímeros conductores la polianilina (PANI) tiene un interés particular debido a su facilidad de síntesis, su alta conductividad, alta reversibilidad redox, cambio rápido de color de la película cuando se varía el potencial y buena estabilidad térmica. La polianilina puede ser polimerizada en soluciones acuosas. Dadas todas estas propiedades la polianilina se considera un material excelente para su uso como electrodo de batería, dispositivos electrocrómicos y sensores de gases, entre otros.

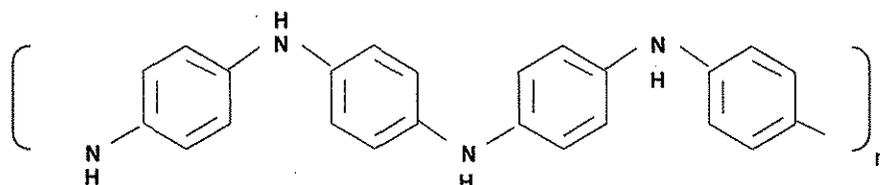
1.4.1 Estructura molecular y diferentes estados de oxidación de la PANI [9,10].

La polianilina es el producto polimérico oxidado de la anilina bajo condiciones ácidas, conocido en 1862 como nigranilina [9]. A inicios del siglo XX los químicos orgánicos investigaron la estructura de este compuesto y llegaron a la conclusión de que el mismo pasa por diferentes formas en dependencia del estado de oxidación. Las diferentes formas fueron denominadas como sigue: Leucoemeraldina (estado reducido), emeraldina base (estado medio oxidado), Pernigranilina (estado totalmente oxidado).

Es una amina poliaromática y su fórmula general es $[(-B-NH-B-NH)_y(-B-N=Q=N-)_{1-y}]_x$, en la cual B y Q denotan los anillos benzoides y quinoides respectivamente. Aquí $1-y$ describe el estado de oxidación; $1-y = 0$ quiere decir que el polímero está reducido (leucoemeraldina); $1-y = 0.5$ significa que el polímero está oxidado a la mitad (emeraldina); $1-y = 1$ indica que el polímero está totalmente oxidado (pernigranilina).

Leucoemeraldina

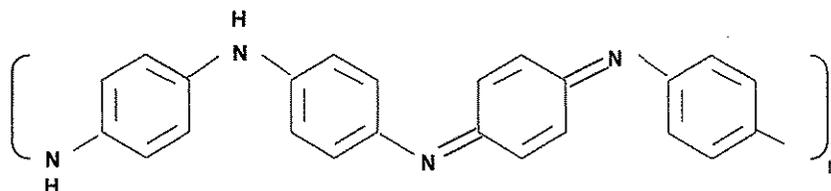
La leucoemeraldina es la polianilina en forma reducida, en la cual todos los átomos de nitrógeno tienen un átomo de hidrógeno. En este caso los nitrógenos tienen un plano sencillo, el cual es común para todos los enlaces N-C y N-H.



Tiene color blanco transparente, pero es inestable al aire, en el cual se oxida y cambia de color desde amarillo hasta violeta [11].

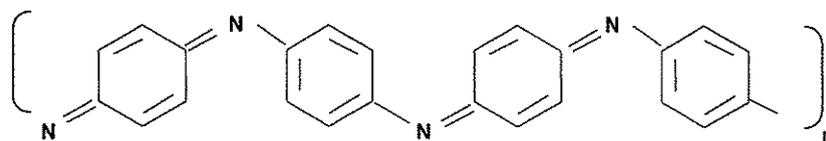
Emeraldina base

La emeraldina base (EB) es la forma medio oxidada, la mitad de los nitrógenos, de aminos pasan a la forma imino mediante la oxidación. Es de color azul.



Pernigranilina

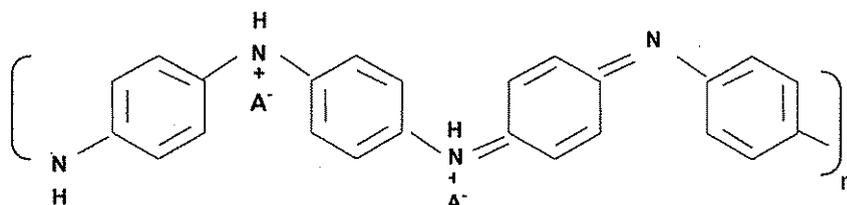
La pernigranilina es la polianilina totalmente oxidada: todos los nitrógenos pasan a la forma de nitrógenos iminos. Es de color azul violeta y estable en el aire.



La PANI puede ser conductora sólo en su estado oxidado en un medio ácido como el HCl, y el material resultante es la sal de emeraldina (ES), que tiene un color verde oscuro. Si esta sal se pone en contacto con una solución básica, se transforma en la base de emeraldina (EB) el cual es una material aislante de color azul. El estado conductor de la PANI puede obtenerse en su estado oxidado 50% (emeraldina base) ($y = 0.5$).

Emeraldina Sal (ES)

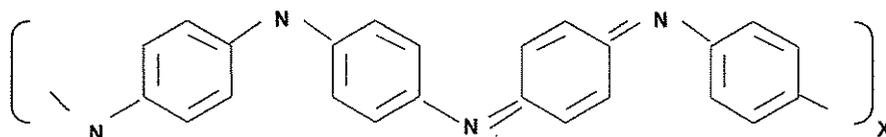
La emeraldina sal es la forma protonada de la emeraldina base. Es el estado conductor de la polianilina y es de color verde.



1.4.2 Estructura de banda de PANI [12].

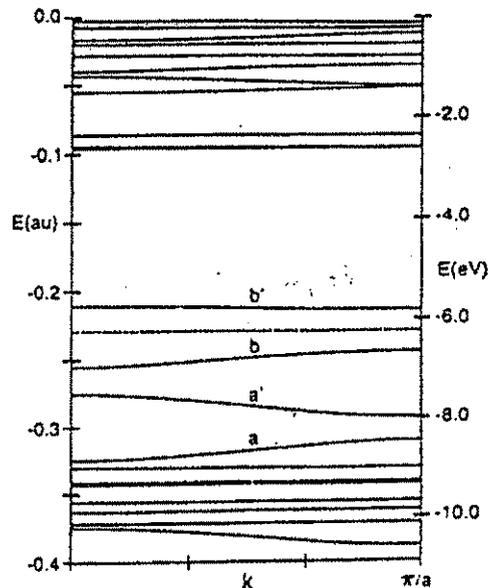
Emeraldina Base (EB)

La celda unitaria de la emeraldina base contiene 4 unidades aromáticas con átomos de nitrógeno. En la forma reducida de la EB, cada anillo aromático enlazado a un nitrógeno tiene un número par de electrones π : seis por anillo y dos por nitrógeno. Debido a la oxidación, en la parte oxidada hay dos electrones π menos por dos unidades anillo-nitrógeno.



Teniendo en cuenta que la celda unidad contiene 4 unidades anillo-nitrógeno, la banda ocupada superior se divide en 4 bandas etiquetadas en ramas a, a', b y b', en la figura 1.4 se describe de manera cualitativa. Puesto que no hay simetría en el plano de deslizamiento debido a que aparece un anillo con geometría quinoide entre los nitrógenos imínicos, no hay degeneración en el extremo de la zona de Brillouin y así se abren brechas entre todas las ramas a, a', b y b'. Debido al proceso de oxidación, la banda b' está vacía y constituye la banda no ocupada más baja de la emeraldina.

Las ramas llenas a, a' y b tienen contribuciones de orbitales atómicos localizados en los 3 anillos que poseen una geometría aromática; ellos están delocalizados sobre estos 3 anillos. Por otro lado la banda b', no ocupada, está mayormente localizada sobre el anillo quinoide. La transición electrónica involucra la formación de un hueco distribuido sobre los anillos aromáticos y un electrón localizado mayormente sobre el anillo quinoide. Esto está relacionado tanto con efectos internos (tipo Peierls) como con efectos externos (estructura química).



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

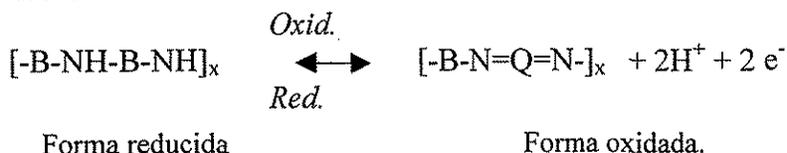
Fig.1.4. Estructura de bandas VEH (Hamiltoniano Efectivo de Valencia) de la emeraldina base [12].

1.4.3 Protonación de la PANI y mecanismo de dopado [9-16].

La polianilina es un polímero típico basado en fenileno. Tiene un grupo flexible -NH- unido por ambos lados al grupo fenilo en la cadena polimérica. La protonación y desprotonación puede ser debida a la presencia del grupo -NH-.

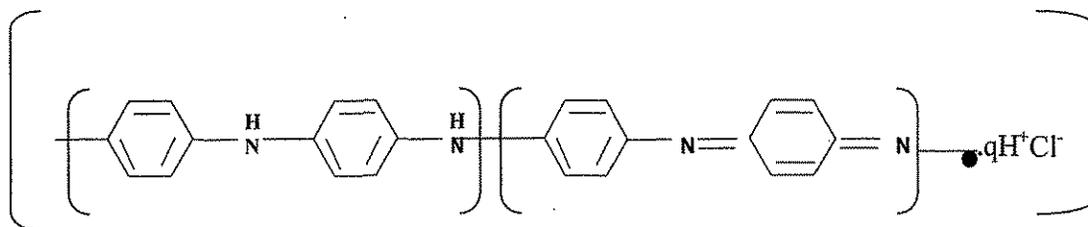
La forma reducida de la polianilina contiene dos anillos benzenoides, mientras que la forma oxidada contiene un anillo benzenoide y uno quinoide. En ambos casos los átomos de nitrógeno en la unidad repetitiva pueden ser protonados, dependiendo del pH de la solución a la cual el polímero se expone. La conversión de la unidad repetitiva (-B-NH-B-NH) a la

unidad repetitiva (-B-N=Q=N-) involucra la oxidación o pérdida de dos electrones y dos iones H^+ :



Como se puede observar, ambas formas, oxidada y reducida, no llevan carga por encontrarse en estado base libre. Todas las unidades repetidas (base emeraldina, leucoemeraldina, pernigranilina), en principio pueden ser convertidas a las formas sal mono o diprotonada mediante el tratamiento con un ácido de fortaleza apropiada. En soluciones ácidas cuyo pH es aproximadamente igual a cero se obtiene la emeraldina diprotonada. A valores de pH mayores que cero, hasta $pH = 3$ se obtiene la emeraldina protonada. A valores de pH mayores de 4 ya no hay protonación.

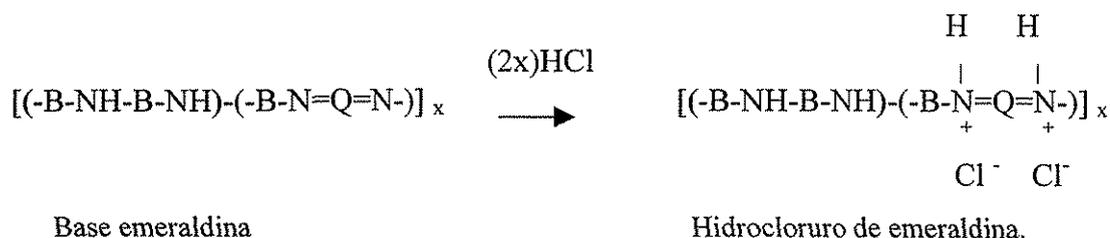
La sal de emeraldina puede ser fácilmente sintetizada mediante una polimerización oxidativa de anilina en medio acuoso. Existen varios agentes oxidantes que pueden ser utilizados para la oxidación del monómero, pero el más comúnmente usado es el persulfato de amonio en HCl. El producto es un precipitado verde oscuro de composición empírica aproximadamente como se muestra a continuación.



donde $q \cong 1.68$. Tal composición se describe como base emeraldina protonada 42%, es decir, el 42% de todos los átomos de nitrógeno en el polímero, sin importar si son de la forma imina o amina, están protonados. Este polímero puede ser desprotonado usando hidróxido de amonio, en este instante el polímero pasa a la forma de base de emeraldina de color azul. El grado de protonación y conductividad eléctrica resultante puede controlarse cambiando el pH de la solución ácida dopante.

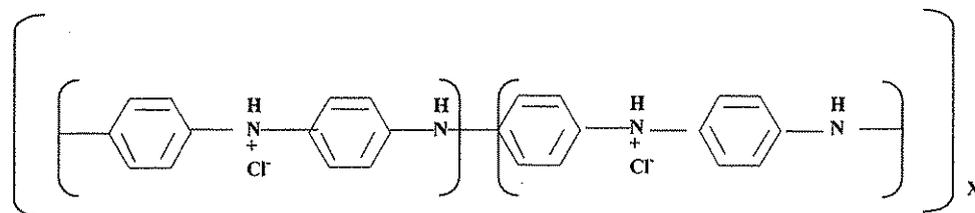
No existe evidencia clara de protonación preferencial de nitrógenos aminos o iminos mediante el tratamiento de la base con un ácido protónico. No obstante se cree que preferentemente se protonan los sitios iminos. Estudios más recientes muestran que dependiendo del pH del medio, algunos sitios aminos son también protonados para dar grupos $(-NH_2)^+$ antes de que todos los sitios iminos sean protonados. Se cree que la fortaleza básica de los átomos de nitrógeno amínico es mayor que la de los nitrógenos imínicos, por tanto podría esperarse que los primeros fueran preferentemente protonados. Otros autores creen que por el contrario, son preferentemente protonados los nitrógenos imínicos en pH igual a cero [13].

La protonación máxima ocurre según el siguiente esquema:



Este proceso implica un nuevo tipo de dopado de un polímero conductor. Es decir hubo una adición de protones al polímero original (base emeraldina) y no la oxidación parcial de su sistema de enlaces π conjugado, como es el caso en el dopado tipo-p de otros polímeros conductores. El número de electrones asociados con el polímero conductor (hidrocioruro de emeraldina) no experimenta cambio durante el proceso de dopado con el ácido protónico [14, 15].

La estructura final del polímero protonado es la sal de emeraldina: un catión radical polisemiquinona. Su forma de resonancia consiste en dos polarones (cationes radicales) separados, como se muestra en el esquema a continuación:



De la forma de resonancia alternativa se observa que la carga y el espín son colocados sobre el otro grupo de átomos de nitrógeno de tal manera que se espera que la estructura total tenga delocalización de spin y carga extendida que de lugar a la aparición de una banda de conducción polarón, con la mayoría de la carga positiva residiendo sobre los átomos de nitrógeno. Este exhibe una densidad de estados finita a la energía de Fermi[13,15].

Finalmente en la figura 1.5 se resume este proceso de dopado (protonación) de la emeraldina base en un esquema representativo bidimensional, el cual nos da una idea de la geometría de estas macromoléculas [15]. La sal de emeraldina de la PANI muestra alta conductividad a causa de la conjugación π - extendida a lo largo de la cadena polimérica, la cual depende del grado de oxidación (protonación) y puede encontrarse en varios ordenes de magnitud. De acuerdo a las referencias [12,15,16] la protonación de la emeraldina base lleva a la formación de un radical polisemiquinona.

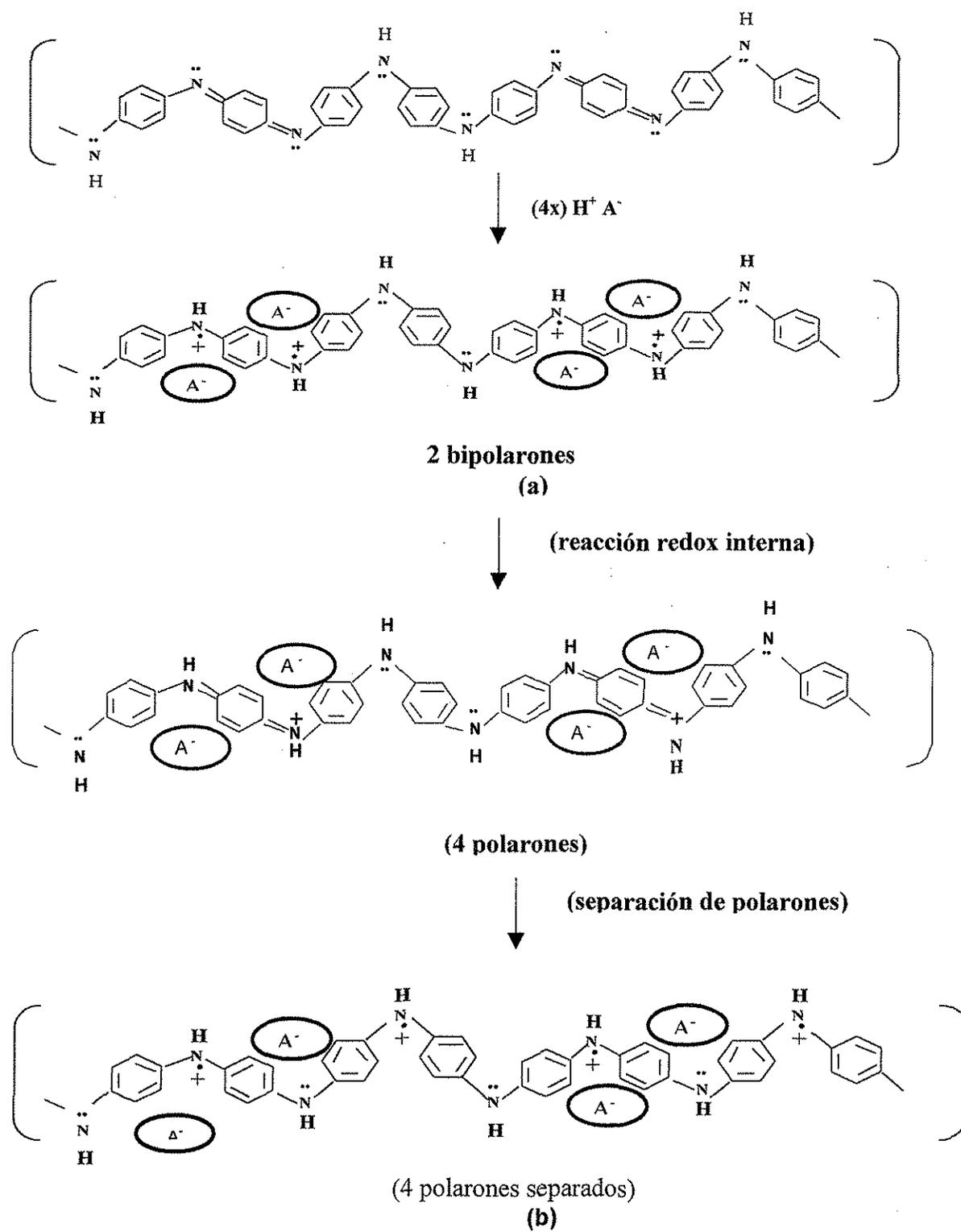


Fig. 1.5 .Mecanismo de dopado de la forma base emeraldina de PANI [9,12].

1.5. Síntesis de PANI [9,10,17]

La polianilina puede ser preparada por oxidación directa de la anilina (monómero) usando un oxidante químico apropiado o mediante una oxidación electroquímica sobre diferentes materiales de electrodos. Volkov [17] considera improbable que los productos obtenidos por electrólisis presenten estructuras análogas a aquellas obtenidas en oxidación química en solución. Afirma que en el primer caso, la polimerización es debida a radicales libres adsorbidos en la superficie del electrodo y en el segundo caso se debe a radicales distribuidos en la solución. La mayoría de los autores coinciden en que las características del polímero dependen del modo de síntesis. Dos de los más comunes modos de síntesis son la síntesis electroquímica y la síntesis química clásica.

La formación de películas de polianilina en solución se lleva a cabo fundamentalmente bajo condiciones ácidas con pH entre 0 y 2 y en presencia de un oxidante. Se sabe por experimentos electroquímicos que la polimerización por oxidación de la anilina ocurre en potenciales de 0.8 V (vs ECS), por tanto existen una serie de oxidantes capaces de llevar a cabo la oxidación de la anilina, entre ellos Cl_2 , HF, persulfato, agua, etc. La función del oxidante es extraer un protón de la molécula de anilina sin formar enlaces de coordinación fuertes con el substrato intermediario ni con el producto final. La constante de disociación del ácido (pK_a) es un aspecto importante en la síntesis de la polianilina debido a que el equilibrio de protonación envuelve exclusivamente el segmento diamina-quinona, que tiene dos nitrógenos con $pK_{a1} = 1.05$ y $pK_{a2} = 2.55$. De esta forma cualquier ácido cuyo valor de pK_a caiga dentro de este intervalo de valores podrá ser usado como dopante [9].

1.5.1. Síntesis electroquímica; Mecanismo de polimerización

La oxidación anódica de la anilina utilizando un electrodo inerte (generalmente platino) es el método más usado de electropolimerización. La técnica comúnmente empleada es la voltamperometría cíclica, la cual además de ser un método de síntesis, da información acerca del mecanismo de crecimiento del polímero, el comportamiento redox y el modo de conducción electrónica[9].

La síntesis electroquímica de un polímero conductor es un proceso electro-orgánico. Aquí la especie activa es generada en la superficie del electrodo mediante una transferencia electrónica entre el substrato molecular y el electrodo. La molécula adherida en el substrato es transformada en radicales aniones o cationes en dependencia de la dirección de la transferencia electrónica. La característica particular de una reacción en el electrodo es que ésta depende del potencial aplicado a la superficie del electrodo. La proporción de la reacción es convenientemente medida como corriente, debido a que cada reacción elemental es acompañada por la transferencia de una unidad de carga a través de la interfase, en este caso la interfase es creada entre el electrodo (material de electrodo) y la solución. La electropolimerización es una vía de síntesis directa. Los materiales de electrodos generalmente usados son metales de transición y metales nobles. El equilibrio de electrones entre las dos fases en contacto es alcanzado cuando las energías de los niveles de Fermi son iguales, así el flujo de electrones irá en un sentido u otro, en dependencia de las funciones de trabajo de ambas fases.

La oxidación de la anilina en la superficie anódica puede ocurrir en diferentes etapas (Fig.1.6). Los más recientes estudios de electropolimerización de la anilina conducen al hecho de que este proceso puede ocurrir por diferentes mecanismos de ataque en dependencia del potencial de electropolimerización aplicado. Estos mecanismos demuestran claramente la importancia de la reactividad del monómero y pueden ocurrir mediante diferentes secuencias de reacciones que comprenden la adición sucesiva de la forma neutral o una o dos formas oxidadas de unidades del monómero de anilina en crecimiento hasta la formación del polímero.

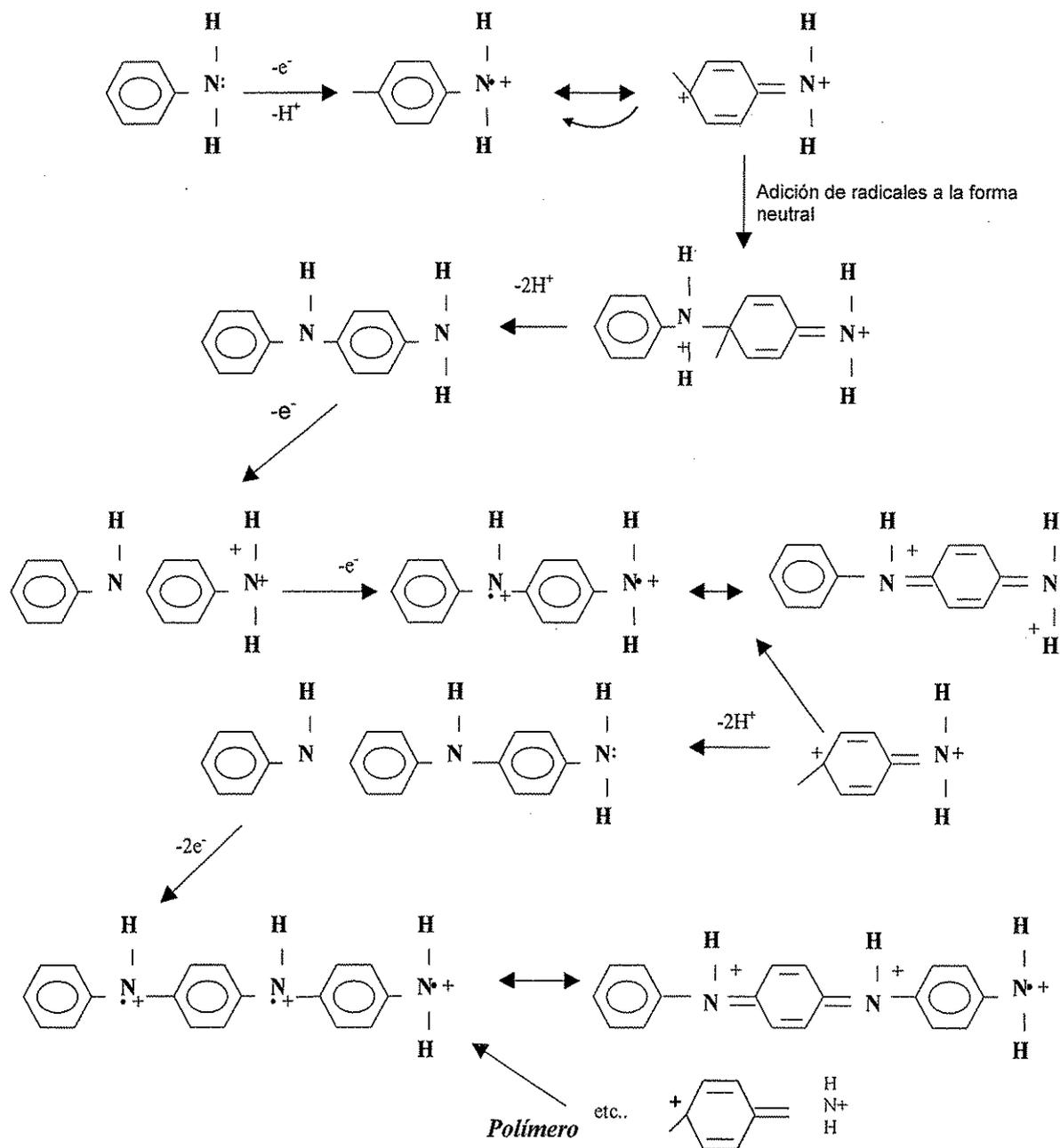
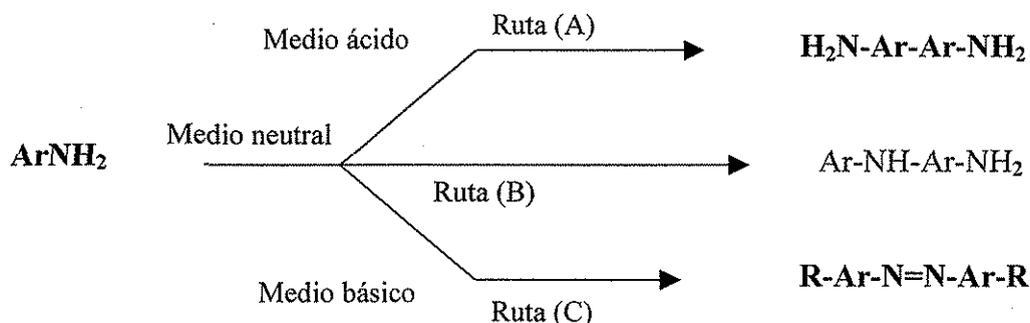
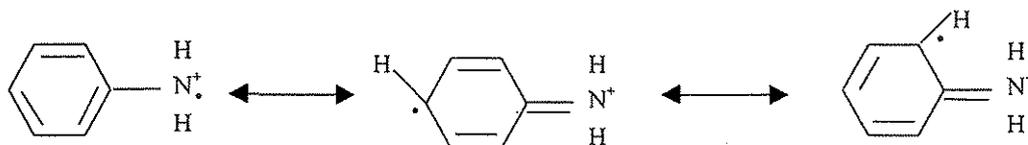


Fig.1.6. Mecanismo de polimerización electroquímica de la polianilina [9,10]

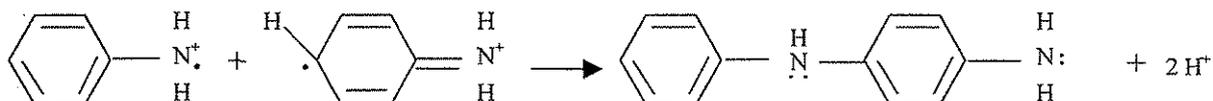
Otro aspecto importante es la dependencia de la reacción con el pH del medio. Muchos autores coinciden en la observación de los diferentes cursos de la reacción de acuerdo a las condiciones del electrolito. La reacción puede ser escrita como aparece a continuación:



Este radical catiónico establece resonancia con varias formas canónicas:



Estos pueden combinarse en varios caminos. El camino fundamental involucra el acoplamiento cabeza-cola o sustitución 1-4 conduciendo a la formación de p-aminodifenilamina.



1.5.2. Depósito químico [18].

El depósito por baño químico (DBQ) es también conocido como crecimiento de partículas en solución, precipitación controlada o simplemente depósito químico y ha sido durante muchos años un método de obtención de películas delgadas de diferentes materiales inorgánicos y orgánicos para diferentes aplicaciones. Este método es hoy uno de los más atractivos por no requerir de instrumentación sofisticada. La formación de una fase sólida envuelve dos etapas fundamentales:

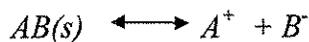
1. Nucleación
2. Crecimiento de partícula.

Para cualquier precipitado existe un número mínimo de iones o moléculas conocido como núcleo que son requeridas para producir una fase estable en contacto con una solución. La formación de núcleos o nucleación es necesaria para la formación de precipitados. La nucleación en solución consiste en que los clusters de moléculas formadas experimentan

Para cualquier precipitado existe un número mínimo de iones o moléculas conocido como núcleo que son requeridas para producir una fase estable en contacto con una solución. La formación de núcleos o nucleación es necesaria para la formación de precipitados. La nucleación en solución consiste en que los clusters de moléculas formadas experimentan una rápida descomposición y las partículas se combinan para crecer hasta cierto espesor de película. El crecimiento de la partícula depende de las condiciones de deposición, tales como temperatura, velocidad de agitación, pH y concentración de la solución.

a) *Concepto de solubilidad y producto iónico.*

Una sal AB soluble cuando es disuelta en agua se obtiene una solución saturada que contiene A y B iones en contacto con el sólido no disuelto AB. Y se establece un equilibrio entre la fase sólida y la fase en solución como sigue:



Aplicando la ley de acción de masa tenemos:

$$K = \frac{C_{A^+} C_{B^-}}{C_{AB}}$$

donde C_{A^+} y C_{B^-} son las concentraciones de los iones A^+ y B^- en la solución, y C_{AB} es la concentración de la fase sólida (la sal). Por el hecho de que la concentración del sólido puro es constante tenemos que

$$C_{AB(s)} = \text{Constante} = K' \Rightarrow$$

$$K = \frac{C_{A^+} C_{B^-}}{K'}$$

Como K y K' son constantes, el producto KK' también será una constante, llamada K_s , de esta forma:

$$KK' = C_{A^+} C_{B^-} \quad \text{y} \quad K_s = C_{A^+} C_{B^-}$$

La constante K_s es llamada producto de solubilidad (PS) y $C_{A^+} C_{B^-}$ es llamado producto iónico (PI). Cuando la solución es saturada, el producto iónico es igual al producto de solubilidad, y existe por tanto un equilibrio entre el electrolito en contacto con la fase sólida. Cuando el producto iónico excede el producto de solubilidad, por ejemplo: $PI/PS = S$ donde $S > 1$, la solución está sobresaturada, ($S = \text{grado de sobresaturación}$) y ocurre la precipitación, los iones se combinan en el substrato y la solución para formar los núcleos. Para la buena deposición de una película delgada sobre un substrato es necesario evitar la precipitación espontánea.

En el caso de la polimerización de la anilina, las moléculas del monómero son desprotonadas por el oxidante dando lugar a la formación de iones radicales. Estos iones se combinan para formar primeramente oligómeros y posteriormente el polímero. Conforme aumenta el tamaño de la cadena de oligómeros de anilina disminuye el producto de solubilidad.

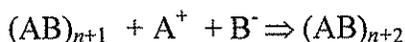
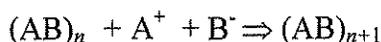
Existen tres factores fundamentales que afectan el producto de solubilidad: la temperatura, el solvente y el tamaño de la partícula. La dirección del cambio de solubilidad es función de la temperatura. El equilibrio entre el precipitado y sus iones en solución será desplazado de acuerdo al calor de la reacción, sea endotérmica o exotérmica. Usando un solvente de baja constante dieléctrica, la solubilidad de una sustancia moderadamente insoluble en agua puede ser reducida por la adición de alcohol o cualquier otro solvente miscible en agua. Cuando el tamaño de partícula decrece, la solubilidad crece.

b) Formación de precipitado en solución.

El espesor de la película depositada es determinada por las condiciones experimentales, prevaleciendo el tiempo de deposición. La temperatura, la velocidad con que se mezclan los reactivos, la concentración de los reactivos y la solubilidad del precipitado son variables que afectan el tamaño de la partícula. Todos ellos pueden estar relacionados con la sobresaturación relativa del sistema. Para cualquier precipitado, hay un número mínimo de iones o moléculas requerida para producir una segunda fase estable, llamada núcleo, en contacto con la solución. La velocidad a la cual el núcleo se forma en la solución es dependiente del grado de sobresaturación. La velocidad de formación de núcleos aumenta exponencialmente en soluciones altamente sobresaturadas.

La velocidad de nucleación = $K_o(M-S)^X$ provisto que $X > 1$, donde M es la concentración del soluto en solución y, K_o y X son constantes.

La segunda etapa es el crecimiento de partículas ya presentes en la solución. Esto comienza cuando está presente el núcleo. En el caso de sólidos iónicos, el proceso envuelve deposición de cationes o aniones en sitios apropiados. Esquemáticamente puede ser representado mediante las ecuaciones siguientes:



donde, n es el número de iones A^+ y B^- requeridos para dar la fase estable $(AB)_n$. La velocidad de crecimiento es directamente proporcional a la sobresaturación. La velocidad de crecimiento puede expresarse de la siguiente manera:

$$\text{Velocidad de crecimiento} = K'_o a(M - S),$$

donde a es el área de superficie expuesta del sólido y K'_o es una constante, la cual es característica de los precipitados en particulares.

1.6. Electrolitos poliméricos [19, 20].

Dentro del campo de la electroquímica el tópico de los electrolitos, que no es más que el estudio de las sales disueltas en solventes, es considerado como una disciplina bastante completa.

Los electrolitos poliméricos constituyen una nueva área de investigación, la misma recibe una amplia atención debido a su diversas aplicaciones fundamentalmente en dispositivos electrocrómicos y baterías. Estos materiales consisten de sales disueltas en sólidos, en especies coordinantes o en solventes poliméricos. Hasta ahora los conocimientos acumulados en este campo, producto del examen cuidadoso y observación de un amplio espectro de distintos electrolitos y de algunos estudios detallados de unos pocos modelos, han sido suficientes y han hecho posible el establecimiento de principios generales.

Básicamente son formados usando un polímero neutro polar y una sal monovalente. La formación de un polímero electrolito podría ejemplificarse de la siguiente manera:



Las investigaciones en nuevos electrolitos poliméricos ha sido guiada por el principio de que el transporte iónico es fuertemente dependiente del movimiento local del polímero (movimiento segmental). De acuerdo a varios criterios termodinámico en la formación de un electrolito polimérico, o disolución de una sal en un solvente polimérico, vía la ecuación anterior, hay que considerar los siguientes factores:

- Energía de red de la sal: Debe ser relativamente baja.
- Densidad de energía cohesiva del polímero: Debe ser baja. Esto estará favorecido por las bajas temperaturas de transición vítrea.
- Solvatación del catión, formación de enlaces coordinados entre los cationes y los átomos coordinantes disponibles en el polímero. Normalmente esto requiere de una alta concentración de grupos polares.
- Interacción electrostática entre los iones disueltos. El sistema debe conducirse a la disminución de las interacciones entre los iones de la sal y sean remplazadas por las interacciones entre el catión y el polímero.

En la práctica, los factores determinantes de la disolución de una sal en un polímero son la energía de la red de la sal y la solvatación del catión por las cadenas del polímero.

1.6.1. Mecanismo de conducción iónica.

Es importante hacer una distinción entre transporte iónico en compuestos de bajos pesos moleculares (líquidos, solventes) y compuestos de altos pesos moleculares (sólidos, polímeros). En el primer caso los iones se mueven con el electrolito y el transporte se relaciona con la viscosidad macroscópica del electrolito. Esto igualmente se cumple para polímeros de bajo peso molecular. Por encima de un valor límite de peso molecular los iones tiene que desolvatare parcialmente para poder moverse, aquí el transporte iónico se hace independiente de la viscosidad macroscópica del electrolito. Aquí las cadenas del polímero, al crecer en longitud, se enmarañan y entrecruzan y no pueden moverse con los iones sobre grandes distancias. La viscosidad macroscópica del electrolito relacionada con

mecanismos de transporte iónico en polímeros sólidos se hace distintivo cuando refiere la viscosidad de segmentos cortos de cadenas poliméricas.

Para formar un buen electrolito polimérico sólido con cationes móviles debe haber un buen balance en cuanto a la fortaleza del enlace polímero – catión. Este debe ser lo suficientemente fuerte para propiciar que la sal sea disuelta en el mismo, y al mismo tiempo, suficientemente débil para que permita la movilidad del catión. Los polímeros electrolitos pueden ser considerado entonces como fluidos extremadamente viscosos donde el movimiento local del solvente polimérico actúa como transportador de iones.

Los polímeros electrolitos son usualmente ejemplificados mediante polieteres tales como el polietilenoóxido (PEO), y el polipropilenoóxido (PPO), polietilenoimina (PEI), etc. Estos polímeros pueden coordinarse con un amplio rango de sales, donde las sales de litio son las más comunes.

La conductividad en polímeros electrolitos es generalmente estudiada por encima de la temperatura de transición vítrea. Esta es interpretada primeramente en términos de la ecuación empírica de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF), y luego más extensivamente en términos de la teoría dinámica de enlaces por percolación. La ecuación de VTF para la conductividad, σ , del complejo sal – polímero es escrita como :

$$\sigma_i = A_0 T^{1/2} \exp[-E_a / R(T - T_0)]$$

donde A_0 es un prefactor dependiente débilmente de la temperatura, T_0 corresponde a la temperatura de transición vítrea del polímero (T_g) y E_a es la energía de activación. La dependencia funcional puede ser descrita por un modelo en el cual el movimiento de las cadenas del polímero sea crucial para el transporte iónico. El modo de transporte es mediante el movimiento semi al azar de segmentos cortos de cadenas poliméricas que promueven el movimiento de los iones mediante la formación y rompimiento de la esfera de coordinación del ión solvatado (catión – oxígeno) proporcionando un espacio (volumen libre) en el cual el ion pueda difundir bajo la influencia de un campo eléctrico.

Un complejo sal-polímero cristalino exhibe una conductividad inferior que la de uno de naturaleza amorfa por encima de su temperatura de transición vítrea, donde los segmentos del polímero se mueven rápidamente. Esto indica la importancia del movimiento segmental en el transporte iónico.

Tal y como sucede en electrolitos comunes, la conducción protónica es muy diferente de los otros iones. Debido a la alta naturaleza polarizante los iones H^+ este es enlazado mediante un enlace invariablemente covalente. Existen varias clases de polímeros electrolitos conductores de protones, por ejemplo el PEO y PEI forman complejos con los ácidos H_3PO_4 y H_2SO_4 y exhiben conductividades a temperatura ambiente del orden de los $10^{-5} S cm^{-1}$ aproximadamente.

Una matriz conductora completamente diferente es formada mediante una disolución de un polímero iónico en un medio acuoso para dar un polielectrolito. Los polímeros iónicos son un híbrido de sales iónicas y polímeros covalentes y pueden tener características estructurales de ambos medios. Estos son formados por la interacción de las mitades aniónicas y cationicas donde, más comúnmente, una es polimérica y la otra es el contraión covalentemente enlazados con el polímero, y aquí solamente el contraion es móvil. Como los polielectrolitos sólo contienen una especie iónica movible, la interpretación de la conductividad se simplifica grandemente.

CAPITULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS .

En el proyecto de trabajo se planteó la síntesis de la polianilina por métodos químicos y electroquímicos. Igualmente se planteó la síntesis de películas de polianilina compuesta con el ácido poli 2-acrilamido2-metil-propanosulfónico (PAMPS) mediante depósito químico, y su posterior caracterización por métodos electroquímicos y ópticos. Para la caracterización óptica se construyeron dispositivos electrocrómicos en forma de sandwich. El espesor de la película y calidad del depósito fue determinado mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), y la incorporación del ácido macromolecular en la estructura de la PANI fue confirmada con FT-IR.

2.1. Purificación de anilina.

A temperatura ambiente la anilina es un líquido de color amarillo claro y transparente. Al ponerse en contacto con el aire se oscurece hasta adquirir una tonalidad marrón debido a su oxidación y probablemente formación de oligómeros [21].

El monómero de anilina (J.T. Baker, 99.7 %) fue debidamente purificado mediante una bidestilación, la cual se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno a una temperatura entre 180-184° C, utilizando un sistema de destilación simple.

2.2. Preparación de películas delgadas de polianilina por depósito electroquímico.

Para el depósito electroquímico fue usado un analizador voltamperométrico de celda electroquímica BAS CV 50 W acoplado a una computadora. La celda electroquímica fue un sistema de tres electrodos. El electrodo de trabajo consistió de un substrato de vidrio conductor (ITO), $R_{\square} \approx 8-12 \Omega$, Delta Technologies, USA), con un área aproximada de 2.5 cm². Como contraelectrodo se usó una malla de platino y como electrodo de referencia fue utilizado un electrodo de Ag/AgCl. El sistema es como se muestra en la figura 2.1.

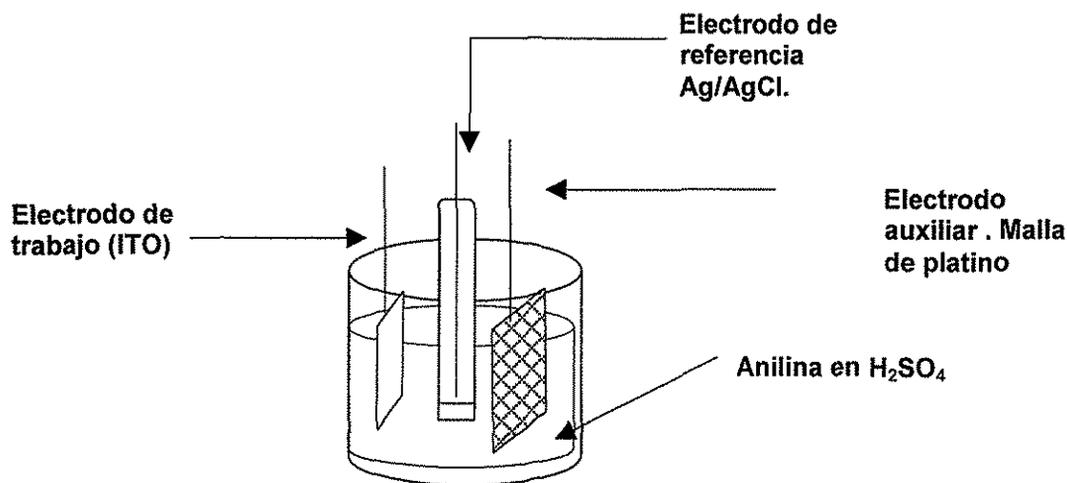
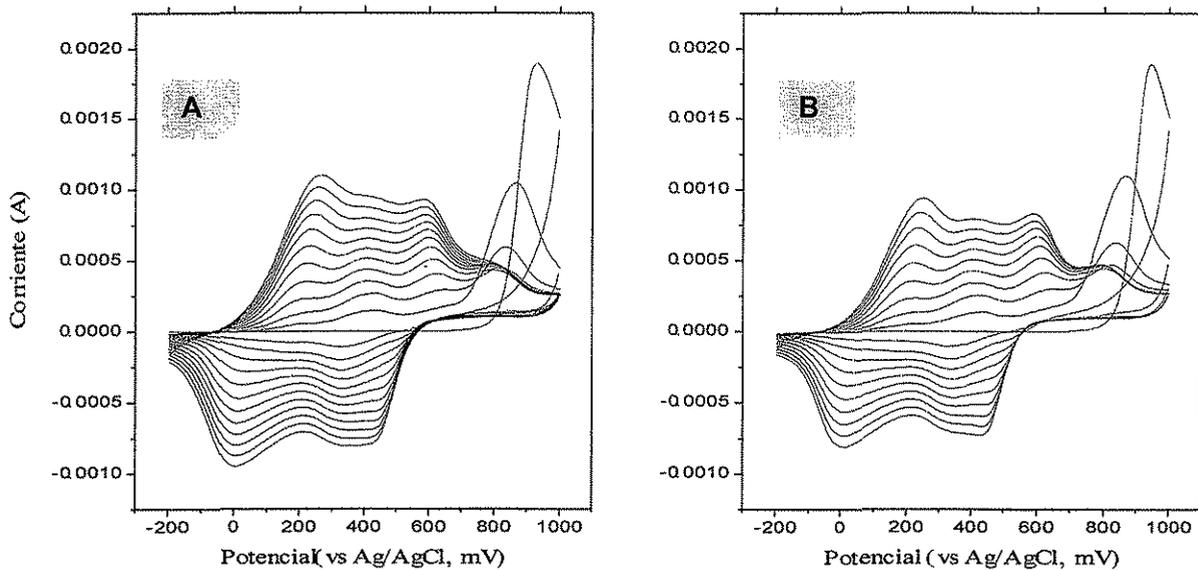


Fig. 2.1. Esquema de la celda electroquímica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la electropolimerización de polianilina se emplearon como reactivos 0.3 ml anilina en 25 ml ácido sulfúrico (Fermont, 96.2 %). Este último fue usado sin ningún tratamiento adicional.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig.2.2. Voltograma cíclico de electropolimerización de anilina obtenido para un rango de voltajes entre -200 mV y 1000 mV (vs Ag/AgCl), a una velocidad de barrido de 20 mV/s. (A) 25 segmentos ($12 \frac{1}{2}$ ciclos). (B) 20 segmentos (10 ciclos).

La figura 2.2 muestra la evolución en el crecimiento de una película de polianilina obtenida por voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 20 mV/seg en ácido sulfúrico 0.1 molar, para un caso (A) con 25 segmentos de depósito y otro caso (B) con 20 segmentos de depósito.

En ambos casos se puede observar que en el primer ciclo hay un incremento grande de la corriente alrededor de los 800 mV (vs Ag/AgCl) debido a la generación de radicales libres. En la medida que aumenta el número de ciclos se observa la aparición de picos tanto en la dirección de barrido directa (corriente anódica, positiva) como la inversa (corriente catódica, negativa), los cuales indican reacciones de transferencia de carga. En ambos gráficos se observan dos pares de picos principales, el primer par aparece en 250 mV (oxidación) y 0 mV (reducción) y el segundo par aparece en los 600 mV (oxidación) y 400 mV (reducción) aproximadamente. En el medio de ambos picos aparece un tercero en ~ 350 mV en oxidación, según la literatura este es el resultado de la formación de un producto intermediario, causante de muchas controversias. Genies *et al* [10] son de la opinión que este pico es debido a la formación de un anillo de fenazina producto de entrecruzamientos de cadenas. Sin embargo Trivedi [9] afirma que la formación del pico se debe a la quinona/hidroquinona, cuya formación es posible porque bajo condiciones ácidas el catión radical puede hidrolizarse para dar benzoquinonas. Yang y Bard [22] han sugerido la

formación del dímero p-amino difenilamina (ADPA) durante la polimerización y que el mismo puede experimentar una reacción de degradación oxidativa bajo condiciones acuosas ácidas, y que ultimadamente puede hidrolizarse para formar el p-hidroxi difenilamina, el cual puede ser posteriormente oxidado para generar quineiminas la cual finalmente se divide para dar benzoquinonas y anilinium.

De acuerdo a estas afirmaciones puede decirse que durante la polimerización ocurren dos reacciones paralelas: una es el crecimiento del polímero mostrado por el constante crecimiento de las corrientes con el número de ciclos y la otra es su degradación.

Fueron obtenidos distintos espesores en dependencia del número de ciclo de depósito. Los mejores resultados fueron obtenidos para un intervalo entre 20 y 25 segmentos. Para este número de segmentos se obtuvo el mejor depósito, una película con apariencia transparente y de color verde esmeralda. La corriente medida fue del orden de alrededor de 1 mA. Los depósitos por encima de estos ciclos se obtuvieron muy gruesos, oscuros y opacos.

Igualmente la velocidad de barrido ejerce influencia sobre la calidad del depósito. Se encontró que en el caso del depósito con 20 mV/s se obtiene una curva cuyos picos corresponden a los valores de potenciales asignados a cada reacción de transferencia de carga según la literatura (Fig.2.3). El pico anódico de los 200 mV (ES, estado conductor de PANI) aparece más significativamente en el caso en que se usa 20 mV/seg, obteniéndose también la mejor corriente. En el caso que fue usada una velocidad de barrido de 50 mV/s, es más pronunciado el pico anódico obtenido a 400 mV aproximadamente y crece continuamente, y que según la literatura es el resultado de una degradación oxidativa a estructuras benzoquinonas por tanto puede decirse que velocidades de barrido de 50 mV/s no son favorables para el electrodeposición de películas de polianilina.

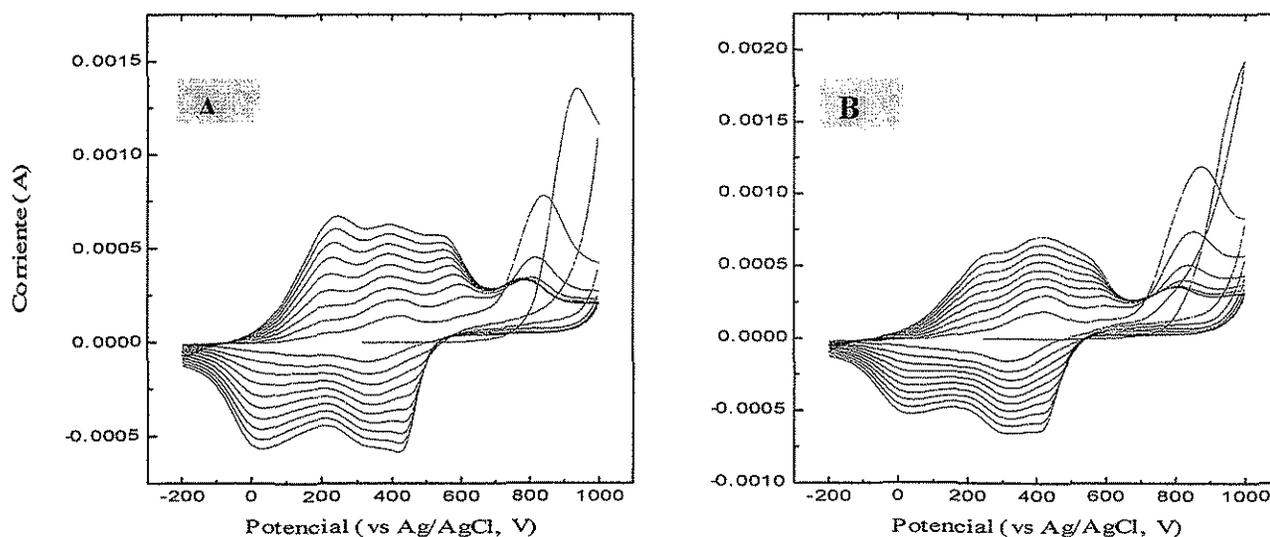


Fig.2.3. Voltagrama cíclico de electropolimerización de anilina obtenido para un rango de voltajes entre -200 mV y 1000 mV (vs Ag/AgCl). (A) a una velocidad de barrido de 20 mV/seg.(B) a una velocidad de barrido de 50 mV/seg.

2.3. Electrodeposición del poli 3-metiltiofeno (P3MT).

Con el mismo sistema de celda electroquímica usada para la electrodeposición de polianilina fue realizada la electrodeposición del poli3-metiltiofeno. De la misma manera se realizaron electrodeposiciones de poli3-metiltiofeno, en este caso el medio electrolito fue acetonitrilo. Fue usado un analizador voltamperométrico de celda electroquímica BAS CV 50 W acoplado a una computadora. El electrodo de trabajo consistió de un substrato de vidrio conductor (ITO), $R_{\square} \approx 8-12 \Omega$, Delta Technologies, USA), con un área aproximada de 2.5 cm^2 . Como contraelectrodo se usó una malla de platino y como electrodo de referencia fue utilizado un electrodo de Ag/AgCl. Como monómero se usó el metiltiofeno ($\text{C}_5\text{H}_7\text{S}$, Aldrich Chemical Company, Inc, 99%) y como electrolito fue una solución de acetonitrilo y perclorato de litio con una concentración del monómero en el baño de 0.1 M. Fue usada en la celda electroquímica atmósfera de nitrógeno.

El gráfico de la figura 2.4 es el resultado de la polimerización electroquímica del poli3-metiltiofeno a partir del metiltiofeno. En los 1400 mV aproximadamente se oxida el monómero y el crecimiento del polímero se observa en los 600 mV aproximadamente.

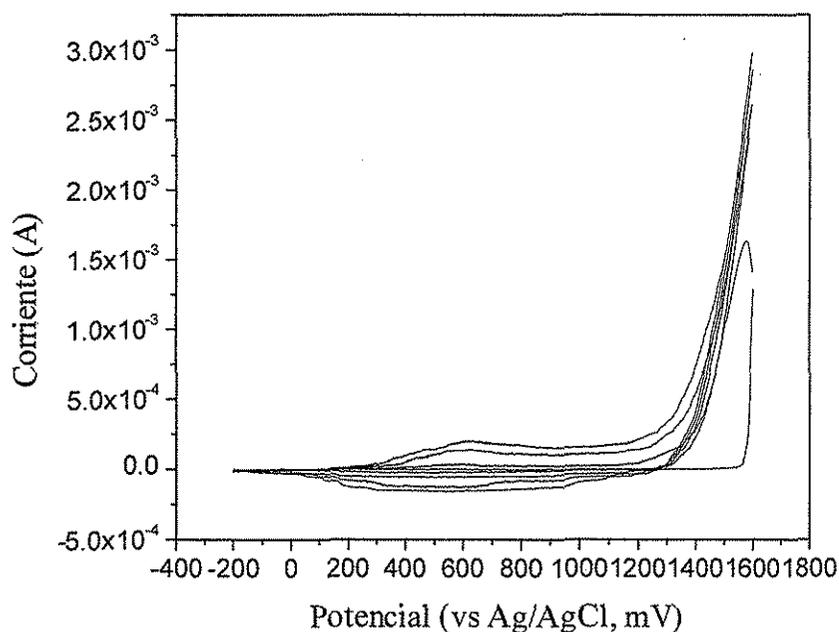


Fig.2.4. Voltagrama cíclico de electropolimerización de metiltiofeno obtenido para un rango de voltajes entre -200 mV y 1600 mV (vs Ag/AgCl) y una velocidad de barrido de 20 mV/s .

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

2.4. Preparación de películas delgadas de polianilina por depósito químico.

Para el depósito químico fue usado un sistema de baño químico como aparece en el esquema de la figura 2.5.

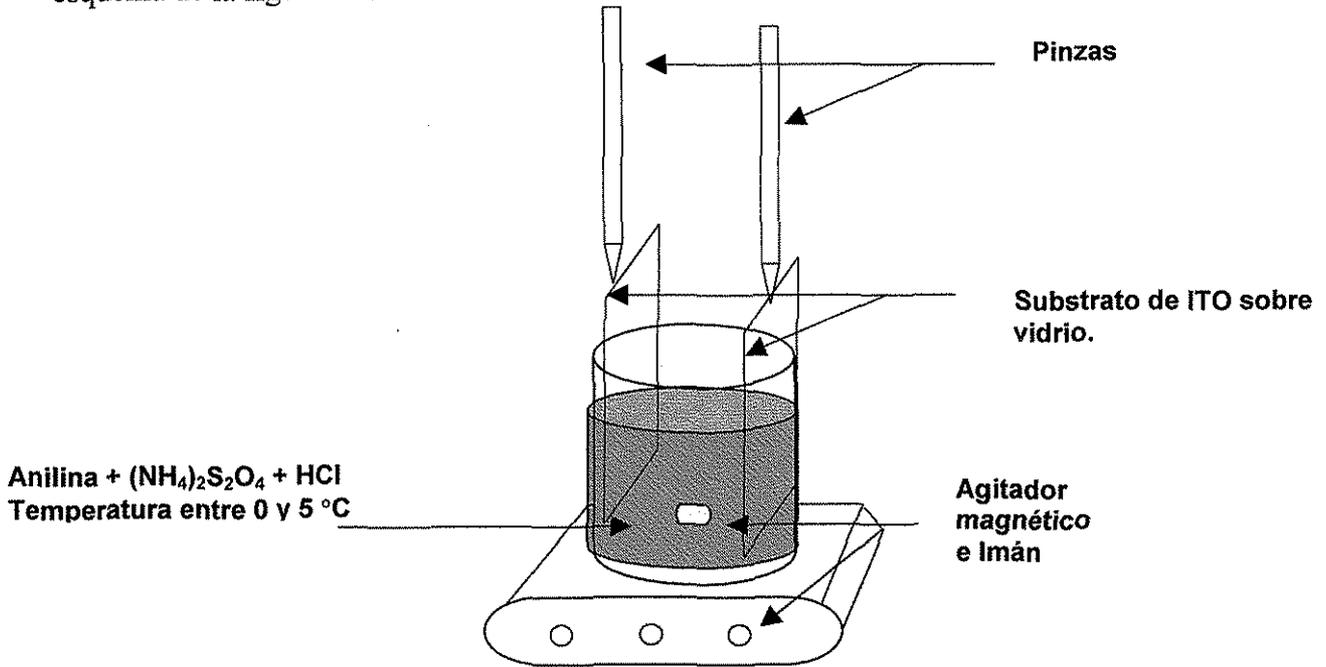


Fig.2.5. Esquema del baño químico.

Reactivos químicos empleados en el baño químico:

REACTIVOS	FÓRMULA	ESPECIFICACIONES	PROVEEDOR
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	99.7 % de pureza, P.M. 93.13	J.T.Baker.
Persulfato de amonio	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_4$	98.4 % de pureza, PM. 228.212	J.T. Baker
Acido clorhídrico.	HCl	37.25 % de pureza, PM. 36.46	Productos químicos de monterrey

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Para la obtención de la película compuesta fue usado un baño con condiciones similares al anterior, en este caso se añadió un ácido polimérico con las especificaciones siguientes:

REACTIVO	FORMULA	ESPECIFICACIONES	PROVEEDOR
Acido poli (2-acrilamido2-metilpropanosulfónico). (PAMPS)	$[-\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N S O}_4-]_n$	15 wt. % en agua, PM 250,000	Aldrich Chemical Company, Inc

Se realizaron depósitos de PANI sobre substratos de vidrio conductor, variando en el baño químico la temperatura la concentración y la agitación. Las condiciones del baño fueron las siguientes:

30 ml de HCl 2 M
0.4 ml de anilina
60 ml de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.1 M

Para el depósito químico se enfrían 60 ml de la solución de persulfato de amonio y luego se adiciona lentamente a una solución que contiene 0.1 molar de anilina disuelta en una solución ácida (0.4 ml de anilina en 30 ml de HCl 2 M), con agitación continua. La adición del oxidante debe hacerse de manera lenta para prevenir el calentamiento de la solución y la precipitación espontánea (se recomienda la adición del oxidante frío). Después de la adición completa del agente oxidante, se introducen los substratos debidamente limpios y se continúa la agitación hasta el final de la deposición, que en nuestro caso particular fue de una hora. El tiempo de la coloración inicial o aparición del color depende de la temperatura y de la concentración del ácido usado. Los depósitos de PANI simple y compuesta se realizaron en un tiempo de deposición de una hora y el color apareció entre los 3 y 5 minutos después que fue añadido por completo el agente oxidante. La secuencia de coloración obtenida fue: azul pálido, azul oscuro, un tinte oscuro con aspecto plateado y finalmente un precipitado verde esmeralda. En caso de la película compuesta con PAMPS, el color inicial fue azul verdoso pálido. Después de una hora de depósito se obtiene una película de color verde esmeralda visualmente homogénea y transparente. En el caso de la película compuesta se obtiene menos oscura e igualmente transparente. El espesor promedio de las películas fue determinado en un microscopio de fuerza atómica (AFM) y fue de 100 nm (0.1 μm) aproximadamente.

Los depósitos se realizaron a temperatura ambiente y a temperaturas entre 0-5 °C. Los depósitos a temperaturas bajas (0-5 °C) se obtuvieron con la mejor calidad; en general estas películas mostraron la mejor transparencia, además de obtenerse con un color verde esmeralda muy homogéneo. La homogeneidad puede lograrse manteniendo una agitación moderada y una temperatura constante en todo el baño. La pureza del monómero es igualmente importante, pues se ha detectado que cuando el monómero no está lo suficientemente puro no ocurre precipitación a bajas temperaturas, en estos casos el proceso solo se da a temperatura ambiente.

La polimerización oxidativa es una reacción que involucra el cambio de dos electrones y el requerimiento es de un mol de persulfato por un mol de monómero. Sin embargo se recomienda el uso de las menores cantidades de oxidantes para evitar la degradación oxidativa del polímero formado[9]. Teniendo en cuenta este aspecto se realizaron deposiciones variando las cantidades del agente oxidante y la concentración del ácido como se indica a continuación:

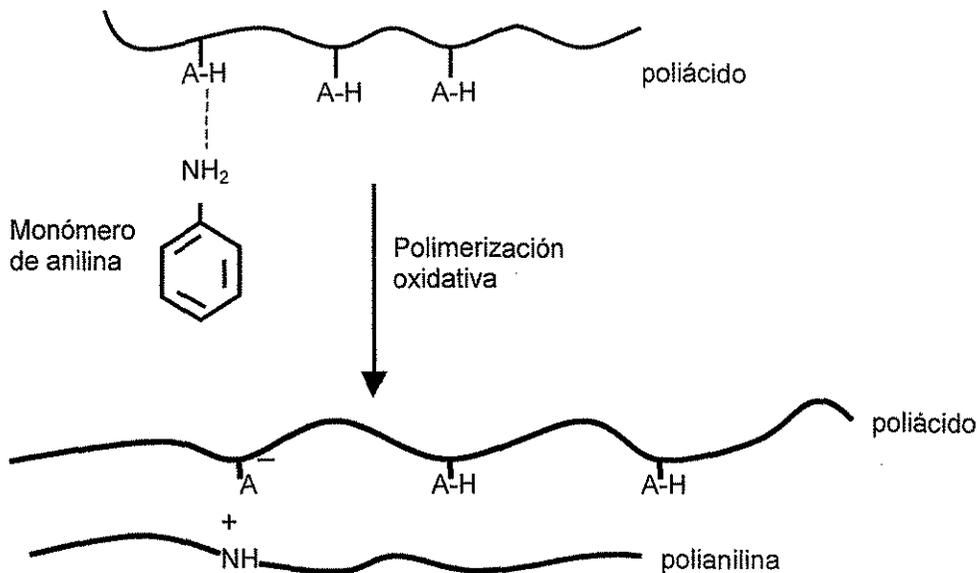
- 30 ml de ácido clorhídrico 2 M y 60 ml de oxidante (persulfato de amonio 0.1 M)
- 30 ml de ácido clorhídrico 2 M y 40 ml de oxidante (persulfato de amonio 0.1 M)
- 30 ml de ácido clorhídrico 2 M y 20 ml de oxidante (persulfato de amonio 0.1 M)

- 30 ml de ácido clorhídrico 1.5 M y 60 ml de oxidante (persulfato de amonio 0.1 M)

De esta manera fue posible obtener un baño químico óptimo. El mejor baño en cuanto a espesor y homogeneidad fue el caso de 30 ml de ácido clorhídrico y 60 ml de solución oxidante, temperaturas entre 0 y 5°C y tiempo de depósito de una hora. Esta conclusión fue hecha a partir de los resultados obtenidos en las determinaciones de la resistencia por cuadros a lo largo de la muestra, cuyos valores aproximadamente constantes en toda la película dieron idea de la homogeneidad obtenida bajo estas condiciones de depósito.

El tiempo de depósito no debe de exceder de una hora. Después de una hora comienza adherirse a la película una capa de precipitado oscuro en forma de polvo que al lavarse se cae fácilmente y desprende la película del sustrato. Por otro lado el lavado de la película debe hacerse con una solución diluida de ácido clorhídrico para evitar que la película se torne azul debido a su desprotonación mediante las moléculas de agua.

Las películas de polianilina compuesta con el poliácido (PAMPS) se sintetizaron de la misma manera, solo fue añadido a la solución ácida de ácido clorhídrico 2 M en agitación 1 ml del ácido poli- (2- acrilamido-2- metilpropanosulfónico) antes de ser añadida la anilina. De la misma manera, la película obtenida es el resultado de una polimerización oxidativa de monómeros de anilina, pero en este caso sobre el poliácido, que en nuestro caso particular es el PAMPS. La figura 2.6 muestra la manera en que se sintetiza el compuesto con un poliácido según la literatura [23-25]. El compuesto resultante de la polimerización oxidativa es una mezcla de polianilina/poliácido que tiene la característica de ser soluble en agua.



TESIS CON
 FOLIA DE ORIGEN

Fig.2.6. Esquema simplificado de la formación del compuesto PANI-PAMPS en la polimerización con anilina [25].

Las películas obtenidas por baño químico (PANI y PANI-PAMPS) en estas condiciones de depósito mostraron mejor calidad que las películas obtenidas por depósito electroquímico, por tanto todo el estudio y caracterización fue realizado en películas obtenidas por depósito químico .

2.5. Determinación de la resistencia por cuadros de películas de polianilina.

Para determinar la conductividad de las películas fue calculada la resistencia por cuadros de las diferentes muestras. La misma fue determinada a partir de mediciones de voltaje a corriente de $0.1 \mu A$ utilizando el método de las cuatro puntas. Fue usada para la medición una unidad de fuente y medición de corriente y voltaje KEITHLEY 236.

El método de las cuatro puntas es sencillo, a partir del cual puede determinarse la resistividad de un material basado en mediciones de corriente y voltaje [26]. Consiste en la colocación de cuatro puntas registradoras haciendo contacto en línea recta con la superficie del material muestra (fig.2.7). En los dos electrodos (puntas) externos se mide la corriente que fluye y entre los dos electrodos(puntas) internos se mide la caída de potencial. En este caso se considera una superficie de volumen semi-infinito. Para la utilización del método es muy importante que se cumplan dos condiciones de fronteras básicas. La primera condición es que la distancia entre la punta más cercana al borde de la muestra debe ser mayor que la distancia entre cada una de las puntas. Es decir a la hora de realizar una medición, la muestra debe tener una superficie suficientemente grande para que sean colocadas las puntas de manera que la distancia entre el borde de la muestra y la punta más próxima a él sea mayor que la distancias entre las puntas. La otra condición necesaria para la utilización de este método es que el espesor de la película muestra sea menor que la distancia entre las puntas.

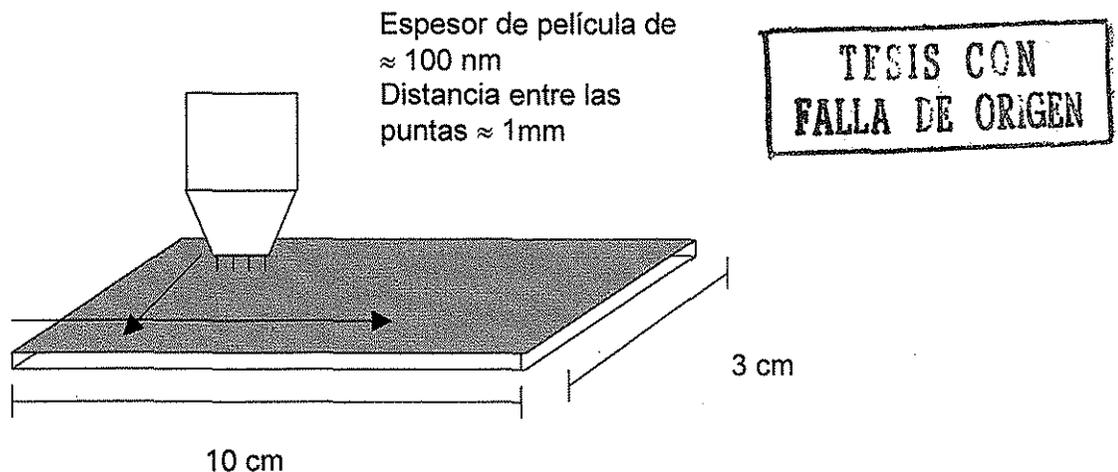


Fig.2.7. Representación esquemática de las mediciones eléctricas de voltaje para la determinación de la resistencia por cuadros.

Las muestras fueron obtenidas por depósito químico sobre unas piezas de acrílico de un diámetro compuesto de 10 cm de largo y 3 cm de ancho. Las mediciones de voltajes a corriente impuesta fueron realizadas colocando las puntas como se indica en la figura 2.5 y desplazándolas cada 10 mm de muestra en las direcciones indicadas por las flechas.

Existen siete casos diferentes que pueden ser considerados en el uso de este método según [26]. La muestra estudiada se ajustó al caso de medición de resistividad en películas delgadas conductoras del polímero depositadas sobre una superficie no conductora

La resistividad puede ser calculada a partir de la expresión :

$$\rho_0 = \frac{V}{I} 2\pi s \quad (1)$$

considerando que la distancia entre las puntas sean iguales: $s_1=s_2=s_3=s$. Donde V es la caída de potencial medida entre las dos puntas internas e I es la corriente que fluye entre las dos puntas externas . Siendo d el espesor de película, en una película delgada

$$\rho = \frac{\rho_0}{G_T \left(\frac{d}{s} \right)} \quad (2)$$

Para valores pequeños de la relación (w/s) o factor geométrico según la referencia [26], la función $G_T(w/s)$ se aproxima al caso de una película infinitamente delgada:

$$G_T \left(\frac{d}{s} \right) = \frac{2s}{d} \ln 2 \quad (3)$$

Agrupando las ecuaciones (1), (2) y (3) tenemos :

$$\rho = \frac{V \pi d}{I \ln 2} \quad (4)$$

Por otro lado la definición de la resistencia por cuadros R_{\square} es un parámetro muy útil en la práctica para la descripción de las propiedades eléctricas en películas delgadas y se define como:

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d} \quad (5)$$

o lo que es lo mismo:

$$R_{\square} = \frac{V \pi}{I \ln 2} \quad (6)$$

Se encontró un valor promedio ($0.5 \times 10^6 \Omega$) aproximadamente constante de la resistencia por cuadro a todo lo largo de la película. Esto nos dio una idea de la homogeneidad obtenida además, nos permitió observar que el mejor depósito es obtenido con la cara útil del substrato quedando frente de la solución y no frente a las paredes del vaso de precipitado.

Finalmente fue calculada la conductividad de las películas de PANI a partir de la expresión:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_{\square} d} \quad (7)$$

Los valores de la conductividad de las películas de PANI obtenidas para espesores de 100 nm están en el orden de $10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. En el caso de la película compuesta la conductividad se disminuyó en un orden de magnitud.

2.6. Caracterización electroquímica de las películas de PANI y PANI-PAMPS obtenidas por depósito químico.

Las propiedades electroquímicas de las películas de polianilina simple y polianilina compuesta con PAMPS fueron estudiadas mediante una caracterización electroquímica realizada utilizando la técnica de voltamperometría cíclica. Igual que en la electropolimerización, para la caracterización electroquímica se usó un sistema de tres electrodos en un analizador voltamperométrico de celda electroquímica BAS CV 50 W, en este caso sin el monómero presente en el electrolito. Como electrodo de trabajo fungió la película conductora de polianilina, simple y compuesta, depositada mediante baño químico a bajas temperaturas (0 y 5° C) sobre vidrio conductor ITO ($R_{\square} \approx 8-12 \Omega$) en un área efectiva de aproximadamente 1 cm^2 . Como electrodo auxiliar fue usada una malla de platino y como referencia un electrodo de Ag/AgCl. La caracterización fue hecha en dos electrolitos diferentes. En medio acuoso ácido: ácido sulfúrico 0.1 M y en medio no acuoso orgánico: acetonitrilo con 0.1 M de perclorato de litio (LiClO_4).

La voltamperometría cíclica ha sido usada extensivamente para el estudio cualitativo del comportamiento redox en películas delgadas de polímeros electroactivos. La técnica puede ser considerada como un tipo de espectroscopía electroquímica mediante la cual pueden ser delineadas las regiones de actividad redox, además es una fuente de información de la electroquímica de un polímero electroactivo como función de las condiciones experimentales específicas tales como: la velocidad de barrido, la composición de la solución, el pH, el espesor de la capa, polimérica en este caso, etc.

Entre las técnicas dinámicas de caracterización electroquímica, la voltametría es la más común. La misma es muy útil para discernir entre velocidades y mecanismos de procesos además de la información que brinda de los datos termodinámicos correspondientes al potencial de la celda electroquímica y los potenciales estándar de los pares redox

usualmente medidos a corriente cero o circuito abierto. Una diferencia de potencial (intervalo de potenciales) se aplica entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, esto

provoca una reacción de transferencia de carga con la producción de una corriente. La corriente es medida como función del potencial impuesto. La variación del potencial en el tiempo es una relación que se mantiene constante y se conoce como velocidad de barrido (ν). Los cambios electroquímicos de interés suceden en el electrodo de trabajo (ET), y para poder conocer el valor de potencial del electrodo de trabajo se toma la diferencia de potenciales establecida entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia (ER). En experimentos en equilibrio (corriente cero), el voltaje entre los electrodos de trabajo y auxiliar se miden en un voltímetro y potencial es obtenido como función de las concentraciones de las formas oxidadas y reducidas de acuerdo a la ecuación de Nernst:

$$E_{ox/red} = E^0_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[ox]}{[red]} \right)$$

donde las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas son denotadas por las especies entre corchetes, R es la constante de los gases, F es la constante de Faraday, T es la temperatura termodinámica o absoluta y n es el número de electrones envueltos en la reacción de transferencia. E^0 es el potencial estándar del electrodo y es definido como el potencial del electrodo medido a presión y temperatura estándar con las especies oxidadas y reducidas presentes en unidad de concentración (o actividad)[4]. Durante la voltamperometría, la composición en los electrodos es perturbada por el paso de cargas en la interfase electrodo/solución cuando ocurre la reacción.

2.7. Construcción de dispositivos electrocrómicos.

Para el análisis de las propiedades electrocrómicas, mediante métodos ópticos, se construyeron dispositivos electrocrómicos sólidos en forma de sandwich de un área aproximada de 2.5 cm^2 y área efectiva de aproximadamente 1 cm^2 , y de una configuración como sigue: ITO | PANI | electrolito polimérico | ITO y ITO | PANI-PAMPS | electrolito polimérico | ITO. Los mismos fueron sellados con silicon epoxy (Fig. 2.8).

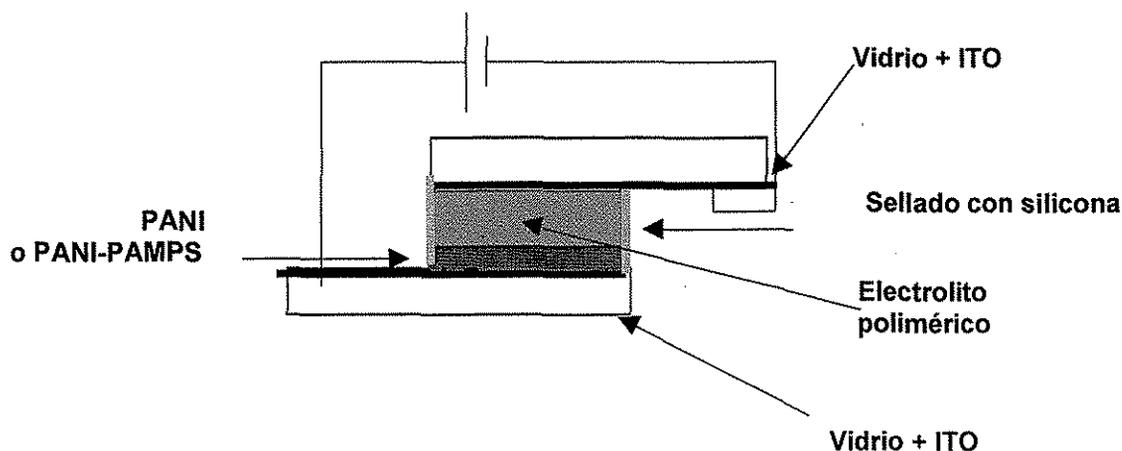


Fig.2.8. Esquema de un dispositivo electrocrómico en forma de sandwich

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Para la construcción de los dispositivos electrocrómicos en forma de sandwich fueron utilizadas películas de PANI simple o compuesta con PAMPS obtenidas por depósito químico a bajas temperaturas. El electrodo positivo (electrodo de trabajo) fue el sustrato de ITO recubierto con las películas de PANI y PANI-PAMPS de aproximadamente de 100 nm. El contraelectrodo fue, en algunos casos un sustrato de ITO (de $R_{\square} \approx 8-12 \Omega$) solamente, y en otros casos un sustrato de ITO recubierto con poli-3-metiltiofeno (P3MT) como material electrocrómico complementario. Fueron usados dos tipos de electrolitos poliméricos semi-sólidos: el PMMA con 0.1 molar de perclorato de litio (LiClO_4) y una mezcla de PEI y ácido sulfúrico (H_2SO_4) en la proporción (1:1). Fueron aplicadas tres gotas del electrolito como medida estándar.

Preparación de los electrolitos poliméricos.

a) Preparación de PMMA con 0.1 molar de perclorato de litio (LiClO_4), para 5 gramos de electrolito:

REACTIVOS	FÓRMULA	CANTIDAD	ESPECIFICACIONES	PROVEEDOR
Polimetilmetacrilato (PMMA)	$[-\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2-]_n$	1.25 g	PM promedio 120.000	Aldrich Chemical Company, Inc
Carbonato de etileno	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$	1.75 g	98 % de pureza, PM 88.06.	Aldrich Chemical Company, Inc
Carbonato de propileno	$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3$	1.75 g	99 % de pureza, PM 102.09	Aldrich Chemical Company, Inc
Perclorato de litio	LiClO_4	0.25 g	95 % de pureza, PM 106.39	Spectrum
Tetrahidrofurano.	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	2 ml	99.5+ % de pureza PM. 72.11	Aldrich Chemical Company, Inc

b) Preparación de PEI + H_2SO_4 en la proporción (1:1):

REACTIVOS	FÓRMULA	ESPECIFICACIONES	PROVEEDOR
Polietilenimina (PEI)	$[-\text{C}_2\text{H}_3]_x(\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_6)\text{C}_2\text{H}_4-]_y$	50 wt. % en agua. PM promedio 750.000	Aldrich Chemical Company, Inc
Acido Sulfúrico	H_2SO_4	96.2 % de pureza, P.M. 98.08	Fermont.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.8. Medición de propiedades ópticas de películas delgadas y dispositivos electrocrómicos a base de polianilina simple y compuesta con PAMPS

2.8.1. Medición de las propiedades ópticas

Los espectros de transmitancia óptica de las películas y los dispositivos electrocrómicos construidos fueron obtenidos en un espectrofotómetro UV-VIS.NIR UV-3101 PC, marca SHIMADZU. Para el caso de las películas delgadas de polianilina simple y compuesta con PAMPS, se obtuvieron los espectros de transmitancia en un rango de longitudes de ondas que abarcó todo el visible y una parte del infrarrojo cercano. En el caso de los dispositivos electrocrómicos fueron igualmente obtenidos los espectros de transmitancia en el mismo intervalo de longitudes de onda pero con ciclos de voltajes aplicados para el cambio redox o paso de la película de estado (oxidado) al estado (reducido). Los voltajes de oxidación y reducción aplicados dependieron del electrolito polimérico utilizado. Mayores voltajes fueron requeridos para dispositivos con electrolitos orgánicos líquidos que para el caso de electrolitos ácidos. Fue realizada una comparación entre las películas de polianilina simple y compuesta con PAMPS en electrolitos poliméricos orgánicos y ácidos.

Para variar el voltaje fue usada una fuente reguladora de voltaje acoplada a una computadora con un software que permitió realizar los cambios de voltajes de manera simultánea a las mediciones de las propiedades ópticas. Con la misma instrumentación se realizaron las mediciones ópticas cinéticas de los dispositivos electrocrómicos. Los cambios en el porcentaje de transmitancia espectral en el tiempo fueron obtenidos en este caso con longitud de onda fija de 631 nm para los dispositivos a base de PANI y PANI-PAMPS con contraelectrodo de ITO simple y 550 nm para dispositivos de PANI y PANI-PAMPS con contraelectrodo de material electrocrómico complementario de poli 3-metil tiofeno. El tiempo para cada voltaje aplicado fue de 180 segundos para un número de ciclos variable. El tiempo experimental dependió del número de ciclos. Fue posible mediante un modelo teórico (cinética de Butler- Volmer) hacer ajustes de los datos experimentales y hacer suposiciones acerca del proceso de transferencia de carga dado en los diferentes dispositivos electrocrómicos.

2.8.2. Medición de las propiedades eléctricas.

Simultáneamente con las mediciones ópticas se realizaron mediciones eléctricas. Los espectros de corriente con ciclos de voltajes aplicados se realizaron mediante una unidad registradora de fuente y medición electrómetro/multímetro KEITHLEY 619. Con ayuda de los datos experimentales y ajustes con el modelo del metal poroso fue posible obtener las interpretaciones a las desviaciones experimentales obtenidas de la ecuación de Cottrell. De esta manera se realizó, y con ayuda de los resultados en las mediciones ópticas, una interpretación del mecanismo de transporte de carga.

2.9. Obtención del espectro de FT-IR de la polianilina simple y compuesta con PAMPS.

El espectro infrarrojo es un registro de intensidad de luz (transmitida, absorbida o reflejada) por la muestra en un interval

o de longitudes de onda correspondientes al espectro infrarrojo. La región infrarroja abarca las longitudes de ondas de 0.75 a 200 μm . Esta radiación provoca en una molécula modificaciones en sus estados vibracionales y estos pueden ser modelados considerando que los enlaces entre sus átomos se comportan como resorte con una masa en sus extremos [27].

Las especies moleculares inorgánicas y orgánicas que presentan modos vibracionales que modifican el momento dipolar de la molécula, absorben en la región infrarroja. La espectroscopia infrarroja en la región de los 4000-400 cm^{-1} (2.5 a 25 μm) se usa frecuentemente para la identificación de compuestos orgánicos, debido a que la gran mayoría de las bandas de absorción de los compuestos orgánicos se encuentran en esta zona.

Las frecuencias de las vibraciones no sólo depende de la naturaleza de los enlaces entre los átomos, sino también se afectan por la molécula entera y su medio. Solo el haz infrarrojo con una frecuencia correspondiente a aquella que se requiere para aumentar el nivel de energía vibracional de un enlace será absorbido. Cuando la muestra es irradiada por un haz infrarrojo cuya frecuencia cambia continuamente, la molécula absorberá ciertas frecuencias y la energía absorbida se utilizará para modificar las amplitudes de los modos vibracionales en enlaces de alargamiento o flexión. El espectro infrarrojo es el resultado de un registro en bandas de absorción de intensidad del haz infrarrojo transmitido contra el número de onda o longitud de onda.

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), es una variante de la técnica descrita, y fue utilizada en este trabajo para estudiar la interacción intermolecular entre la polianilina y el ácido poli 2-acrilamido 2-metil-propanosulfónico (PAMPS).

Los espectros de FTIR fueron registrados en un Espectrofotómetro FTIR Perkin-Elmer Spectrum GX bajo condiciones estándar, 32 barridos en un intervalo de frecuencias de 4000 a 400 cm^{-1} . La determinación del espectro de las muestras líquidas fue realizado sobre una ventana de bromuro de potasio (KBr). Fue preparada previamente una mezcla de la muestra en estado líquido con metanol y fue secada hasta evaporación total del metanol. La muestra en forma sólida fue preparada en una pastilla de KBr.

2.10. Obtención de imágenes de AFM de películas de polianilina simple y compuesta con PAMPS.

Las imágenes fotográficas acerca de la topografía de las películas delgadas de polianilina simple y compuesta con el PAMPS fueron tomadas en un microscopio de fuerza atómica (AFM, Autoprobe CP, Park Scientific) trabajando en el modo de contacto intermitente. Con el mismo método se pudo hacer las mediciones de espesores de películas del polímero. Fue usado un en este caso una punta o aguja de ultraniveles con una constante de resorte de 12 N/m y una frecuencia de resonancia de 260 kHz.

CAPITULO 3. PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE PELÍCULAS DE POLIANILINA EN ELECTROLITOS LÍQUIDOS.

3.1. Caracterización electroquímica de películas de polianilina simple y compuesta en medio acuoso.

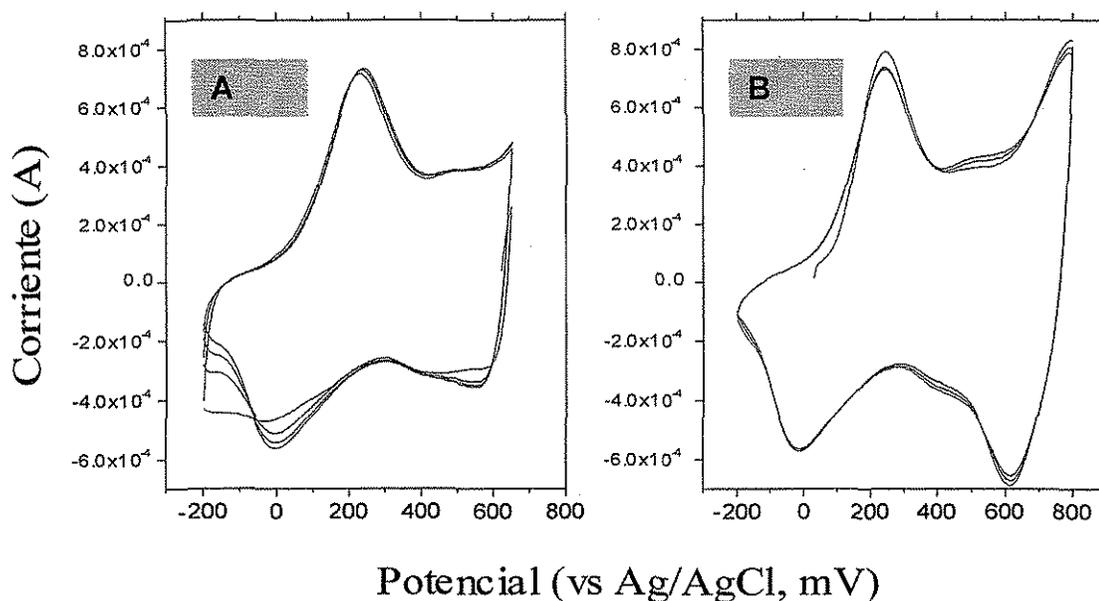
La caracterización electroquímica de las películas de polianilina simple y compuesta se realizó mediante la técnica de voltamperometría cíclica. A partir de los voltagramas fue posible obtener los potenciales de picos dados para cada reacción de transferencia de carga en las películas de polianilina. Y de acuerdo a la forma de las curvas en los voltagramas fue posible obtener información de algunos parámetros de interés.

3.1.1 Comportamiento de la PANI en medio acuoso.

Para obtener información acerca del comportamiento de la película de polianilina obtenida por baño químico en medio acuoso se usó como electrolito una solución de ácido sulfúrico 0.1 molar. Los voltagramas se obtuvieron para un rango de potenciales entre -200 y 600 mV y -200 y 800 mV (vs Ag/AgCl). La velocidad de barrido fue de 20 mV/seg.

Cuando barremos el potencial de -200 mV hasta 600 mV (Fig.3.1 (A)), se observa un pico anódico en los 250 mV aproximadamente, este pico corresponde a la oxidación del polímero a su forma medio oxidada (EB), que en medio ácido se protona para formar la sal de emeraldina que es de color verde. Su contrapico aparece en la zona de reducción en los 0 mV aproximadamente.

Cuando extendemos el potencial hasta 800 mV (Fig.3.1 (B)) se observa un segundo pico de oxidación, bien definido en los 800 mV aproximadamente, correspondiente a la formación de la especie más oxidada, de color azul intenso. Su contrapico aparece en la zona de reducción, aproximadamente en los 600 mV. Cuando se aplican voltajes tan grandes (hasta 800 mV), la película se oxida totalmente en este medio, y después de varios ciclos de potenciales impuestos se va tornando irreversible, es decir después de varios ciclos en este intervalo de potenciales se observa una disminución de la intensidad de los picos, indicándose una ligera disminución de la electroactividad en el medio, la cual es una consecuencia de los procesos de sobreoxidación. También se observa la formación de un pico anódico pequeño en los 500 mV aproximadamente, que aun después de varios ciclos sigue siendo poco significativo. Según las características, y como ya se ha anunciado anteriormente, este pico corresponde a la formación de un compuesto intermediario, que muchos autores han concluido que se debe a la formación de estructuras quinoideas [7,15,20-22]. En todos los casos, el área bajo la curva correspondiente a la corriente anódica (corriente positiva) es mayor que la catódica (corriente negativa). Durante los ciclos de potenciales aplicados la película de polianilina fue pasando por diferentes colores (verde - azul- amarillo transparente), correspondiente a sus distintos estados de oxidación, en valores específicos de potenciales, manifestándose así sus propiedades electrocromáticas.



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Fig. 3.1 Voltagramas cíclico de una muestra de PANI en medio acuoso de H₂SO₄. (A) de -200 hasta 600 mV (vs Ag/AgCl, mV), 5 ciclos. (B) de -200 hasta 800 mV (vs Ag/AgCl, mV), 3 ciclos. Velocidad de barrido de 20 mV/s.

3.1.2. Comportamiento de la películas de PANI- PAMPS en ácido sulfúrico 0.1 molar.

Los cambios de color presentados en estas películas de PANI compuestas son similares a los observados en el caso de las películas de PANI simples. Para la película compuesta, los picos de oxidación se encuentran desplazados hacia la izquierda en la escala de potenciales, correspondientes a valores menores de potenciales. Hay un corrimiento de 50 mV aproximadamente como puede observarse en la (Fig.3.2. (A) y (B)): ahora el pico anódico correspondiente a la formación de la emeraldina sal se encuentra en 200 mV. Y la oxidación total sucede ahora en los 750 mV aproximadamente. Una observación interesante es el hecho de que los picos de reducción prácticamente no se mueven por lo que puede decirse que ha habido una disminución de la distancia entre los pares de picos y por tanto el sistema ganó en reversibilidad.

Igualmente que para el caso de la película de PANI simple, en la película de PANI compuesta con PAMPS el área bajo la curva correspondiente al proceso de oxidación es mayor que el área bajo la curva correspondiente a la reducción.

El pico pequeño, que para el caso de la PANI se encuentra aproximadamente en los 500 mV, ahora está desplazado 50 mV mas, pero hacia valores mayores de potenciales.

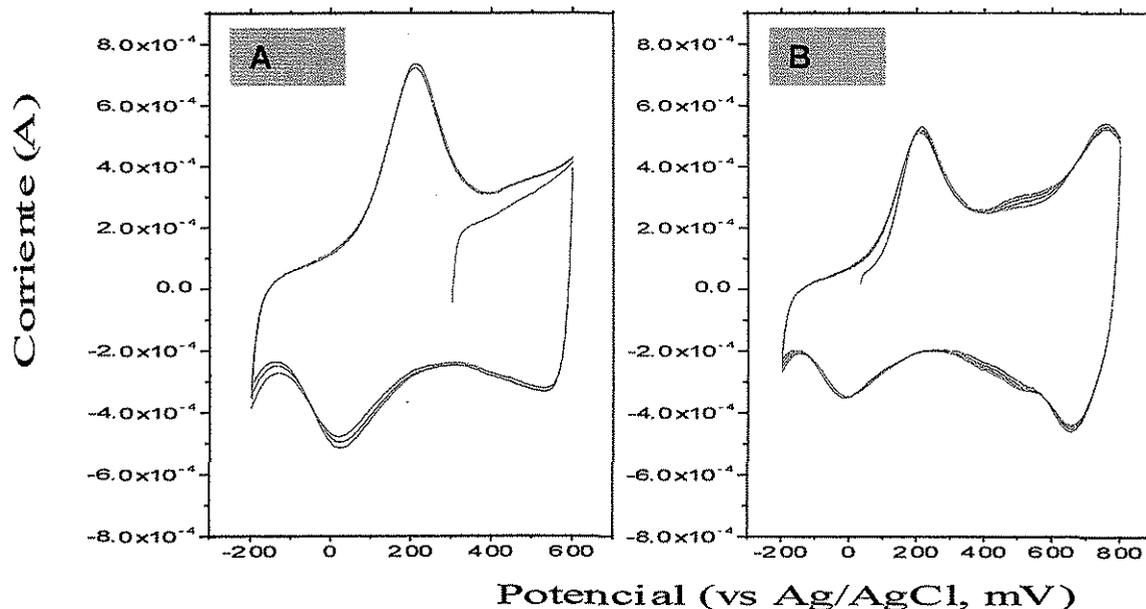


Fig. 3.2. Voltagramas cíclico de una muestra de PANI-PAMPS en medio acuoso de H_2SO_4 . (A) de -200 mV hasta 600 mV (vs Ag/AgCl, mV), 5 ciclos. (B) de -200 hasta 800 mV (vs Ag/AgCl, mV), 3 ciclos. Velocidad de barrido de 20 mV/s.

En barridos de potenciales desde -400 mV aparece un pico en los -200 mV aproximadamente que en la medida que aumentamos el número de ciclos de barrido se hace más pequeño, hasta que desaparece totalmente. Se piensa que esto sea debido a impurezas de oligómeros presentes inicialmente.

El comportamiento de las películas de polianilina en medio acuoso mostradas anteriormente coinciden con los estudios encontrados en la literatura [9,10]. En general, en medio acuoso se observaron los picos que indican la ocurrencia de reacciones redox y fueron determinados los valores de potenciales en los cuales el polímero se oxida y reduce, además se observaron los diferentes cambios en el color que experimenta el polímero cuando es oxidado y reducido, es decir sus propiedades electrocromáticas, tanto para las películas de PANI como para la película de PANI-PAMPS. Los cambios de color correspondiente a los distintos estados de oxidación y formas poliméricas de la polianilina variaron entre verde (250 mV en caso de la PANI y 200 mV en caso de PANI-PAMPS) color que corresponde a la forma medio oxidada de la PANI, la emeraldina base, que en medio acuoso se protona para formar la emeraldina sal; a azul (800 mV en PANI y 750 mV en PANI-PAMPS) para la forma totalmente oxidada de la PANI y amarillo transparente (PANI, aproximadamente 0 mV, y PANI-PAMPS ≈ 10 mV) forma reducida. Los cambios de color y los picos observados sugieren la ocurrencia de reacciones redox. Los ciclos entre -200 y 600 mV (vs Ag/AgCl) mantienen la estabilidad del polímero. Los ciclos a mayores potenciales degradan la película debido a que la PANI se oxida completamente y trae como consecuencia que la película pierda sus propiedades conductoras y el proceso se hace

menos reversible. Los iones H^+ se mueven dentro y fuera del polímero en el proceso de compensación de la carga para mantener la neutralidad dentro del polímero. La polianilina disminuye su potencial de oxidación cuando se obtiene compuesta con PAMPS y el polímero compuesto mantiene sus propiedades electrocromáticas.

3.2 Caracterización electroquímica de películas de PANI y PANI-PAMPS en medio no acuoso.

Fueron realizados estudios voltamperométricos para los casos de las películas de PANI verde y azul (dopadas y desdopadas químicamente), igualmente para el caso de las películas de PANI-PAMPS. Como electrolito se usó una solución de $LiClO_4$ 0.1 molar en acetonitrilo. En este medio los resultados fueron obtenidos a mayores valores de potenciales (vs Ag/AgCl). La velocidad de barrido fue variada entre 20 y 50 mV/s.

Con el objetivo de observar la influencia de los iones H^+ en las propiedades electrocromáticas de las películas de polianilina se estudiaron los voltagramas de las películas en sus estados protonado (película conductora de color verde correspondiente a la emeraldina sal) y desprotonado (película de color azul correspondiente a la emeraldina base). La desprotonación fue realizada vía química con hidróxido de amonio (NH_4OH).

3.2.1. Comportamiento de la PANI azul en acetonitrilo y $LiClO_4$.

La figura 3.3 muestra el comportamiento electroquímico de una película de polianilina previamente desprotonada con hidróxido de amonio. Fue realizado un barrido de potenciales desde -200 mV a 800 mV y en este caso la respuesta que aparece en el voltagramas, sobre todo en la zona de oxidación es de un comportamiento bastante capacitivo, aparece un máximo que lógicamente indica la ocurrencia de un proceso de oxidación, pero seguido de una meseta o corriente límite que indican procesos de acumulación de carga en la superficie del electrodo electroactivo. El máximo es un ligero pico de oxidación alrededor de los 450 mV, correspondiente a la formación de la emeraldina base, que a diferencia del observado en medio acuoso, este es menos intenso y mucho más amplio, y está desplazado hacia mayores potenciales. A este valor de potencial la película se observa azul. Su contrapico aparece alrededor de los 200 mV y está mejor definido.

Cuando hacemos un barrido hasta 1200 mV, (Fig.3.4.), el comportamiento se mantiene y se observa otro pico de oxidación situado inicialmente entre los 950 y 1000 mV y que, en la medida que aplicamos ciclos de voltaje, va desapareciendo conjuntamente con su contrapico que ligeramente se observa en los 500 mV aproximadamente. Luego de varios barridos desaparecen totalmente y el par de picos de oxidación/reducción de 450 mV/ 200 mV, se vuelven mas ancho aunque mejor definidos, y ligeramente corrido hacia potenciales mayores. Después de varios ciclos de voltajes entre -200 y 1200 mV (vs, Ag/AgCl), la tendencia es a definirse mejor el primer par de picos redox. La película no pasa a su estado verde, y tampoco llega a verse amarillo transparente, por tanto no se definen sus propiedades electrocromáticas en este medio.

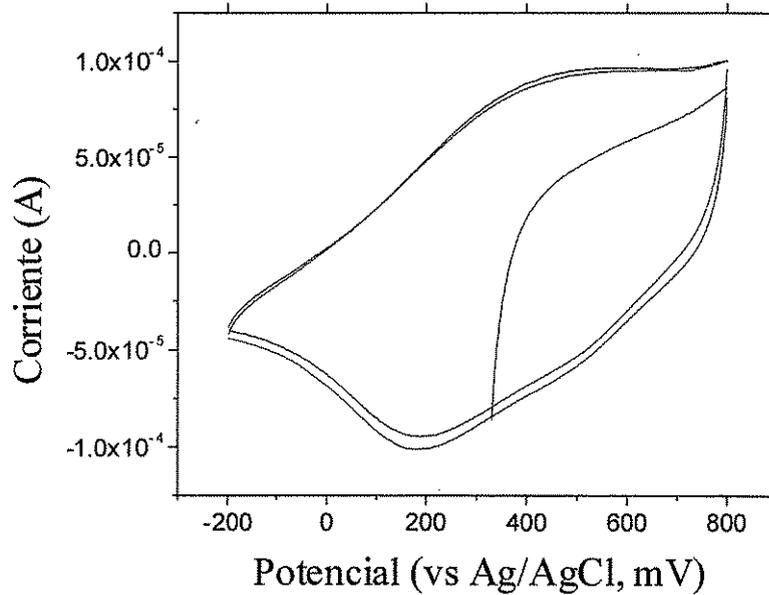


Fig.3.3. Voltagramas cíclico de una muestra de PANI desdopada químicamente, en medio no acuoso de acetonitrilo y LiClO_4 , de -200 hasta 800 mV (vs Ag/AgCl, mV). 5 ciclos. Velocidad de barrido de 20 mV/segundos.

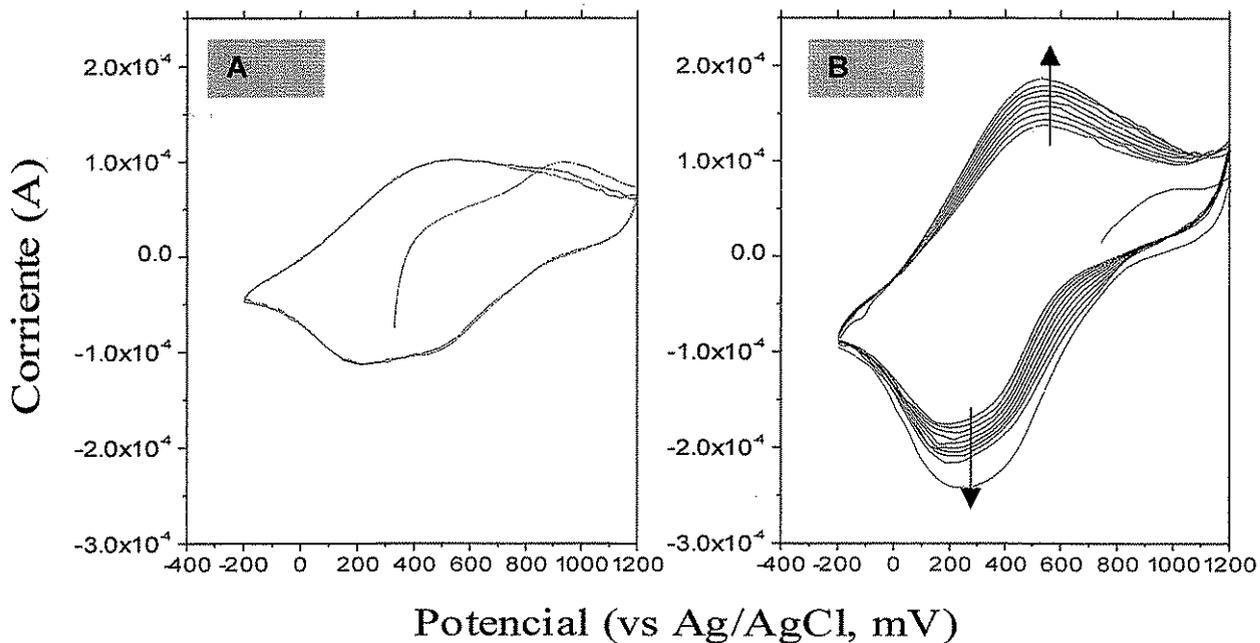


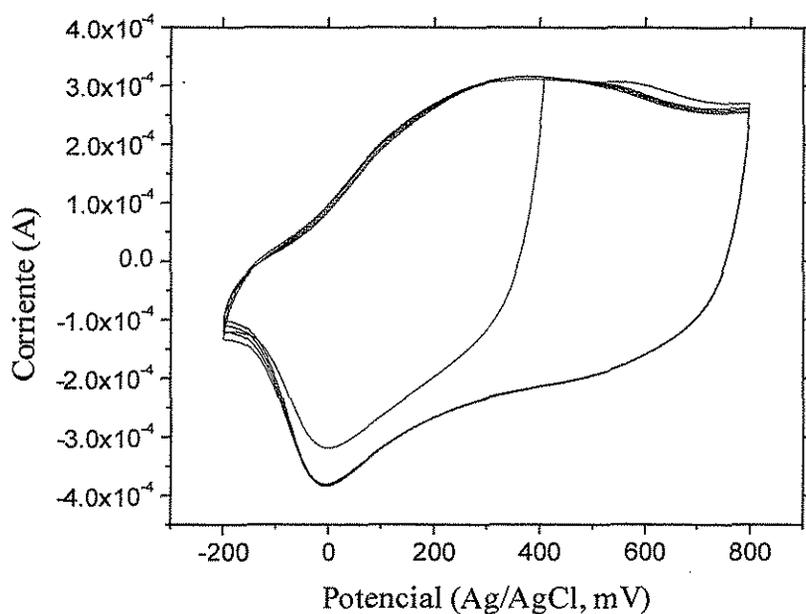
Fig. 3.4. Voltagramas cíclico de una muestra de PANI desdopada químicamente, en medio no acuoso de acetonitrilo y LiClO_4 de -200 hasta 1200 mV (vs Ag/AgCl, mV). (A) 5 ciclos con una velocidad de barrido de 20 mV/s. (B) 10 ciclos después con una velocidad de barrido de 50 mV/s.

3.2.2. Comportamiento de la PANI verde en acetonitrilo y LiClO_4

En caso de las películas de PANI dopadas, o en estado conductor, sí mostraron propiedades electrocrómicas en medio no acuoso. Pasaron por los distintos estados y colores manifestándose su cambio en las propiedades ópticas. Una diferencia de estas películas con respecto a la azul, es la presencia de una mayor concentración de protones en su estructura, pudiera pensarse entonces que estas propiedades sean debidas a la presencia de estos iones.

Cuando hacemos un barrido hasta 800 mV, (Fig.3.5.), se observa igualmente el pico ancho, ahora en los 300 mV, correspondiente a la formación de la ES y su contrapico mejor definido en los 0 mV. Aparece también un pico de oxidación muy débil en los 100 mV aproximadamente.

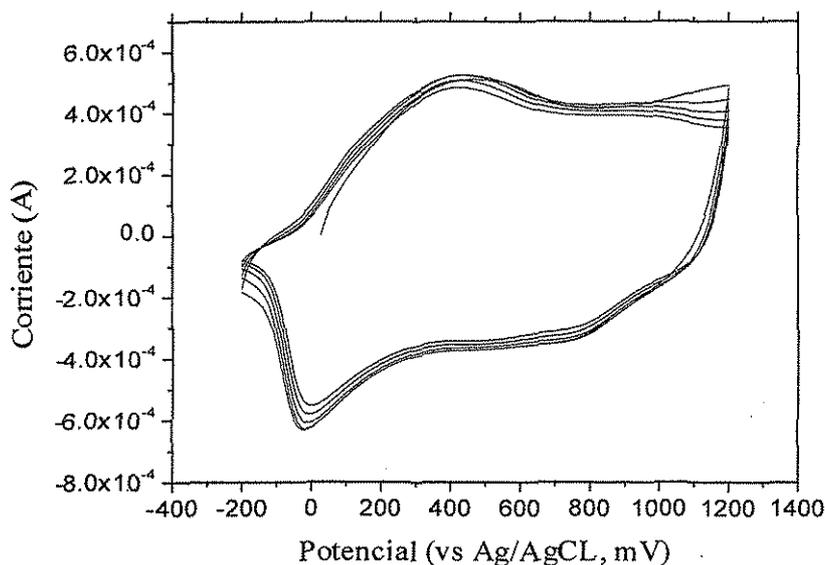
Cuando barremos hasta 1200 mV, (Fig.3.6.), el pico de la ES se desplaza hacia potenciales mayores y se define mejor. Inicialmente aparece otro pico de oxidación alrededor de los 1200 mV, el cual disminuye cada vez hasta que desaparece. Su contrapico se sitúa alrededor de los 750 mV.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 3.5. Voltagramas cíclico de una muestra de PANI dopada químicamente, en medio no acuoso de acetonitrilo y LiClO_4 , de -200 hasta 800 mV (vs Ag/AgCl, mV). 5 ciclos. Velocidad de barrido de 50 mV/s.

Los repetidos ciclos en estos valores de voltajes hacen que la película se oxide totalmente perdiendo H^+ de manera irreversible (se observa en la tendencia a desaparecer del pico de



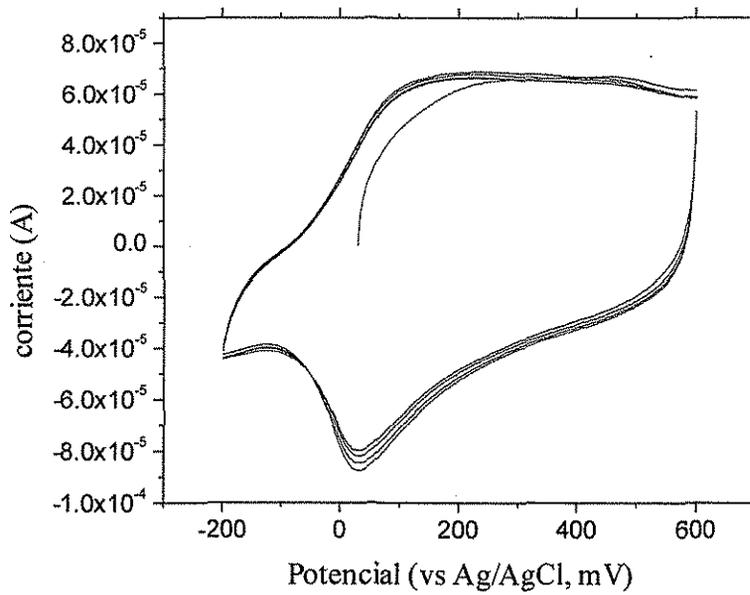
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 3.6. Voltagramas cíclico de una muestra de PANI dopada químicamente, en medio no acuoso de acetonitrilo y LiClO_4 , de -200 hasta 1200 mV (vs Ag/AgCl, mV). 5 ciclos. Velocidad de barrido de 50 mV/s.

los 1200 mV, correspondiente al estado oxidado totalmente) y la tendencia final es a disminuir la intensidad de los picos sugiriendo una disminución de la electroactividad en el sistema y que la película se quede en el estado oxidado (color azul). En resumen se pierden sus propiedades electrocromáticas.

3.2.3. Comportamiento de la PANI-PAMPS en acetonitrilo y LiClO_4 .

La figura.3.7. muestra un voltagrama obtenido para una película de PANI-PAMPS después de varios ciclos previos. Como puede observarse, en este caso el par de picos se desplazan a potenciales menores. El pico de oxidación comienza a partir de los 100 mV, en este instante la película es de color azul, el color verde correspondiente a la emeraldina sal aparece a partir de los 150 mV, y su contrapico alrededor de 0 V. Cuando la película es dopada, las propiedades se mantienen iguales. En un barrido hasta 1200 mV se define el pico ancho de oxidación en los 150 mV aproximadamente y su contrapico cerca de cero (Fig.3.8 (b)). De la misma manera los picos de oxidación de la película compuesta de PANI-PAMPS se encuentran a menores valores de potenciales con respecto a la película de PANI no modificada, indicando que el políácido facilita no solo la protonación sino también la oxidación. Por otro lado, la película de PANI-PAMPS desprotonada con hidróxido de amonio (fig.3.8 a), no adquiere un color azul uniforme, quedando zonas en donde el compuesto continúa siendo verde. El voltagrama obtenido para este caso muestra mucha similitud que el obtenido para el caso de la película protonada, a diferencia de la película no modificada en donde si hubo diferencia en el comportamiento redox (Fig. 3.4 y 3.5).



TEMIS CON
FALLA LE ORIGEN

Fig. 3.7. Voltagramas cíclico de una muestra de PANI-PAMPS , en medio no acuoso de acetonitrilo y LiClO_4 , de -200 hasta 600 mV (vs Ag/AgCl, mV). 5 ciclos. Velocidad de barrido de 20 mV/s.

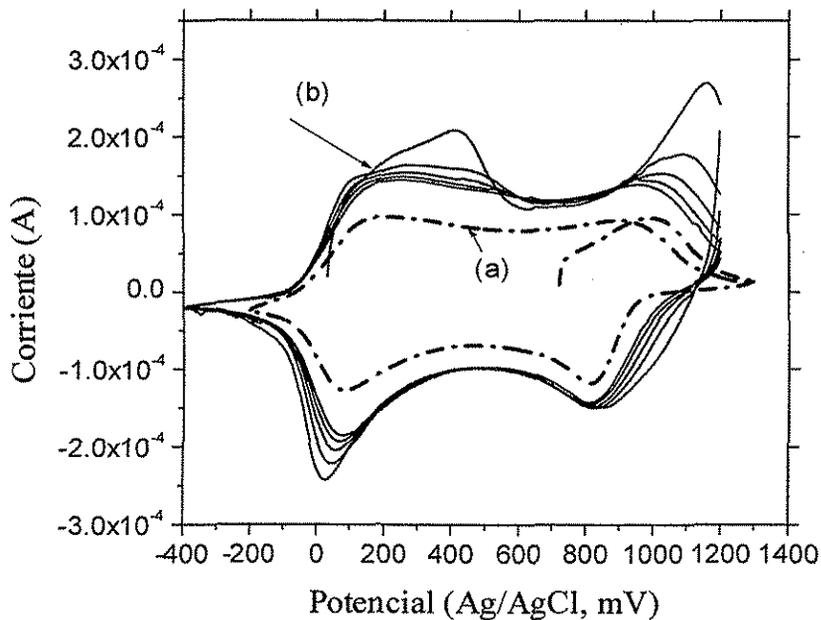


Fig.3.8. Voltagramas cíclico de una muestra de PANI-PAMPS. (a) Desdopada con NH_4OH y (b) Dopada con HCl , en medio no acuoso de acetonitrilo y LiClO_4 . De -200 mV hasta 1200 mV (vs Ag/AgCl, mV). Velocidad de barrido de 20 mV/s.

3.3. Efecto del electrolito en las propiedades electrocrómicas de la PANI.

Los voltagramas presentados mostraron la electroquímica de las películas de polianilina simple y compuesta, dopadas y desdopadas en medio acuoso y no acuoso. Fue posible definir los potenciales para los diferentes estados de oxidación de la polianilina y observar la influencia de los iones H^+ en sus propiedades electrocrómicas.

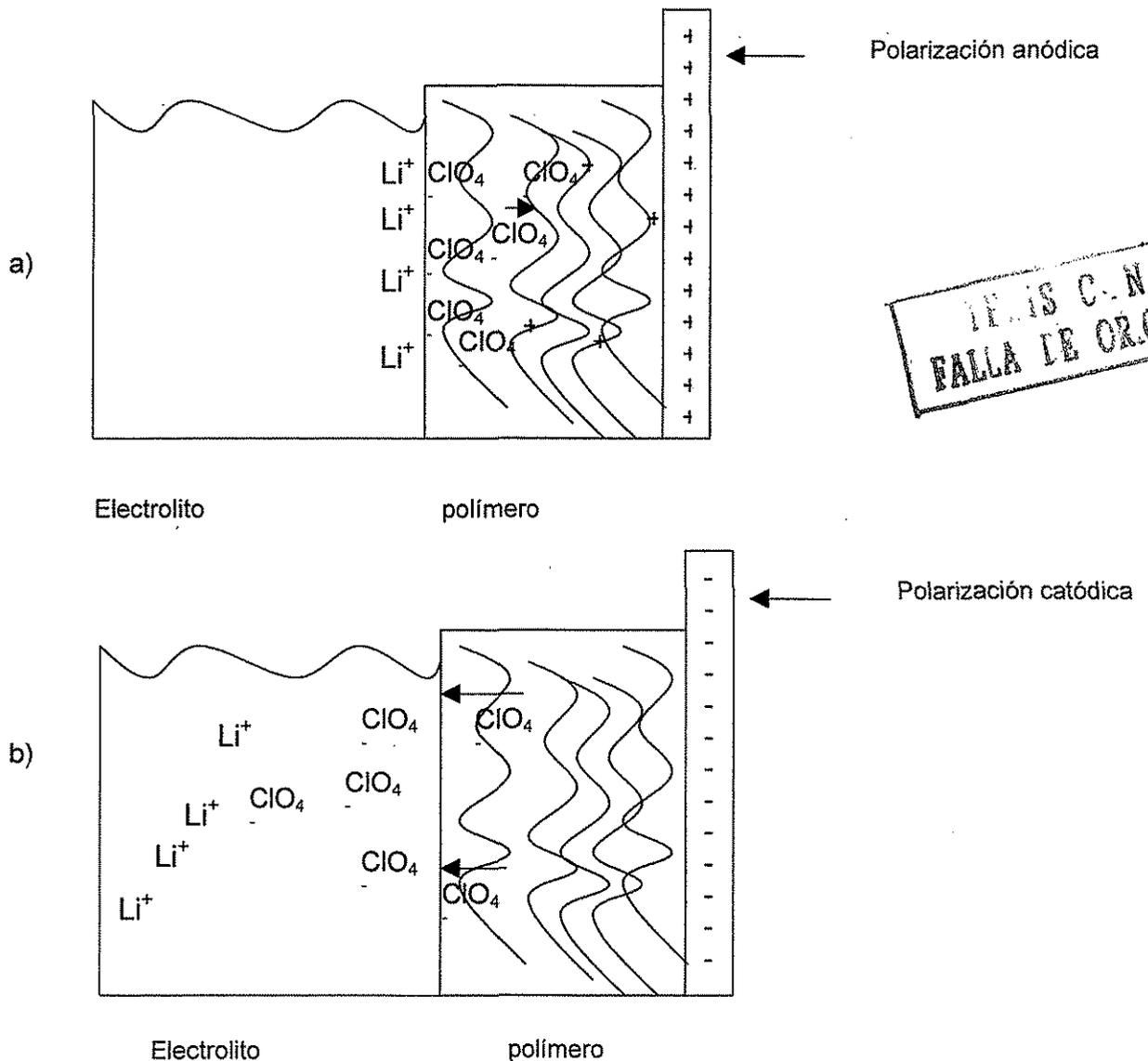
En medio acuoso se definieron perfectamente los picos correspondientes a la oxidación y reducción del polímero. De acuerdo con la forma de las curvas, la intensidad de los picos y la respuesta electrocrómica de las películas, en este medio suceden procesos de transferencia de carga y difusión de especies cargadas (H^+) hacia adentro y hacia fuera de la película polimérica. La película polimérica cambia de color en los potenciales correspondientes a la formación de la especie medio oxidada y protonada de color verde, la forma oxidada completamente de color azul y la forma reducida transparente. En cambio, en medio no acuoso y para la película previamente tratada con una base no hubo cambio de color por lo que se confirma que es el ión H^+ responsable del cambio de las propiedades ópticas en la polianilina con los voltajes aplicados.

Las propiedades electroquímicas de la polianilina cambian de un medio a otro. Las diferencias fundamentales están dadas en los valores de potenciales para los cuales se dan los procesos de transferencia de carga, en medio no acuoso los procesos de transferencia de carga suceden a mayores valores de potenciales por tanto requieren los mayores valores de energía dado que ahora la influencia del entorno es a hacer más resistivo el sistema e influye directamente en potencial redox. Desde el punto de vista termodinámico la reacción es más favorecida en medio acuoso. Otra diferencia que salta a la vista es la forma de los picos de oxidación y reducción. Para el caso en que se usa un electrolito no acuoso, en la oxidación se obtienen máximos de corriente o pudieran llamarse picos los cuales son muy anchos y muy poco definidos y la meseta que continúa da cuenta de procesos de acumulación de carga en la superficie del electrodo (polímero). En caso de la reducción los picos se definen mejor. En general en sistemas de polímeros conductores siempre se dan ambos procesos (transferencia de carga y acumulación de carga), y ha sido motivo de polémica entre diferentes investigadores que predomine uno u otro proceso [29]. A pesar de que en medio no acuoso se aprecian de manera considerable los procesos de adsorción, nuestro interés particular está dirigido al estudio de los procesos de transferencia de carga que son los relacionados con los cambios de las propiedades ópticas de las películas, pero considerar la ocurrencia de la acumulación de carga en la superficie de la película es un hecho que también ayuda a la comprensión y explicación de los resultados obtenidos.

La diferencia que se observa entre los dos diferentes medios en cuanto al corrimiento de potenciales redox hacia valores mayores y el ensanchamiento de la distancia entre el HOMO y el LUMO puede ser interpretada cualitativamente teniendo en cuenta la resistencia eléctrica en los diferentes películas. De igual manera la diferencia entre los picos de oxidación y reducción en medio no acuoso puede ser interpretada teniendo en cuenta la resistencia que ofrece el polímero en cada situación. Los picos de oxidación se ven anchos y poco definidos debido a que la especie que va a oxidarse es el polímero reducido, y esta

especie es un aislante por tanto hay una mayor resistencia eléctrica por parte de la película en este instante que cuando vamos en sentido contrario. Cuando reducimos el polímero partimos de una especie oxidada. La forma conductora de la PANI es la medio oxidada protonada como ya se había mencionado anteriormente, por tanto esta especie ahora es menos resistiva, los picos de reducción se observan claros y bien definidos.

Otra manera de explicar este tipo de respuesta es teniendo en cuenta el efecto del contraíón en el electrolito. El esquema 3.1 es una representación esquemática de cómo puede darse el mecanismo de entrada y salida del contraíón en el polímero. Consideramos que es el ion perclorato quien entra y sale del polímero y no el litio debido a que el polímero en su forma más reducida está en estado neutro.



Esquema 3.1. Representación esquemática del mecanismo de compensación de carga dentro del polímero.

Cuando hacemos una polarización oxidativa el polímero lógicamente se oxida (esquema 3.1 a). Las cargas positivas dentro del polímero serían compensadas con las cargas negativas de los iones ClO_4^- , los cuales a pesar de su gran tamaño pueden penetrar en el polímero debido a que la película es porosa y permeable, pero su movimiento dentro del polímero podría estar limitado debido a su gran tamaño y la respuesta en el voltograma depende de la velocidad de barrido. Para velocidades de barrido de 20 mV/s, no da suficiente tiempo para alcanzar picos de oxidación en este caso mejor definidos. La corriente límite o meseta observada, propia de procesos de acumulación de cargas en la superficie del electrodo (polímero) pueden justificarse por la acumulación de iones litio en la superficie del electrodo que llegan por atracción electrostática de los iones percloratos que se encuentran dentro del polímero muy a la superficie, como se ejemplifica en el esquema. Cuando hacemos una polarización catódica (esquema 3.1 b) el polímero se reduce, pero su estado más reducido es el polímero neutro por tanto este no necesita compensar cargas, en este instante salen los iones percloratos del polímero hacia el electrolito. La forma bien definida de este pico refiere un proceso de reducción rápido, es decir una especie que se reduce rápido y completamente.

En acetonitrilo y LiClO_4 , las películas desprotonadas de PANI simple no mostraron propiedades electrocromicas. En cambio, las películas inicialmente en estado conductor, verde o protonado, si mostraron propiedades electrocromicas pero las mismas nunca se mostraron completamente transparentes en los -200 mV, como sí ocurrió en medio acuoso. Este hecho puede sugerir que cinéticamente es imposible la total decoloración por el hecho de ser ahora aún más lento el proceso de reducción o puede estar relacionado con la influencia de los iones H^+ . La especie reducida y protonada en todos su nitrógenos es de transparente, pero en este medio no se pudo lograr una protonación de todos los nitrógenos debido a que los iones H^+ presentes son los que inicialmente se encuentran en la película conductora o semioxidada protonada, la cual solo tiene protonado dos nitrógenos de cuatro que tiene cada unidad repetitiva del polímero.

Como puede observarse de los gráficos, el comportamiento en medio acetonitrilo y LiClO_4 de las películas simples de polianilina previamente dopadas y desdopadas vía química (protonadas y desprotonadas) no son muy diferentes. En las películas desprotonadas los picos de potenciales correspondientes al par redox están desplazados a valores mayores de potenciales, la particularidad solo hace diferentes sus propiedades electrocromicas. Como era de esperarse, no se observaron propiedades electrocromicas en las películas de PANI azules debido a que no fue posible la protonación y desprotonación de la película en este medio, es decir no se observa cambio de color a verde ni a transparente en los valores de potenciales correspondientes. Se supone que en este medio, por la ausencia de iones H^+ la EB no puede pasar a la forma de ES o forma conductora, puesto que para ello la película necesita ser protonada. Creemos que a estos valores de potencial (oxidación reducción) la PANI azul se oxida y reduce ya que los procesos se definen en el voltograma, pero no pasa por su forma conductora o protonada. Según la referencia [30] las formas EB/pernigranilina son estables aún a bajos voltajes cuando el $\text{pH} > 3$. En estas condiciones es imposible el retorno de la especie a la forma transparente o totalmente reducida (Leucoemeraldina).

En caso de la PANI verde, la película está en estado conductor, y puede ser desprotonada y nuevamente protonada ya que los iones H^+ que pasan a la solución en el proceso de oxidación pueden incorporarse nuevamente en el proceso de reducción (véase ahora como una protonación y desprotonación electroquímica). Los picos en las zonas de oxidación y de reducción correspondientes a la formación de la ES son observables (en la oxidación alrededor de los 300 mV y en la reducción alrededor de los 700 mV en un barrido de -200 mV a 1200 mV). Cuando vamos en sentido positivo en la voltametría, tenemos inicialmente una película que va a oxidarse y perder iones H^+ . De regreso, es una película oxidada que va a pasar por su estado conductor antes de ser totalmente reducida. En este instante, la película se reduce, incorpora iones H^+ que en el proceso de oxidación perdió. El paso de la forma oxidada conductora a la forma oxidada no conductora también incluye la salida de iones Cl^- que se encuentran alrededor de la PANI cargada y que se encuentran en la película inicialmente. En este medio, de todas formas, la concentración de H^+ es baja y los cambios del color se manifiestan menos en comparación con el medio acuoso. En cuanto a las películas compuestas siempre mostraron el menor potencial redox tanto en medio acuoso como en medio no acuoso.

3.3. Estudio por AFM de la estructura microscópica de las películas de polianilina simple y compuesta.

El estudio por AFM de la morfología de las películas ilustran las diferencias topográficas entre las películas de PANI y PANI-PAMPS. Básicamente fueron comparados los tamaños y el espesor de películas obtenidas por depósito químico a temperatura ambiente ($25^{\circ}C$) y a temperaturas más bajas (entre 0 y $5^{\circ}C$). De igual manera fueron comparadas las películas de PANI simple con las películas de PANI compuesta con PAMPS.

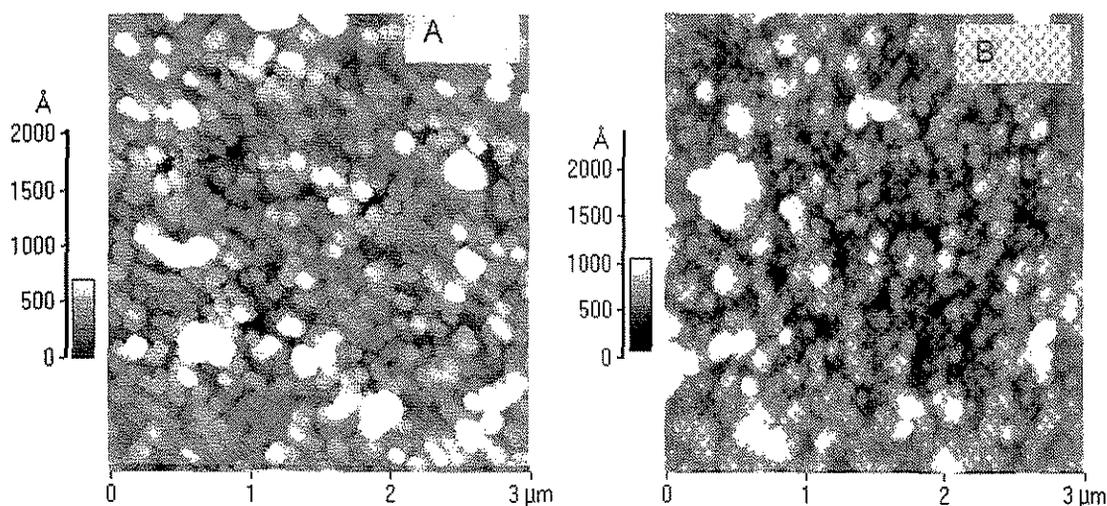


Fig.3.10. Imágenes de AFM de películas de polianilina: (A) sintetizada a temperatura ambiente y (B) sintetizada entre 0 y $5^{\circ}C$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Se puede observar que el tamaño de los granos en las película de PANI obtenida a temperatura ambiente es ligeramente mayor en promedio, , aproximadamente de $0.2 \mu\text{m}$ que los granos en la película obtenida a temperatura entre 0 y 5°C , aunque la película obtenida a temperaturas entre 0 y 5°C presenta cúmulos de granos más compactos. Los granos más compactos hacen que la película se vea más densa y oscura. Efectivamente se observa que las películas obtenidas a temperaturas más bajas se ven mucho más oscuras que las obtenidas a temperatura ambiente, debido a que absorben más por estar más compactas, dando una idea errónea de un mayor espesor en las mismas. Se pusieron de manifiesto las diferencias en los espesores de las películas de PANI; como veremos más adelante las películas obtenidas a temperatura de 25°C tienen espesores mayores. Para determinar el espesor de las películas fue removida del substrato una parte de la película, como se muestra en una imagen tomada en 3-D de una muestra de PANI en la figura 3.11. Un análisis del perfil en dos dimensiones de las películas realizado en estas condiciones nos dio información acerca de los espesores. Como la altura de las películas no es la misma a lo largo de la muestra se tomaron tres puntos diferentes ubicados sobre las películas y fueron comparados con la altura de un punto fijo ubicado sobre el substrato (zona de donde fue removida la película). El espesor determinado fue el promedio de los tres valores obtenidos. Los gráficos A, B y C de la fig. 3.12 muestran los tres perfiles obtenidos para la película de PANI sintetizada por baño químico a temperatura entre 0 y 5°C . De la misma manera fueron obtenidos los perfiles para la película obtenida a temperatura ambiente (fig.3.13). Los espesores en cada caso se determinaron como promedio de las tres mediciones A, C y D.

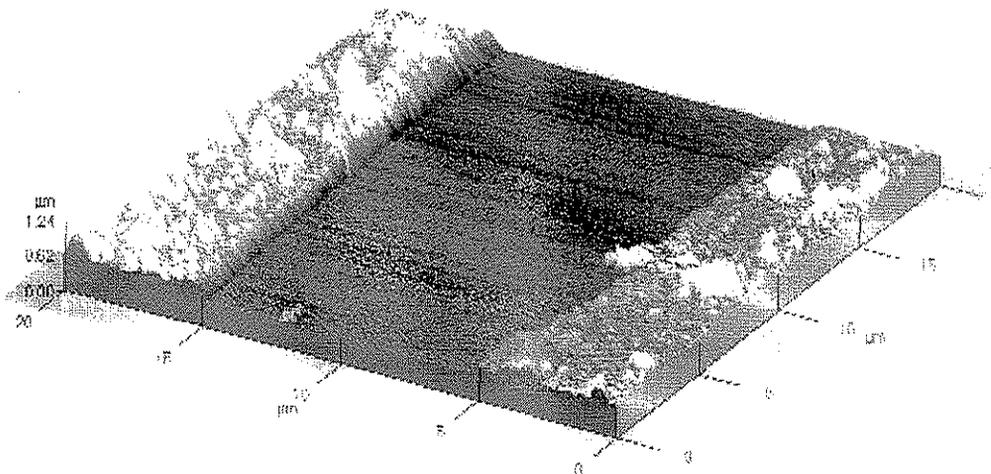


Fig.3.11. Imagen tridimensional de AFM de una película de PANI que muestra la manera en que fue determinado el espesor.

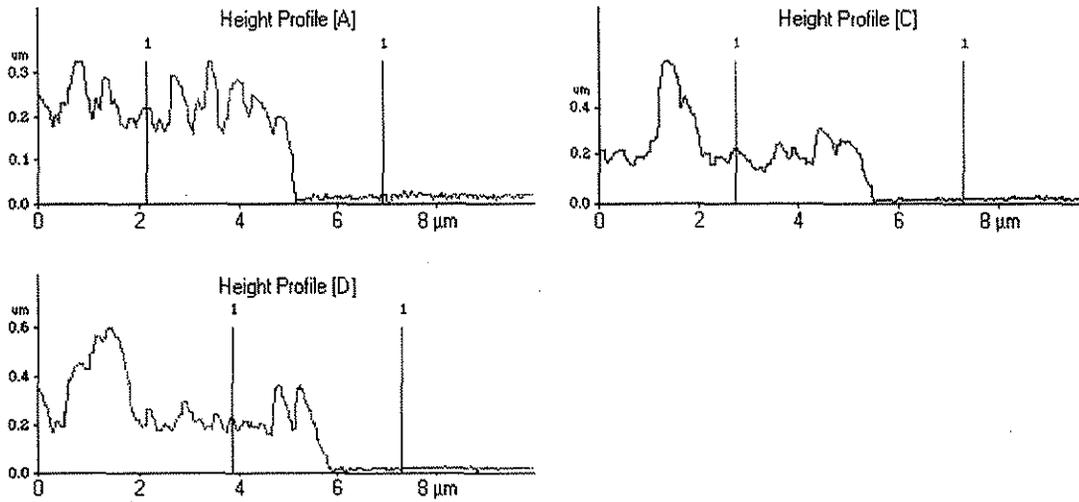
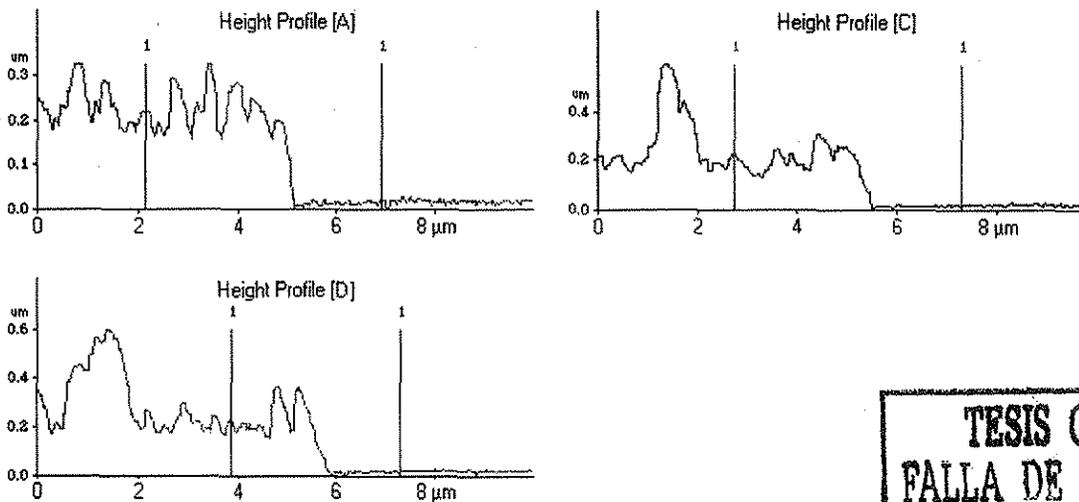


Fig.3.12. Mediciones de AFM del perfil para la evaluación el espesor de una película de PANI sintetizada a temperatura entre 0 y 5 ° C. La película muestra un espesor promedio de 0.095 μm aproximadamente.



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Fig.3.13. Mediciones de AFM del perfil para la evaluación el espesor de una película de PANI sintetizada a temperatura ambiente. La película muestra un espesor promedio de 0.1 μm aproximadamente.

Para películas de polianilina simples, sintetizadas a temperaturas entre 0 y 5°C se obtuvieron espesores de aproximadamente 0.095 μm , para la obtenidas a temperatura ambiente de 25°C los espesores fueron de 0.108 μm . En caso de la película compuesta con PAMPS, los espesores aumentaron en dependencia de la temperatura. En caso de la película obtenida a temperaturas entre 0 y 5°C el espesor fue de alrededor de 0.2 μm y la obtenida a temperatura ambiente de 25°C fue de alrededor de 0.1 μm .

La diferencia de espesores entre las películas de polianilina simple obtenida a temperatura de 25°C y entre 0 y 5°C es relativamente pequeña, y lógica. Las películas obtenidas a temperatura más bajas muestran espesores menores que las obtenidas a temperatura ambiente. Si tenemos en cuenta que el depósito a temperaturas más bajas es un proceso más lento, y que el tiempo de depósito de ambas películas fue el mismo (una hora), entonces se justifica que el espesor en película obtenida a temperatura entre 0 y 5°C sea menor para un mismo tiempo de depósito.

Cuando se sintetiza la PANI con el PAMPS sí existen diferencias muy notables en cuanto a estructura y espesor. La Figura 3.14 muestra imágenes comparativas de ambas películas, las dos obtenidas a temperaturas entre 0 y 5°C. Como puede observarse, la película de polianilina compuesta con PAMPS tiene mayor tamaño de grano aproximadamente el doble del obtenido para la película simple, pero además es evidente el orden estructural que le confiere el ácido a la estructura de la polianilina. Según algunos autores [23,24,25], la incorporación de un poliácido en la síntesis de la polianilina hace que la misma se obtenga en forma cadenas trenzadas.

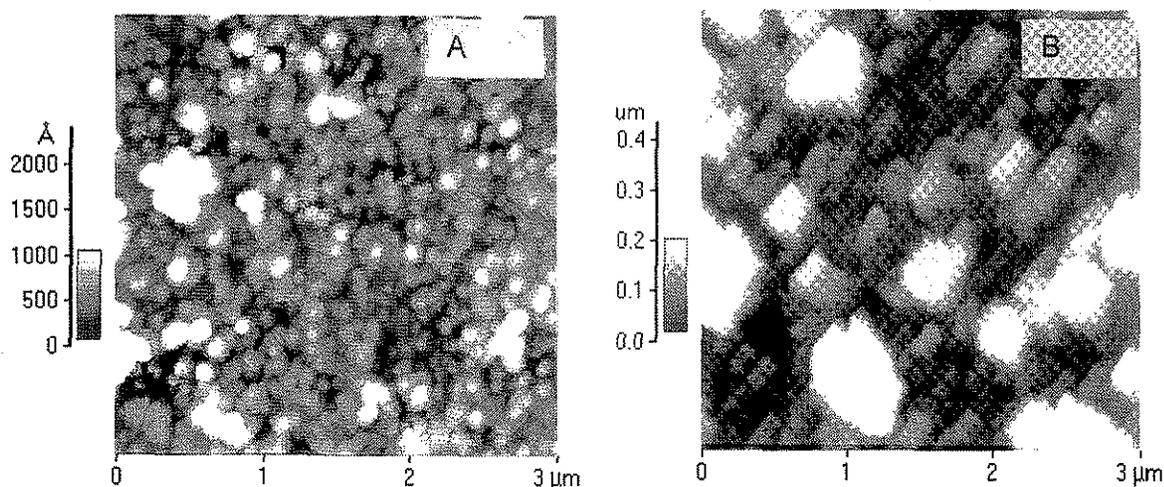


Fig.3.14. Imágenes de AFM de películas de. (A) polianilina sintetizada a temperaturas de 0 y 5°C y (B) PANI-PAMPS sintetizada a 0 y 5°C

La determinación del espesor se realizó de la misma manera que las muestras anteriores; la figura 3.15 muestra el resultado de las mediciones del perfil. Para una muestra de PANI-PAMPS obtenemos espesores aproximadamente 200 nm, prácticamente el doble del espesor de la película simple.

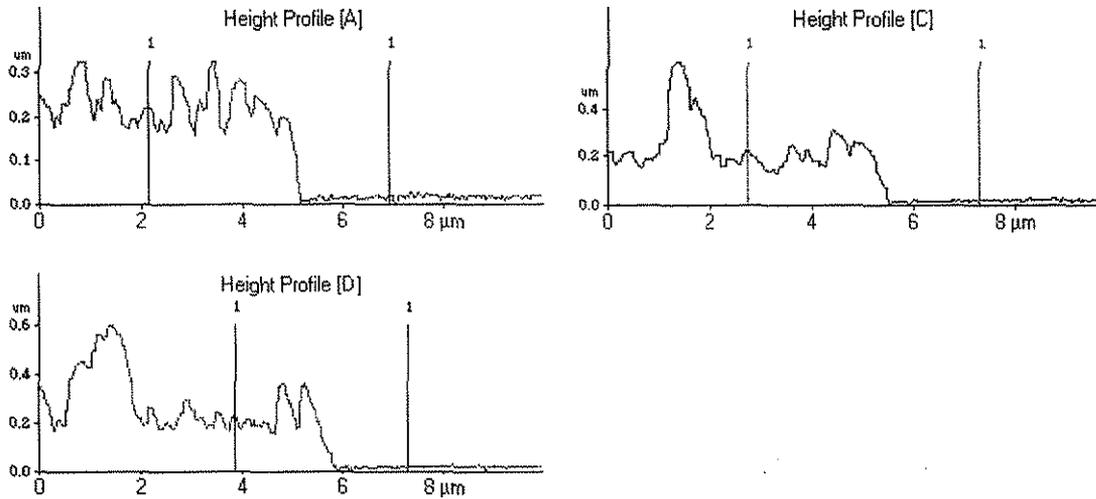
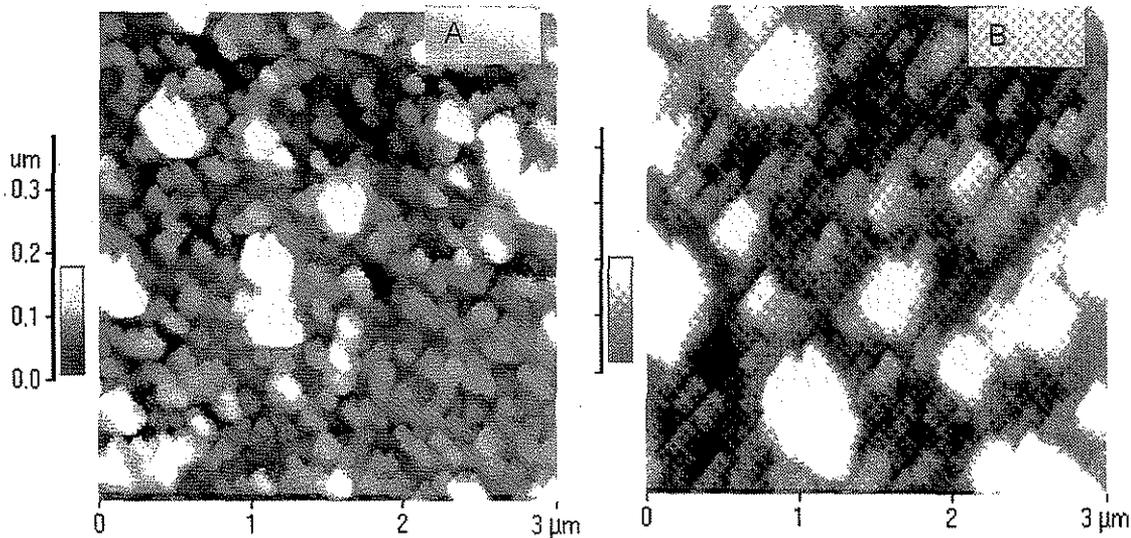


Fig.3.15. Mediciones de AFM del perfil para la evaluación el espesor de una película de PANI-PAMPS sintetizada a temperaturas entre 0 y 5°C. La película muestra un espesor promedio de 0.2 μm aproximadamente.

La figura 3.16 muestra una comparación entre imágenes de AFM de películas de PANI-PAMPS obtenidas a temperaturas diferentes.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig.3.16. Imágenes de AFM de películas de. (A) PANI-PAMPS sintetizada a temperatura ambiente y (B) PANI-PAMPS sintetizada a temperaturas de 0 y 5°C.

Como puede observarse hay mucha diferencia en cuanto al orden estructural y tamaño de grano. Las películas sintetizadas sin control estricto de la temperatura muestran los menores tamaños de grano, los menores espesores y el menor orden estructural, pero su estructura es aún más compacta que la de la película de PANI simple de temperatura ambiente.

3.4. Estudio de la interacción molecular entre PANI y PAMPS mediante FT-IR.

De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos en el desarrollo de este trabajo es evidente que el poliacido (PAMPS) empleado para la obtención del compuesto PANI-PAMPS modifica ciertas propiedades de la polianilina. El potencial de oxidación electroquímico de la polianilina se disminuye aproximadamente 50 mV cuando se obtiene compuesta con PAMPS; el ácido actúa como dopante y mejora considerablemente sus propiedades electrocrómicas como se verá más adelante en el capítulo 4. El estudio de AFM mostró que la película compuesta tiene mejor ordenamiento estructural y los granos se obtiene con mayor tamaño. Todos estos resultados apuntan a que, efectivamente, debe haber incorporación del poliacido en la matriz polimérica de la polianilina. La espectroscopía infrarroja es una de las técnicas ampliamente usada para la determinación de la estructura molecular e identificación de compuestos, y a partir de esta técnica sería una manera de confirmarlo.

Cuando el monómero de anilina se adiciona a una solución que contiene un poliacido, en principio debe ocurrir una reacción ácido-base, coincidiendo con lo mencionado en la referencia [25]. Consideramos en este caso particular que la reacción debe de ocurrir entre las moléculas de anilina y los grupos sulfónicos de las macromoléculas de PAMPS. De acuerdo con esta suposición debemos esperar que en el espectro infrarrojo aparezca una banda de absorción resultante de la presencia de grupos sulfonatos.

La presencia de PAMPS ($[-\text{CH}_2\text{CH}[\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}]-]_n$) en la PANI puede ser confirmado mediante un estudio FT-IR, en el cual se tiene como objetivo identificar bandas de absorción debidas a interacciones entre moléculas de PAMPS y PANI. El estudio fue realizado para los siguientes productos: a) anilina, b) la solución original del baño químico pero sin el agente oxidante (anilina-PAMPS), c) PAMPS, d) una película de PANI-PAMPS obtenida por depósito químico. La preparación de las muestras se describen en el capítulo 2. La figura 3.17 muestra los espectros IR obtenidos de anilina y PAMPS.

Las frecuencias de vibraciones características de la anilina son fundamentalmente las que corresponden a los enlaces N-H situado alrededor de los 3439 cm^{-1} . En 1750 cm^{-1} aparece una banda que corresponde a la frecuencia de vibración del enlace C-H del anillo aromático. La banda de los 1600 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} se debe a vibraciones del enlace C=C. Finalmente la banda de los 1270 cm^{-1} se asigna a la vibración por estiramiento del enlace C-N del carbono del grupo fenil, (Fig.3.17). Una característica importante de esta banda es que si la molécula de anilina es protonada debe desaparecer [33]. Tanto en la película PANI-PAMPS como en la solución ANI-PAMPS este banda desaparece (Fig.3.17 y 3.18).

El ácido poli 2-acrilamido2-metilpropanosulfónico (PAMPS) tiene varios grupos moleculares activos en infrarrojo: NH, C=O, SO₃H, CH₃, CH₂ Y CH. El grupo del ácido sulfónico (-SO₃H) es el grupo lateral activo del PAMPS y puede interaccionar con los átomos de nitrógeno de la PANI, y el material compuesto PANI-PAMPS dar una banda de absorción correspondiente al grupo sulfonato. Antes de la interacción con la PANI, los grupos de ácido sulfónico en el PAMPS dan bandas de absorción debido a frecuencia de vibraciones de enlaces por estiramiento y encogimiento de grupos OH y -SO₂-. El ácido

sulfónico anhidro presenta bandas de absorción del grupo SO_2 , por estiramiento asimétrico cerca de 1350 cm^{-1} y estiramiento simétrico entre $1165\text{-}1150 \text{ cm}^{-1}$; y una banda ancha y muy intensa cerca de 2900 [32]. En el ácido sulfónico hidratado, el cual es muy común, el ácido protona el agua para formar el ión hidróneo ($\text{C-SO}_3^- \text{H}_3\text{O}^+$) dando las bandas en IR iguales que las de las sales dado su parecido, por ejemplo una banda producto del estiramiento asimétrico de SO_3 en la región de $1230 - 1120 \text{ cm}^{-1}$ y simétrico alrededor de los 1050 cm^{-1} [32]. Tal como esperábamos, el espectro FT-IR del PAMPS evidencia la hidratación del poliácido. En la (Fig. 3.18) la banda abierta e intensa cerca de 3440 cm^{-1} y la banda de 1660 cm^{-1} puede ser asignada a frecuencias por estiramientos y encogimientos, respectivamente, de enlaces del grupo OH en el ácido hidratado. Las bandas de absorción alrededor de $1230\text{-}1116 \text{ cm}^{-1}$ y 1050 cm^{-1} pueden corresponder a estiramientos asimétricos y simétricos respectivamente del grupo $-\text{SO}_2-$ en el poliácido, los cuales son muy parecidos a los reportados para las sales de sulfonatos. El resto de las bandas de la (Fig.3.18) pueden ser identificadas fácilmente. La frecuencia para una amida N-monosustituida N-H aparece cercana a los 3300 cm^{-1} con una banda débil alrededor de 3100 cm^{-1} que es la resonancia de Fermi armónica mejorada de la fuerte banda infrarroja de 1560 cm^{-1} [33]. La banda cerca de 1560 cm^{-1} considera la frecuencia de los enlaces C-N y la frecuencia de los enlaces C-N-H dentro del plano en el modo de vibración por estiramiento-encogimiento. Las oscilaciones del enlace N-H fuera del plano absorben alrededor de los 760 cm^{-1} . La frecuencia del grupo C=O aparece cercana a 1660 cm^{-1} [32]. Finalmente el grupo metil da una banda de absorción en 2990 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} y 1394 cm^{-1} , el grupo CH_2 da una banda en 2940 y 1460 cm^{-1} , y el enlace C-H puede ser observado en 1364 cm^{-1} .

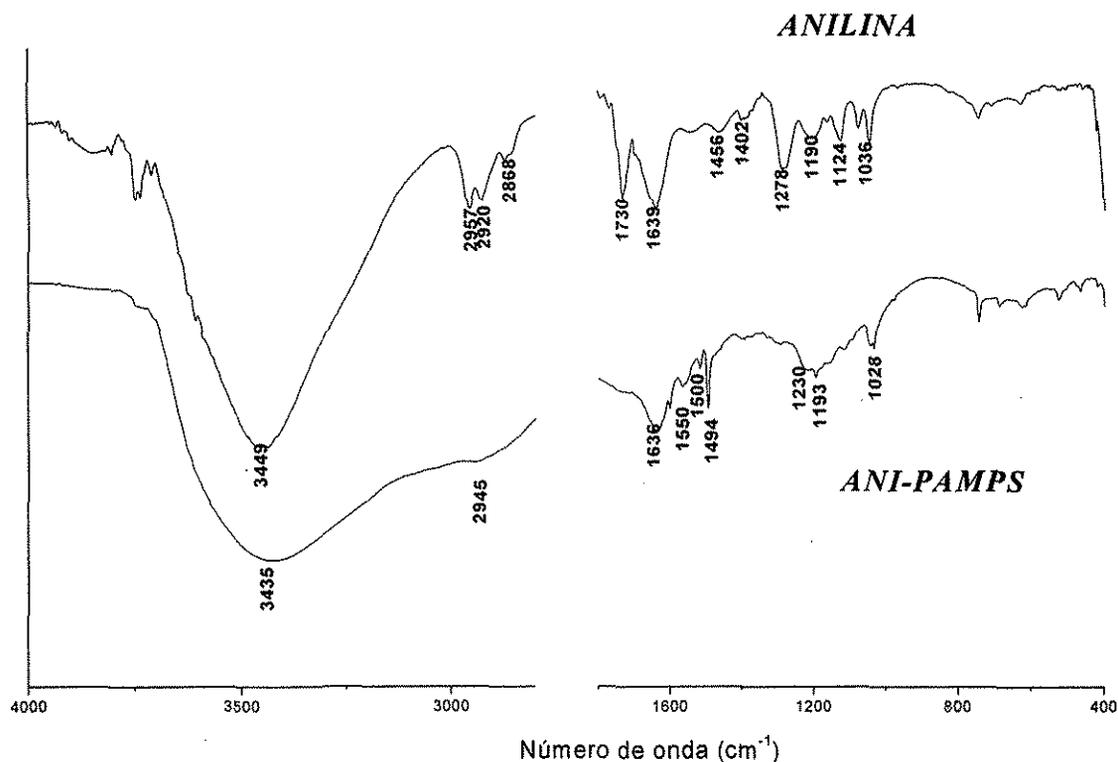


Fig.3.17. Espectro IR de anilina y ANI-PAMPS .

El espectro FT-IR del material compuesto PANI-PAMPS (Fig. 3.18) la banda de 1600 y 1500 cm^{-1} y el hombro de los 1130 cm^{-1} , indican la presencia de enlaces dobles de carbono correspondientes al anillo aromático en la PANI. El incremento de la concentración de aniones sulfonatos en PANI-PAMPS es evidente por la fuerte banda de absorción en 1180 cm^{-1} , comparada con las bandas de absorción en el poliacido (3460 y 1670 cm^{-1}). Esto soporta la hipótesis de una asociación molecular entre la PANI y el PAMPS a través de una interacción entre los grupos $-\text{SO}_3^-$ del PAMPS y los átomos de nitrógeno en la PANI. Otra observación importante es la relativamente baja intensidad y corrimiento de las bandas de NH (3230 y 3160 cm^{-1}). Esto posiblemente sea debido al mejor ordenamiento del PAMPS en películas sólidas a enlaces de hidrógeno entre N-H en el PAMPS y átomos de nitrógeno insaturados de la PANI (N-H ...N=), justo como sucede en el caso de aminas secundarias heterocíclicas insaturadas [32].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

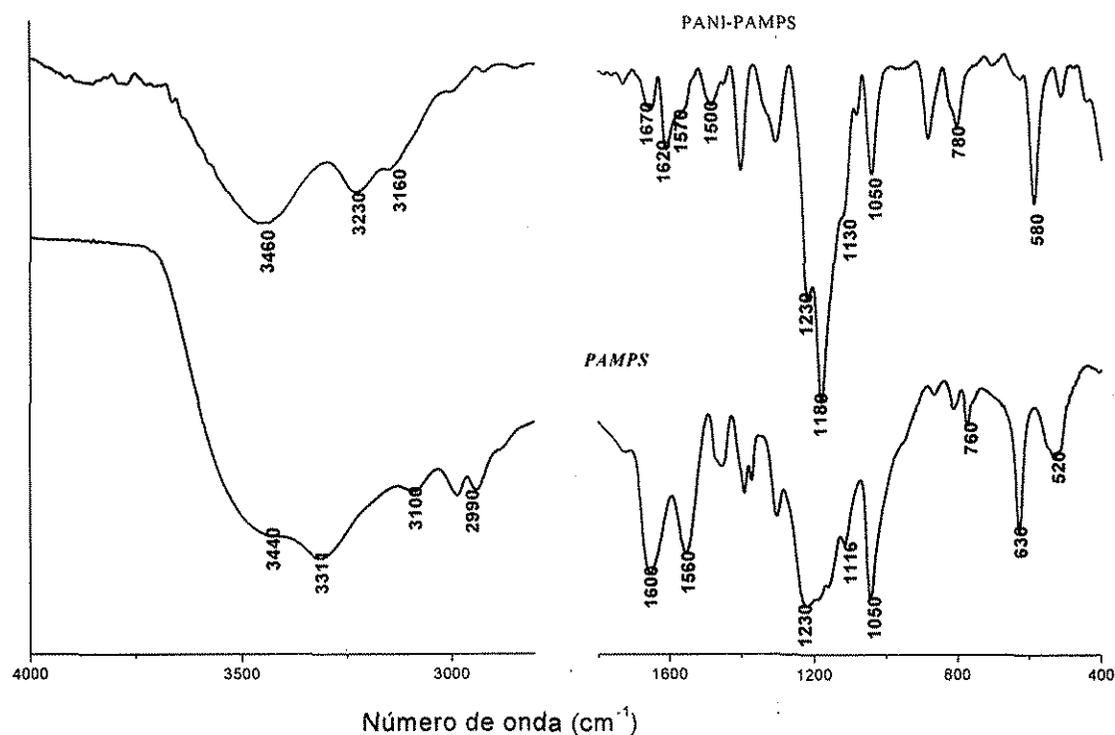


Fig.3.18. Espectro IR del PAMPS y de la película de PANI- PAMPS

Tabla 3.1. Asignación de las bandas FTIR de la Anilina. Frecuencias características. [33]

NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	ASIGNACIÓN
3434 (fuerte), 3358 (moderado), 3215 (débil)	v (N-H)
3100- 2900 (triplete moderado)	v (C-H) del anillo aromático
2000 (moderado) y 1750 (fuerte)	v (C-H) del anillo aromático
1600-1500 (fuerte)	v (C=C) del anillo aromático.
1278 (fuerte)	v (C-N) de carbono fenílico.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.2. . Asignación de las bandas FTIR del PAMPS. Frecuencias características [32]

NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	ASIGNACIÓN
3500, 3300 (fuerte y ancho), 2900	v (OH)
1250 (fuerte)	v (S-O)
3000-2950 (moderados)	v (CH ₂ y CH ₃)
1384 (moderada)	v _{as} C(CH ₃) ₂
1364 (debíl)	v _s C(CH ₃) ₂
750 (moderado)	v (C-N-C)
630(fuerte)	v (CHC(=O)NH

Tabla 3.3. . Asignación de las bandas FTIR de ANI-PAMPS Y PANI-PAMPS. Frecuencias características [32]

NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	ASIGNACIÓN	
	ANI-PAMPS (solución)	PANI-PAMPS(sólido)
3439 (fuerte y ancho)	v (N-H)	
3443 (fuerte y ancho)		v (N-H)
2950 (moderado)	v _{as} (C-H) alifático	
3230-3100 (moderados)		v (CH ₂ y CH ₃)
1600-1500 (fuertes)		v (C=C) del anillo aromático.
1240 (débil)	v (S-O)	
1230 (moderado)		v (S-O)
1198 (moderado)	anión sulfonato	
1180 (fuerte)		anión sulfonato

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO 4 PROPIEDADES ELECTROCRÓMICAS DE POLIANILINA EN ELECTROLITOS POLIMÉRICOS SÓLIDOS.

4.1. Estudio de las propiedades ópticas de dispositivos electrocrómicos sólidos de PANI y PANI-PAMPS.

Las propiedades ópticas de los polímeros se describen mediante las estructuras electrónicas de los mismos, por tanto para cada polímero dado sus propiedades ópticas son características del propio material y se describen mediante transiciones posibles entre diferentes niveles de energía en su estructura de bandas [4,7,8,10].

Como se había explicado en el capítulo 1, los estudios espectroscópicos revelaron la esencia de la teoría de bandas en polímeros, cuya base está en que las moléculas orgánicas adoptan una geometría de equilibrio en dependencia de su estado neutro o ionizado. Los cambios de color observados para el caso de la polianilina, producto de estas modificaciones electrónicas, varían en un rango de colores desde - amarillo transparente - verde- azul.

Para el análisis de las propiedades electrocrómicas mediante transmisión óptica, se construyeron dispositivos electrocrómicos sólidos en forma de sandwich de un área efectiva de aproximadamente 1cm^2 . Los mismos fueron sellados con silicona. Para su caracterización se variaron los siguientes parámetros:

1. Tipo de electrolito polimérico
2. Tipo de película (simple o compuesta).
3. Temperatura del baño químico.

Los electrolitos usados para la construcción de los dispositivos electrocrómicos fueron fundamentalmente de dos tipos. Un primer tipo de electrolito polimérico consistió de una sal de perclorato de litio (LiClO_4) disuelta en polimetilmetacrilato (PMMA) donde la neutralidad del polímero se alcanza fundamentalmente por el movimiento de iones ClO_4^- dentro y fuera de la película polimérica, tal como se explica en el capítulo 3. El otro caso fue la mezcla de polietilenimina (PEI) y ácido sulfúrico (H_2SO_4), este es un caso particular de la conducción iónica, específicamente conducción protónica, aquí el transporte de carga hacia dentro y fuera del polímero se lleva a cabo mediante los iones H^+ . El intervalo de voltaje aplicado para la observación del cambio de las propiedades ópticas fue dado en dependencia del tipo de electrolito usado y de la película polimérica. Para los casos en que se usan electrolitos orgánicos se requieren de mayores voltajes.

4.1.1 Caracterización óptica de dispositivos electrocrómicos de polianilina simple y compuesta. Efecto de la incorporación del PAMPS en las propiedades ópticas de la PANI.

Las propiedades ópticas de las películas de polianilina simple y compuesta con PAMPS, así como la de los dispositivos electrocrómicos construidos a base de PANI y PANI-PAMPS fueron determinadas por métodos espectroscópicos. La espectroscopía UV-Visible es uno de los métodos ampliamente usados como fuente de información acerca de transiciones electrónicas en diferentes materiales. Los picos de absorción (o transmisión) son el resultado de transiciones electrónicas de orbitales llenos a orbitales vacíos o semil llenos.

Toda la caracterización óptica de películas y dispositivos electrocrómicos que a continuación se muestra fue llevada a cabo mediante observaciones de la transmitancia óptica, cuyas determinaciones experimentales tienen su base teórica en la siguiente ecuación:

la cual relaciona la transmitancia óptica (T) de las muestras con las intensidades de la radiación transmitida (I_t) y la radiación incidente (I_i) o lo que es lo mismo, se relaciona exponencialmente con el coeficiente de absorción (α) y el espesor d de las muestras. Todas las mediciones experimentales fueron realizadas considerando que la reflectancia especular de la muestra es pequeña.

En la figura 4.1 aparecen los espectros de transmitancia óptica de las películas de polianilina simple y compuesta con PAMPS. Los espectros corresponden a películas de polianilina en estado conductor (estado medio oxidado) de color verde, y coinciden con los reportados en la literatura para el caso de la polianilina en forma de emeraldina sal.

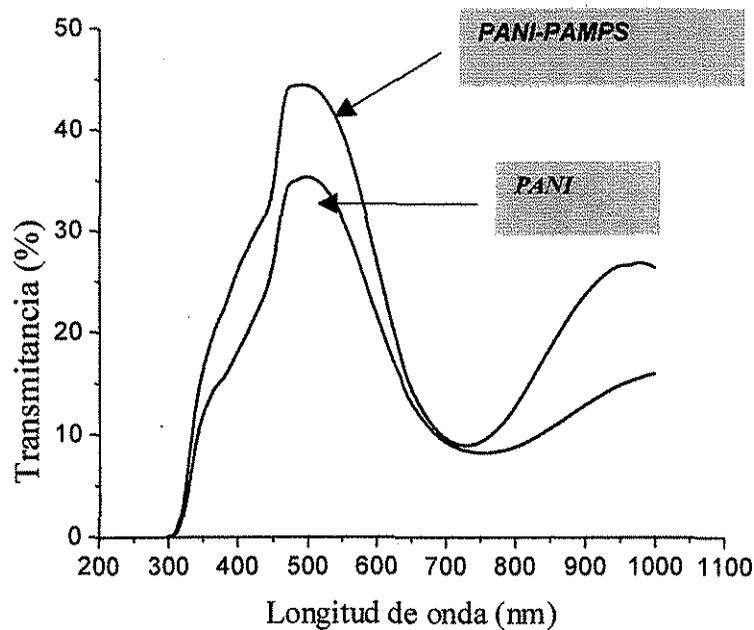


Fig.4.1. Espectro de transmitancia óptica de películas de PANI simples y compuesta con PAMPS.

El máximo valor de transmitancia óptica de las películas puede ser observado aproximadamente entre 500 y 550 nm, longitudes de onda cercanas a la máxima sensibilidad del ojo humano. El espectro de transmitancia óptica de la película compuesta es muy similar al de la película simple, pero en caso la película compuesta se muestra la mayor transmitancia debido a la incorporación del poliácido, que es transparente y diluye el color verde esmeralda de la PANI.

El espectro óptico de la polianilina ha sido intensamente estudiado y han sido bien explicadas por diferentes autores las diferentes transiciones electrónicas. La absorción electrónica de cromóforos correspondientes a las formas de amina aromática, radical catión y diamina-quinona están relacionadas con las formas de aislante (reducida), conductora (medio oxidada) y aislante (oxidada) respectivamente. En estado reducido, la PANI es un material aislante, con una absorción resultante asociada a una transición entre la banda de valencia a la banda de conducción. Sin embargo, cuando se incrementa el potencial el polímero se oxida y aparecen estados intermedios en la banda prohibida, correspondientes a los radicales cationes [10]. Según datos de estudios espectroscópicos y cálculos teóricos a la polianilina se le asignan tres tipos de transiciones, localizadas en tres zonas de absorción y son dependientes de su estado de oxidación. La primera zona de absorción aparece cerca de los 1.5 eV (800 nm), correspondiente a transiciones ópticas directas desde el nivel superior ocupado más alto de la banda de valencia a la banda polarón. Alrededor de 2.8 eV (550 nm) la absorción está relacionada con una transición óptica directa desde el segundo nivel superior mas alto ocupado en la banda de valencia a la banda polarón y la tercera transición alrededor de 3.5 eV (300 nm) es asociada con una transición que involucra la

banda defecto superior y la banda de conducción [28,34,35]. La figura 4.2 muestra las diferentes transiciones especificadas para la polianilina encontradas experimentalmente. Las mismas coinciden con las reportadas en la literatura.

La diferencia entre las dos películas en cuanto a estructura electrónica no es significativa dado que no hay variación en cuanto a la posición relativa de las bandas de absorción. Hay una ligera disminución de la intensidad de la absorción en la película de PANI compuesta para el caso de la transición óptica de los 3.5 eV. La línea recta obtenida para la absorción en los 2.8 eV para una relación de $(\alpha d h\nu)^2$ vs E(eV) indica que es un tipo de transición directa determinada de acuerdo a la ecuación para el coeficiente de absorción:

$$\alpha = (h\nu - E_{gap})^p \text{ para } p \text{ igual a } \frac{1}{2}.$$

Para el caso de la película compuesta se disminuye la brecha de energía aproximadamente 0.05 eV posiblemente debido al aumento de los portadores de carga en la película compuesta; en este caso el ácido macromolecular está dopando a la polianilina.

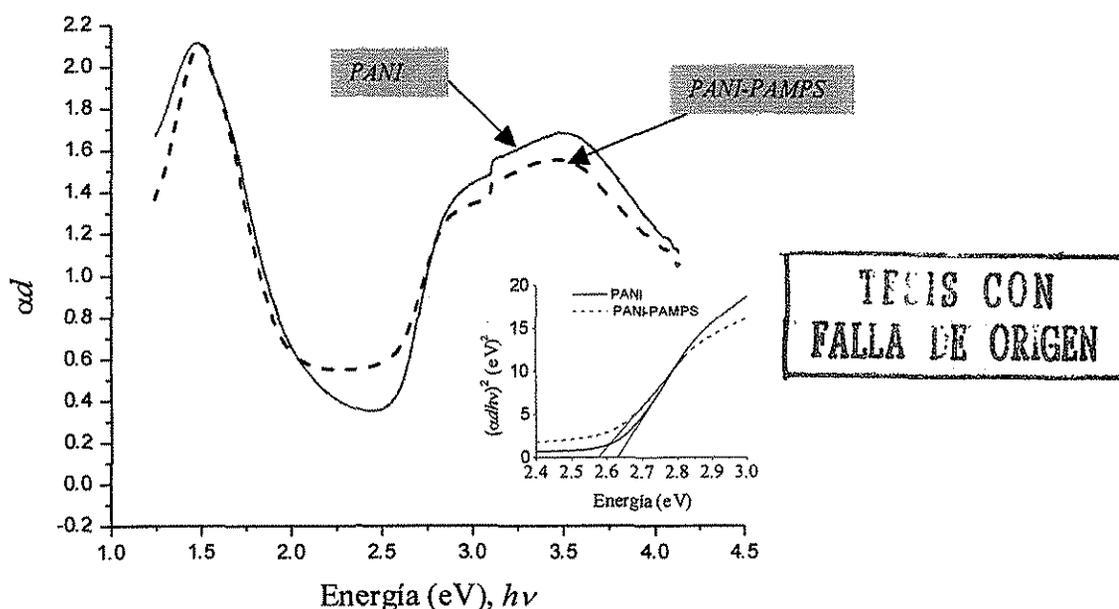
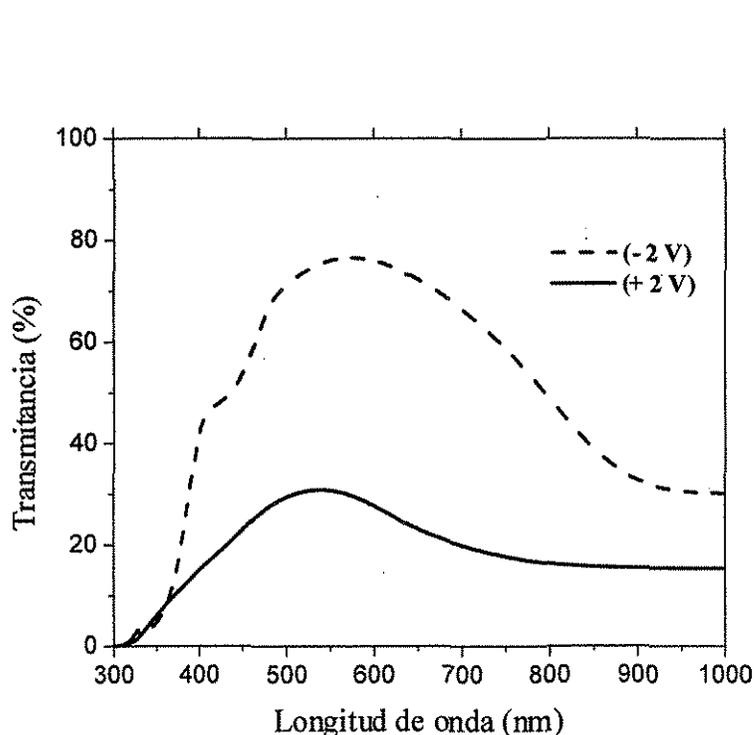


Fig.4.2. Coeficiente de absorción como función de la energía fotónica de películas de PANI y PANI-PAMPS. Dentro: aproximación de la E_g para las películas de PANI y PANI-PAMPS.

La respuesta espectral de los dispositivos electrocromáticos a base de polianilina simple y polianilina compuesta con un ácido macromolecular (PAMPS) se muestran a continuación.

El espectro que aparece en la figura 4.3 fue obtenido para un dispositivo electrocrómico construido con una película de PANI simple en un rango de longitudes de ondas correspondientes a la región del visible y el infrarrojo cercano. Como electrolito se usó una mezcla de PMMA y LiClO_4 y el intervalo de voltaje aplicado varió entre -2 y 2 V. Las propiedades electrocrómicas son bien observadas con los cambios de voltaje aplicados. Para voltajes negativos, (-2 V), el espectro obtenido es el resultado de una reducción de la película de PANI. Como consecuencia la película se torna amarillo transparente y como es lógico, aumenta su porcentaje de transmitancia. Para voltajes positivos ($+2$ V) ocurre la oxidación de la película. En este instante la película es azul y su porcentaje de transmitancia disminuye por oscurecimiento del material. El estado oxidado conductor (color verde) de la polianilina es un estado intermedio entre el amarillo transparente y el azul. Es también un estado oxidado pero protonado.



TEXIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig.4.3 . Espectro de transmitancia óptica de una muestra de PANI obtenida por depósito químico a temperaturas entre 0 y 5 °C. Se utilizó como electrolito PMMA + LiClO_4 . El voltaje fue variando entre -2 V y 2 V en un ciclo.

El máximo cambio en el porcentaje de la transmitancia óptica entre los colores amarillo y azul es de aproximadamente 50% , cifra que puede considerarse muy significativa, y veremos más adelante que este porcentaje de cambio es proporcional al voltaje aplicado, a la pureza del polímero en la película y a la movilidad del contraión en el electrolito polimérico.

Un cambio en la transmitancia de un 50% en la región de longitud de onda estudiada puede considerarse un resultado muy atractivo si pensamos en una aplicación directa en la arquitectura solar, sin embargo, y esto es uno de los problemas más severos que tiene la película de polianilina para su aplicación directa en ventanas inteligentes, se ha encontrado que la respuesta espectral del dispositivo electrocrómico disminuye en el tiempo cuando son aplicados intervalos de voltajes tan grandes, por deterioro del mismo. Estudios cinéticos de la estabilidad en el tiempo con varios ciclos en este intervalo de voltajes corroboraron esta afirmación (Fig.4.10). Si disminuimos el rango de voltajes aplicado al dispositivo disminuye el porcentaje de cambio en la transmitancia espectral y con ello su eficiencia.

Uno de los objetivos fundamentales de este trabajo fue la obtención y caracterización de películas de polianilina compuesta con un poliácido, particularmente el ácido poli-2-acrilamido-2-propanosulfónico (PAMPS). El estado conductor de la PANI, responsable de las propiedades electrocrómicas, es de color verde, y este estado se refiere al polímero protonado en forma de la sal de emeraldina. Un ácido macromolecular en principio podría actuar como un dopante de la película de polianilina, y ya han sido reportado trabajos encaminados a este fin, en donde el ácido añadido a la matriz polimérica de la PANI actúa como dopante natural de la película [30,33]. Otras de las mejoras que inicialmente podrían considerarse con el uso de este ácido macromolecular en la síntesis de la PANI está relacionado con la posibilidad de la expansión del polímero en frío, la delocalización de estados electrónicos y el transporte de portadores libres [30].

Imágenes de AFM y espectros de FT-IR indican la presencia del PAMPS en el polímero conductor. Ha sido ya reportado en otros trabajos la incorporación del poliácido en el polímero [33]. La contracción del polímero producido por una base (efecto de la desprotonación) causa el desprendimiento de la película de polianilina simple del sustrato. En cambio cuando la polianilina está compuesta con el ácido macromolecular es muy difícil la desprotonación mediante el uso de una base y como consecuencia la película no es fácilmente desprendida del sustrato. Los resultados sugieren la posibilidad de considerar a este ácido macromolecular como un material dopante sobre la estructura de la PANI y que tal vez también puede ser considerado como un material que debido a su volumen y gran tamaño de moléculas facilita la expansión del polímero y por tanto la mejor difusión del contraion dentro del polímero.

En la figura 4.4 se muestra una comparación entre dos dispositivos construidos con películas de polianilina simple y compuesta con PAMPS, usando el mismo electrolito pero ahora en un rango de voltaje menor (-1.5 y 1.5 V). El gráfico muestra las diferencias entre la transmitancia óptica de los estados oxidados y reducidos de cada uno de los dispositivos electrocrómicos en la misma región de longitudes de onda en que fueron obtenidos los espectros de las películas. Es claramente observado que en el rango de 500-820 nm, la cual corresponde a la mayor parte de la región visible, el dispositivo correspondiente a la película de PANI compuesta con PAMPS da un mayor relación de contraste para este intervalo de voltaje, el cambio en el porcentaje de transmitancia es mayor que en el caso de

un dispositivo con la película simple. Además, con la película compuesta el dispositivo se muestra en general más transparente.

Este resultado está completamente de acuerdo con el obtenido en la caracterización electroquímica de las películas, donde fue posible la disminución del potencial de oxidación de la polianilina cuando la misma es sintetizada con este ácido macromolecular. El ácido contribuye a la disminución del potencial de oxidación de la polianilina y por tanto, tiene un efecto directo en la disminución del potencial aplicado para el cambio de las propiedades ópticas.

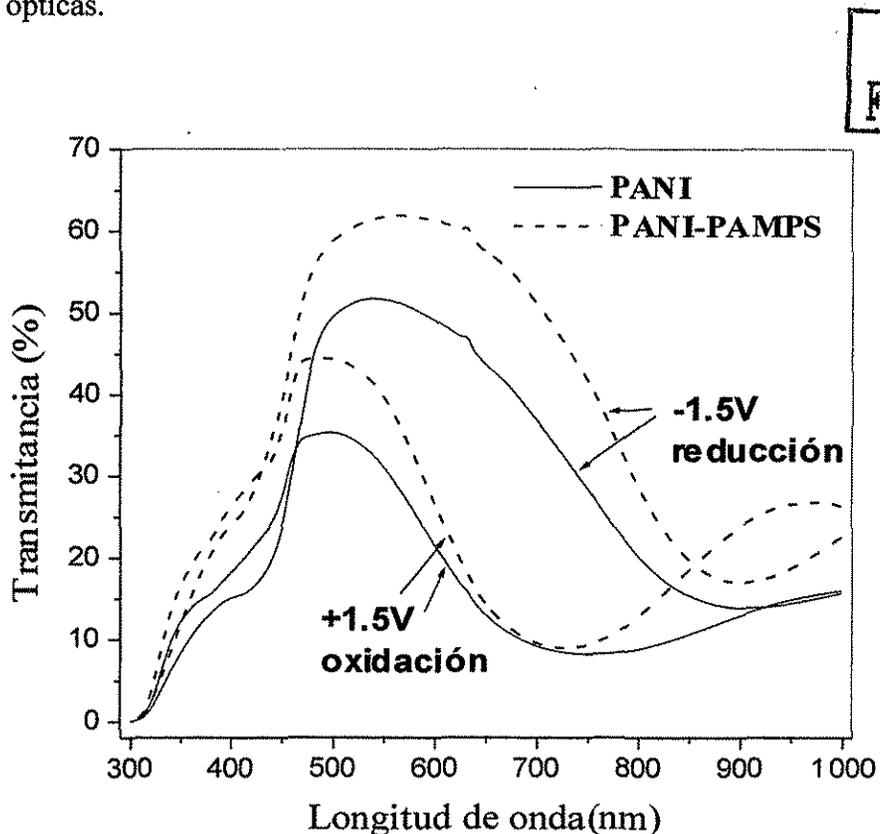
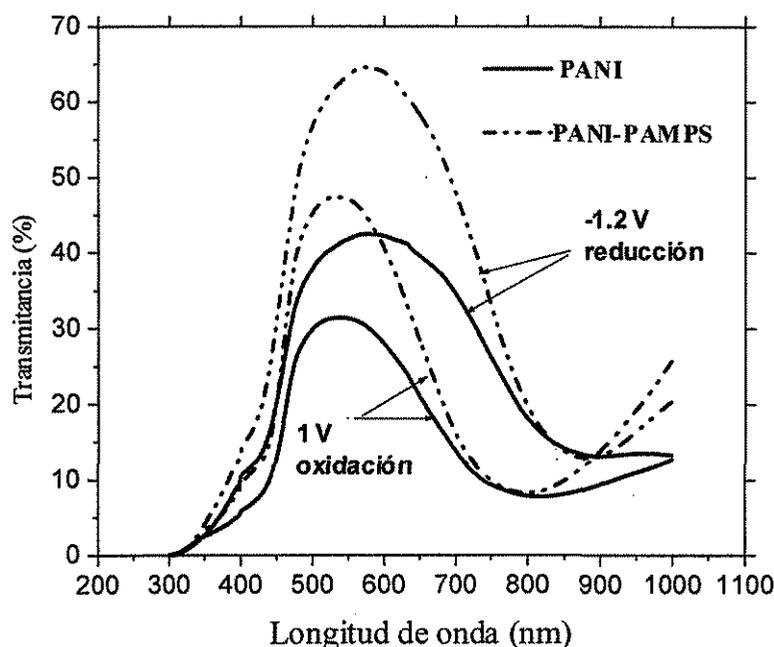


Fig. 4.4. Transmitancia espectral de dos dispositivos electrocrómicos de polianilina simple y compuesta con PAMPS, en un rango de voltajes de (-1.5 y 1.5 V) y usando como electrolito una mezcla de PMMA y LiClO_4 .

Cuando se usa como electrolito una mezcla de PEI y ácido se requieren de menores valores de potenciales aplicados. Estudios electroquímicos en medio ácido reportan la obtención de picos de oxidación y reducción del polímeros a menores potenciales, en comparación con medios orgánicos no acuosos [36]. Nuestros estudios electroquímicos también coinciden con los menores valores de potenciales para un medio ácido, lo cual es comprensible debido a que para estos sistemas la diferencia de potenciales entre los estados HOMO y LUMO es menor que en los solventes orgánicos, en lo cual puede influir la resistencia del entorno y el movimiento de cargas dentro del polímero.

La figura 4.5. muestra los dos espectros correspondientes a dispositivos de PANI simple y compuesta con PAMPS cuando usamos como electrolito una mezcla de PEI y H_2SO_4 ; el voltaje fue variado entre -1.2 y $1V$. Como puede observarse, la posición en las intensidades de los picos es similar al caso anterior, la mayor transmitancia igualmente se alcanza para valores de longitudes de onda entre 500 y 600 nm. También se observa que



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig.4.5. Transmitancia espectral de dos dispositivos electrocromáticos de polianilina simple y compuesta con PAMPS, en un rango de voltajes de $(-1.2$ y $1V)$ y usando como electrolito una mezcla de PEI y H_2SO_4 .

las diferencias en el cambio de la transmitancia óptica con el voltaje aplicado entre los dos dispositivos es menos significativa que la que existe entre los dispositivos con PMMA y $LiClO_4$. Hay igualmente diferencia en la transparencia de los dispositivos, como se observa, el dispositivo basado en PANI compuesta muestra otra vez la mayor transparencia.

El hecho de que la diferencia en el porcentaje de cambio en ambos dispositivos sea menor ahora que en el caso anterior sugiere que se debe a la presencia del ácido en el electrolito y al menor voltaje aplicado. Pensamos que ahora la acción del poliácido se ve disminuida o no es significativa debido a la presencia de ácido en el electrolito, en ambos dispositivos existe una concentración significativa de iones H^+ . Estos iones son responsables en gran medida del cambio de la conductividad del material y por tanto de las propiedades electrocromáticas de la película. Jozefowicz et al [36-38] establecieron una relación de dependencia entre la conductividad y el potencial químico de las especies presentes en la matriz sólida como una función del grado de protonación del polímero.

Las conductividades del polímero varían cuando el mismo se sintetiza en medios diferentes, neutral, básico y ácido [36-38]. Además las reacciones que involucran el electrocromismo con sus respectivos cambios de color (azul→ verde→ amarillo transparente) comprenden tres estados de oxidación diferentes (1) estructuras bencenoides (2) una combinación de estructuras bencenoides y quinoides y (3) estructuras quinoides. Cada cambio en el estado de oxidación involucra la aceptación o pérdida de electrones y protones [9,10].

El porcentaje de cambio en la transmitancia óptica de la polianilina igualmente depende de las condiciones de síntesis como se verá más adelante. Un polímero sintetizado a una temperatura entre 0 y 5°C es mucho más compacto y ordenado y muestra una mayor conductividad que uno sintetizado a temperatura de 25°C. Para la observación del efecto de la calidad de la película en la respuesta de los dispositivos electrocromicos se construyeron dispositivos electrocromicos con películas obtenidas a temperatura ambiente de 25°C aproximadamente. Los gráficos que aparecen en las figuras 4.6, 4.7 y 4.8 muestran los espectros de transmitancia obtenidos para dispositivos construidos con estas películas.

La fig. 4.6 fue obtenida para un dispositivo construido con una película de PANI obtenida por baño químico a temperatura ambiente y como electrolito una mezcla de PEI y H₂SO₄ y tres ciclos de voltajes aplicados entre -1 y 1V. El porcentaje de cambio en la transmisividad espectral es de alrededor de un 10% inicialmente, luego de varios ciclos disminuye a un 5%, lo cual se interpreta como pérdida de reversibilidad en la respuesta del dispositivo a los ciclos de voltajes aplicados. La tendencia general de la muestra es a oscurecerse. Intervalos de voltajes mayores, en estos casos, conducen al oscurecimiento acelerado del dispositivo y a la pérdida total de su reversibilidad en el tiempo. Espectros similares fueron obtenidos cuando fue usada una mezcla de PEI y H₃PO₄.

Un resultado interesante fue observado luego de variar la concentración de ácido en el electrolito (Fig. 4.7 y 4.8): los dispositivos obtenidos con películas de PANI simple requieren de una concentración determinada de ácido en el electrolito polimérico. Se prepararon electrolitos poliméricos ácidos en dos proporciones distintas: (a) una parte de PEI y una parte de ácido (1: 1) y (b) una parte de PEI y media parte de ácido (1: 0.5), con el objetivo de estudiar el efecto de la concentración de ácido en el electrolito e igualmente estudiar la influencia del poliácido en la matriz polimérica de la PANI. Como resultado encontramos que no fue posible obtener cambio de transmitancia en el rango de voltajes dados para el caso del dispositivo con la PANI simple en que usamos la menor concentración de ácido en el electrolito (proporción 1:0.5). Para los casos de PANI/ PEI + H₂SO₄ y PANI/ PEI + H₃PO₄, inmediatamente que se puso en contacto la película de PANI con el electrolito, ésta se coloreó de azul. El color azul de la PANI indica la formación de la emeraldina base, la cual se obtiene por desprotonación de la emeraldina sal o forma conductora de la PANI. Este hecho sugiere que obviamente ocurrió una desprotonación de la película de PANI por medio del electrolito. Como era de esperarse no hubo respuesta del dispositivo a los cambios del voltaje y por tanto no se observaron las propiedades electrocromicas, a nuestro modo de ver, debido a la ausencia de iones H⁺ en la película y su baja concentración en el medio electrolito. La idea de disminuir la concentración de

ácido en el electrolito fue sugerido por el hecho de que las películas de ITO pueden afectarse cuando la concentración de ácido en el electrolito es muy grande.

Cuando se usó la película compuesta con el poliácido sí hubo respuesta por parte del dispositivo. Esta es una razón para suponer que el ácido poli-2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (PAMPS) actúa como dopante en la PANI. Lo mismo sucedió cuando fue usado el ácido fosfórico. (Fig. 4.7 y 4.8)

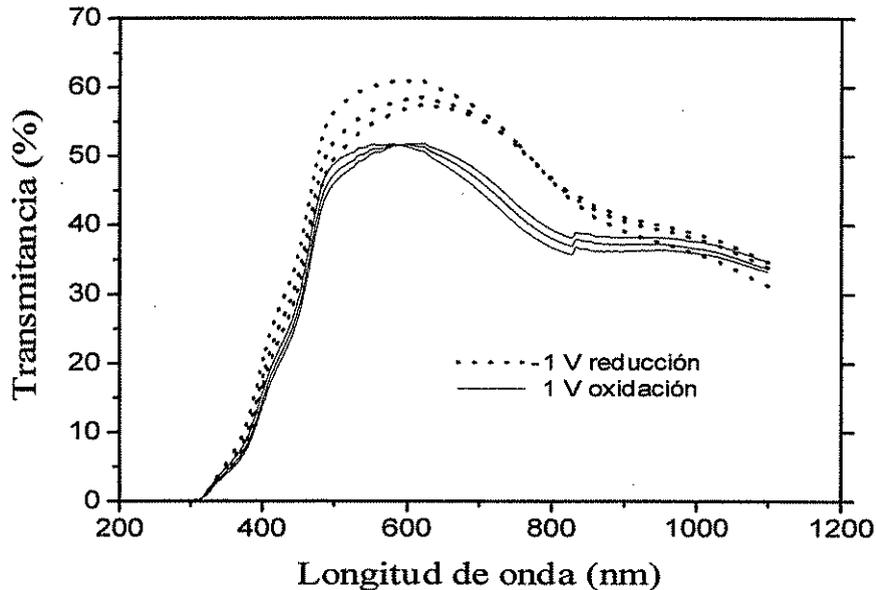


Fig. 4.6. Espectros de transmitancia óptica de una muestra de PANI obtenida por depósito químico a temperatura ambiente, como electrolito PEI+H₂SO₄ en la proporción (1 : 1) y variando el voltaje entre(-1V y 1 V) en tres ciclos.

Finalmente puede decirse que en los dispositivos con la película compuesta tampoco se mostraron grandes cambios en la transmitancia óptica con el voltaje aplicado, y tampoco fue posible aumentar el voltaje porque se acelera el deterioro de los dispositivos. La temperatura del baño afecta la calidad de película obtenida y en general la calidad del dispositivo. A pesar de que en todos los casos las películas se obtuvieron sin tener en cuenta su calidad, las películas compuestas muestran mejores propiedades aún en estas condiciones de síntesis. Además de obtenerse con ellas los mayores cambios en la transmisividad espectral, es posible con ellas disminuir la concentración de ácido en el electrolito para evitar de esta manera el deterioro de la película de ITO.

Si comparamos los casos de ácido fosfórico y ácido sulfúrico podemos observar que el electrolito con ácido sulfúrico es más estable, la pérdida de intensidad de picos es menor en el caso en que se utilizó el ácido sulfúrico. Este es una consecuencia lógica dado que el

ácido sulfúrico es un electrolito fuerte, significa que se disocia totalmente, y que en este medio hay una mayor concentración de iones H^+ disociados.

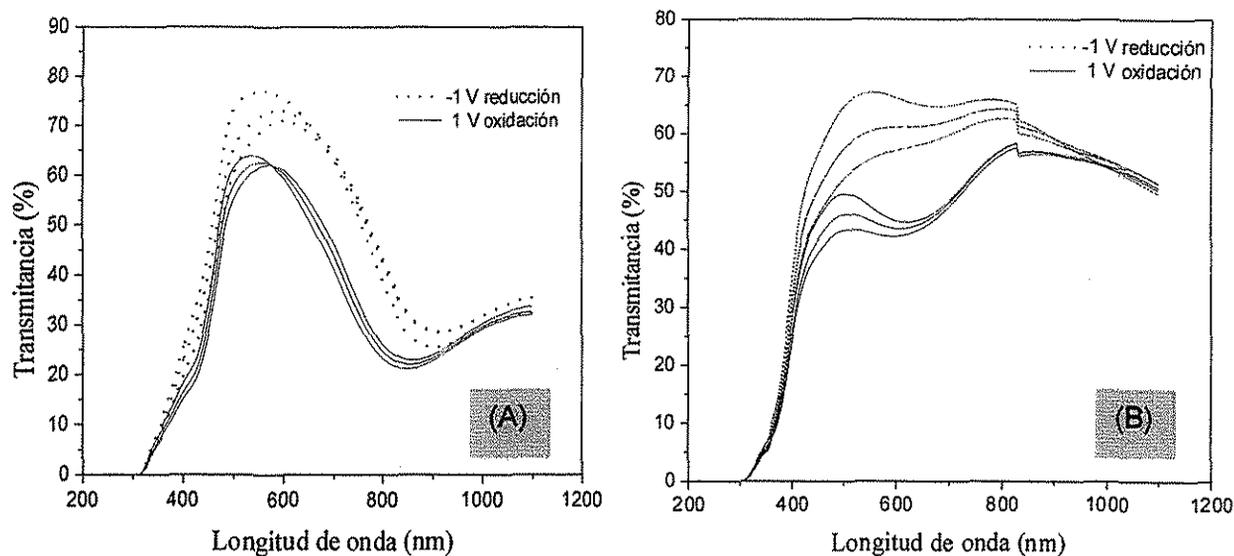


Fig.4.7. Espectro de transmitancia óptica de una muestra de PANI-PAMPS obtenida por depósito químico a temperatura ambiente, electrolito PEI+ H_2SO_4 : (A) en la proporción (1 : 1), (B) en la proporción (1 :0.5). El voltaje fue variando entre(-1V y 1V) en tres ciclos.

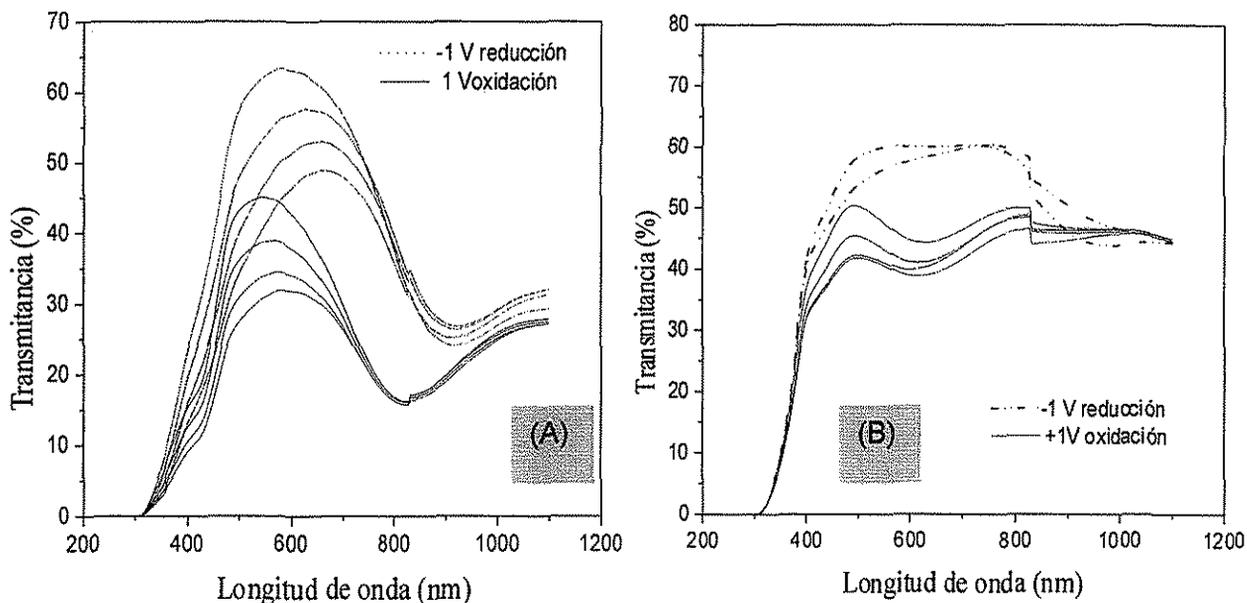


Fig.4.8. Espectro de transmitancia óptica de una muestra de PANI-PAMPS obtenida por depósito químico a temperatura ambiente, electrolito PEI+ H_3PO_4 : (A) en la proporción (1: 1) y (B) en la proporción (1: 0.5). El voltaje fue variando entre(-1 V y 1 V) en tres ciclos.

TESIS CON
FALLA LE ORGEN

4.2. Estudio cinético de los dispositivos electrocromicos. Efecto de la incorporación del PAMPS en las propiedades electrocromicas de la PANI.

Los estudios ópticos espectrales nos dieron información acerca de las principales transiciones electrónicas en la polianilina; la intensidad de la transmisión óptica y de la longitud de onda del máximo cambio de la transmitancia óptica. Fue posible, sin embargo, observar el cambio óptico que experimentan los dispositivos electrocromicos obtenidos basados en polianilina simple y polianilina compuesta con un ácido macromolecular en dependencia del voltaje aplicado. De alguna manera fue también posible obtener información cualitativa de la reversibilidad en el proceso de oxidación reducción de las películas poliméricas para el cambio de las propiedades óptica. Los estudios cinéticos fueron realizados a la longitud de onda de máxima transmitancia óptica en ambos dispositivos electrocromicos (polianilina simple y compuesta) y permitieron determinar cualitativa y cuantitativamente la diferencia entre las velocidades de los procesos redox de los dispositivos, observar la estabilidad de las películas en el tiempo a determinados ciclos de potencial aplicado y comprender los mecanismos de transporte de carga dentro del polímero.

4.2.1. Estudio cinético óptico.

La curva de la figura 4.9 muestra la cinética de dispositivos electrocromicos sólidos basados en polianilina simple y compuesta, usando como electrolito polimérico una mezcla de PMMA y LiClO_4 en un intervalo de voltajes entre (-1.5 y 1.5 V). La longitud de onda de trabajo fue 631 nm. En la figura 3.10 se muestra el comportamiento de un dispositivo basados en polianilina simple con el mismo electrolito en un intervalo de voltajes entre (-2 y 2V).

De la figura 4.9 pueden hacerse algunas observaciones de naturaleza cualitativa. Una de ellas es que el dispositivo compuesto muestra un mayor cambio de la transmitancia óptica en voltajes entre -1.5 y 1.5 V, aproximadamente un 55 % con relación al dispositivo a partir de PANI simple en estas mismas condiciones. Es posible decir entonces que con la película compuesta PANI- PAMPS se reduce el potencial necesario para el cambio en las propiedades ópticas de la polianilina simple. Observamos que para que la polianilina simple muestre cambios en ese orden se necesitan voltajes mayores (Fig.4.10), los cuales no son favorables para estabilidad del dispositivo. La tendencia y la velocidad de la disminución de este porcentaje de cambio de propiedad óptica son considerablemente mayor para el dispositivo que contiene la película simple y esto da idea de la pérdida de estabilidad del dispositivo, por tanto puede decirse también que el dispositivo que contiene la película compuesta muestra mejor estabilidad en el tiempo.

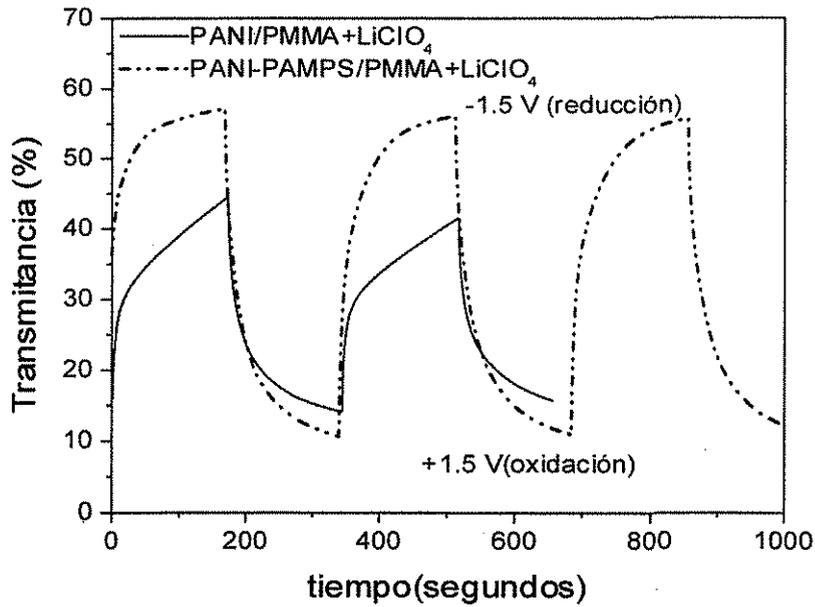
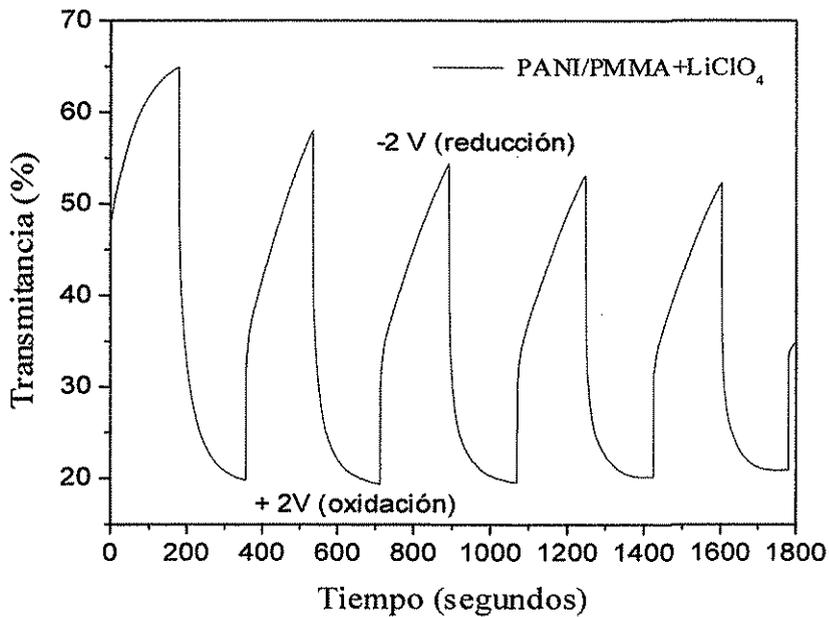


Fig. 4.9. Comportamiento cinético de dispositivos construidos a partir de polianilina simple y compuesta usando como electrolito una mezcla de PMMA+ licio4. Intervalo de voltajes ($\pm 1.5V$). Tiempo para cada voltaje aplicado: 180 segundos.

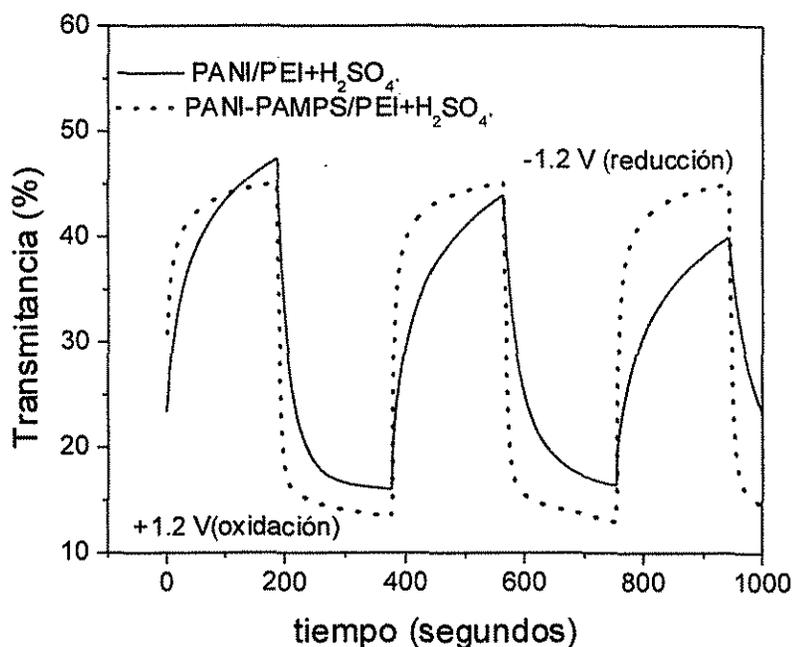


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 4.10. Comportamiento cinético de un dispositivo basado en PANI simple usando como electrolito una mezcla de PMMA+ licio4. Intervalo de voltajes ($\pm 2V$). Tiempo para cada voltaje aplicado: 180 s. Longitud de onda: 631 nm.

Otra observación interesante es la forma de las ondas una vez que varía la intensidad de la transmitancia óptica con el voltaje. Se supone que un dispositivo electrocrómico efectivamente eficiente debe en este caso mostrar un comportamiento parecido a una onda cuadrada. Esto significa que los procesos de transferencia y compensación de la carga sucedan rápidamente y por tanto sucedan rápidos cambios de color del dispositivo, sin dar tiempo a deterioro del material por efectos secundarios causados, precisamente, por la baja velocidad de respuesta electrocrómica. Por tanto puede decirse que los procesos redox y de compensación de cargas suceden más rápidamente en los dispositivos que contienen la película compuesta que en aquellos de películas simples dado que la forma de las ondas da cuenta de procesos más rápidos. Para clarificar las diferencias cuantitativas en las velocidades redox de estos dos dispositivos se hizo un análisis detallado de las curvas cinéticas que se mostrará más adelante.

Para el caso en que fue usado como electrolito polimérico la mezcla de PEI y H_2SO_4 el comportamiento fue algo parecido (Fig.4.11). Como puede observarse es igualmente más estable la película compuesta en este dispositivo, e igualmente la forma de la onda es más parecida a una onda cuadrada por lo que denota un proceso más rápido. Es claramente visible la tendencia del dispositivo basado en PANI simple a la disminución progresiva en el tiempo del porcentaje de cambio en la transmitancia óptica.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig.4.11. Comportamiento cinético de dispositivos basados en polianilina simple y compuesta usando como electrolito una mezcla de PEI + H_2SO_4 . Intervalo de voltajes($\pm 1.2V$). Tiempo para cada voltaje aplicado: 180 segundos.

Una observación importante es el hecho de que ambos dispositivos inicialmente dan similares cambios en el porcentaje de transmitancia. Como inicialmente se había explicado, los dispositivos de PANI simple y compuesta con electrolitos poliméricos ácidos muestran cambios de transmitancia en menores voltajes aplicados por efecto de la protonación. Inicialmente ambas películas manifiestan similares porcentajes de cambio de la propiedad óptica en el ciclo de voltaje aplicado, pero el dispositivo que posee la película de polianilina simple va perdiendo estabilidad en el tiempo más rápidamente. Evidentemente las velocidades redox en ambos dispositivos son diferentes y hace diferente las eficiencias de coloración y por tanto la estabilidad de los mismos. Una razón para el comportamiento estable de la película compuesta con PAMPS es la presencia de una mayor cantidad de iones H^+ en el polímero debido al dopamiento con el ácido macromolecular, y también a la alta densidad de carga.

Cuando se obtiene un polímero compuesto con un polielectrolito, si poseen grupos negativos (aniones) grandes la densidad de carga negativa en el polímero aumenta [8]. De esta forma en el proceso de oxidación puede ocurrir que estos grupos con carga negativa compensen la carga positiva producida por los polarones y bipolarones formados en el proceso de oxidación. Este proceso puede ser el que se esté dando en caso de la oxidación de la polianilina compuesta con el ácido poli-2-acrilo 2- metil 1-propano sulfónico. Los grupos sulfonatos, con su gran densidad de carga negativa, pueden compensar la carga positiva producida por los polarones y bipolarones formados en el proceso de oxidación dentro del polímero y de esta forma, el proceso neto (que sería la transferencia de carga más la compensación de la carga para el equilibrio del sistema) suceda en este caso mas rápido que en la PANI simple. El hecho que la carga positiva sea autocompensada dentro del propio polímero sugiere un proceso neto cinéticamente más rápido, y que en principio, termodinámicamente requiera menor energía para su realización. La reducción puede interpretarse de manera similar, el polímero se reduce debido a una transferencia de carga en la interfase metal polímero, pero hay suficientes cargas positivas en el interior del polímero (iones H^+ introducidos por el ácido macromolecular) para la compensación y equilibrio de cargas. Así, las cargas internas del polímero se autocompensan y las cargas superficiales pueden ser compensadas por iones de signo contrario, en este caso particular iones negativos que difunden de la solución a la superficie de la película.

Las curvas cinéticas de la transmitancia óptica de los dispositivos estudiados pueden ser perfectamente ajustadas, en el rango de longitudes de onda de 500 –800 nm, mediante las ecuaciones siguientes:

a) reducción:

$$Y = Y_{01} + A_1(1 - \exp(-t/\tau_1)) + A_2(1 - \exp(-t/\tau_2)) \quad (1)$$

b) oxidación:

$$Y = Y_{02} + A_3 \exp(-t/\tau_3) + A_4 \exp(-t/\tau_4) \quad (2)$$

donde Y es la transmitancia óptica de los dispositivos, en unidad de porcentaje; t es el tiempo experimental (en unidad de segundos), los (Y_0) son los valores iniciales del porcentaje de transmitancia óptica en los procesos redox; las (A) son constantes y los τ son tiempos de respuesta del dispositivo electrocromático. Como la ecuación (1) puede ser convertida en la ecuación (2) por adición de una constante, consideramos que estas dos ecuaciones son del mismo tipo y las curvas cinéticas de oxidación y reducción de las películas de PANI pueden ser convenientemente descritas por cualquiera de las dos ecuaciones.

La figura 4.12 muestra el resultado de un ajuste numérico para un ciclo cinético de oxidación reducción en dispositivos a base de PANI y PANI-PAMPS. A partir de este ajuste numérico se determinaron los valores de las constantes A_1 y A_2 y los tiempos de respuesta τ_1 y τ_2 en los procesos de oxidación y reducción de ambos dispositivos.

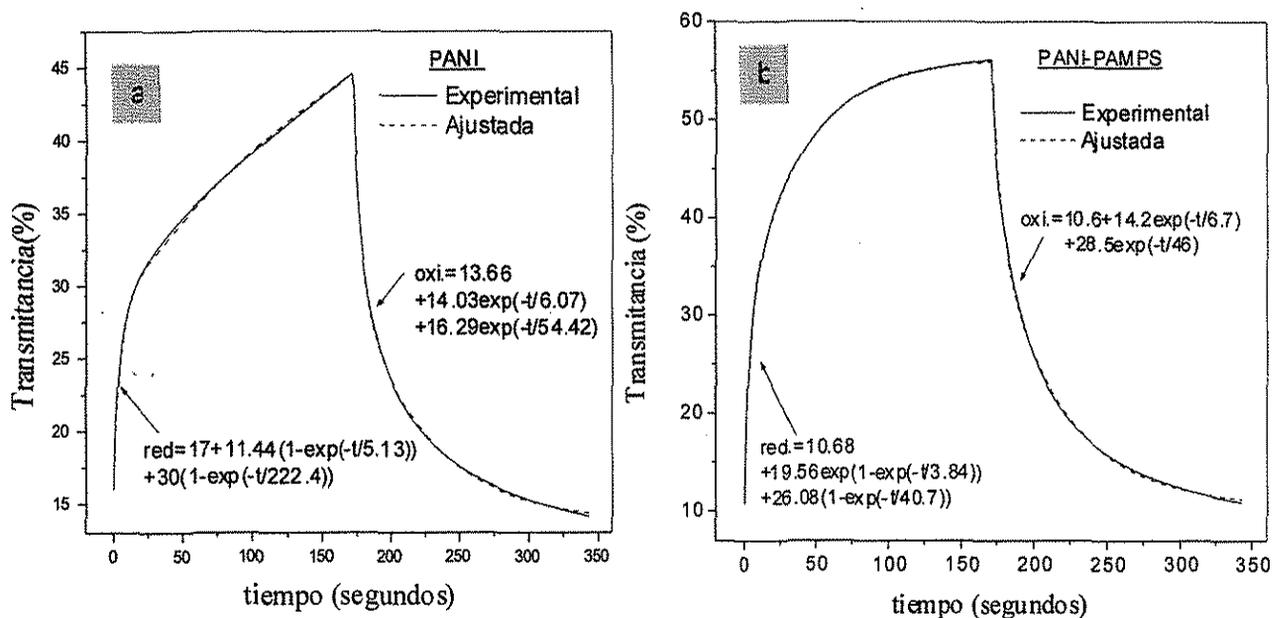


Fig.4.12. Ajuste para un ciclo cinético de oxidación reducción en dispositivos de PANI y PANI-PAMPS con electrolito de PMMA y LiClO_4 . Longitud de onda: 631 nm.

De la figura 4.12 a y b, podemos observar que, excepto para el caso de τ_1 en la oxidación, todos los valores de τ para el dispositivo de PANI-PAMPS son menores que en el dispositivo de la película de PANI simple, esto sugiere que la introducción del ácido macromolecular en la polianilina reduce la barrera de potencial en el cambio redox, lo cual coincide con el resultado del estudio electroquímico de las mismas películas en electrolitos líquidos. Desde el punto de vista cinético, los valores más bajos de τ significan la más rápida velocidad de cambio óptico, o en otras palabras, la más rápida respuesta electrocromática.

Los procesos fundamentales que involucran el cambio de la densidad óptica y que al mismo tiempo están asociados con los cambios en el estado de oxidación del polímero en sistemas electrocromáticos pueden ser descritos mediante la cinética de Bulter-Volmer, la cual estudia la transferencia de carga a través de una frontera conductora/ no conductora.

Suponemos d como el espesor de la película polimérica y suponemos también también que inicialmente la película está totalmente reducida. Si se aplica una perturbación mediante una ciclo de potenciales ocurrirán fundamentalmente dos procesos: (1) Una extracción de carga en la interfase metal/polímero caracterizada por una constante de velocidad de primer orden k_E (s^{-1}). Esto genera una zona conductiva en la región interna de la interfase, la cual actúa parecido a un electrodo metálico. (2) Una transferencia de carga a través de la fase frontera conductiva/ no conductiva cuantificado por una constante de velocidad de propagación k_p ($cm\ s^{-1}$). La respuesta de corriente – tiempo para esta perturbación de potenciales depende del balance entre k_E y k_p . Suponemos también que la forma oxidada es suficientemente conductora, de esta manera no hay caída de potencial en la fase conductora y que la morfología de las películas no afecta la velocidad de oxidación. Utilizando la ecuación de Bulter-Volmer se concluye que la superficie recubierta de especies oxidadas puede darse mediante la siguiente expresión adimensional:

$$\gamma = \frac{1}{1 + \exp(-\mathcal{G})} \left\{ 1 - \left[\frac{\exp(kd) - 1}{kd} \right] \exp(-kVt) \right\} \quad (3)$$

donde

$$\mathcal{G} = \frac{nF}{RT} (E - E^0_{A/B}) \quad (4)$$

siendo E el potencial de ciclo, el cual es el mismo en ambos substratos y zonas conductoras, $E^0_{A/B}$ es el potencial estándar del par redox. Las otras magnitudes tienen sus significados usuales.

$$k = \frac{k_E}{k_p} \quad (5)$$

$$V = k_p \exp(\phi \mathcal{G}) [1 + \exp(-\mathcal{G})] \quad (6)$$

ϕ es el coeficiente de transferencia de carga a través de la fase conductora/ no conductora, y t es el tiempo experimental.

En el caso de las películas de polianilina, el espesor es de aproximadamente 100 nm (10^{-4} cm). Si el valor de k no es mayor que 100, el valor de kd debiera ser mucho menor que 1, consecuentemente la expresión:

$\frac{\exp(kd) - 1}{kd}$ tiende a ser 1. Y finalmente γ tomará la siguiente forma:

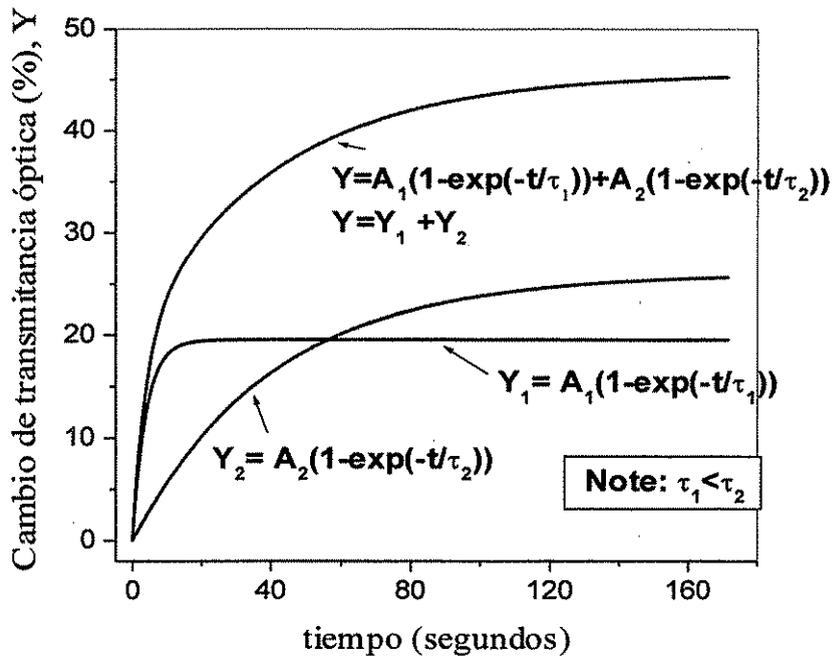
$$\gamma \approx \frac{1}{1 + \exp(-\mathcal{G})} \{1 - \exp(-kVt)\} \quad (7)$$

la cual es del mismo tipo de la ecuación (1) tomando a τ como el inverso de kV y A como el inverso del factor $1 + \exp(-\mathcal{G})$

Como la densidad óptica de un polímero conductor está relacionada con estado redox, la superficie recubierta de especies oxidadas γ es proporcional a las propiedades ópticas del polímero. Observamos que la relación lineal entre γ y la transmitancia óptica de nuestro dispositivo electrocrómico está dado solo con dos términos de $(1 - \exp(-kVt))$. En la referencia [39] fue realizado un estudio del fenómeno de absorción – desorción a bajas concentraciones del gas NH_3 (<1000 ppm) sobre la superficie de películas de polianilina. Se observó que las curvas cinéticas de los cambios de la transmitancia óptica en el tiempo como consecuencia de la interacción con las moléculas del gas NH_3 con la polianilina podían ser ajustadas mediante dos términos de una ecuación propuesta en la teoría de Langmuir, la cual es una expresión igual a la ecuación (1). Estas dos observaciones experimentales podrían conducir a la conclusión de que esto sucede solamente con las películas de polianilina. Sin embargo, con dispositivos electrocrómicos en películas electrodepositadas con poli3-metiltofeno(P3MT) también fue observado el mismo fenómeno: las curvas cinéticas pueden ser ajustadas solamente usando 2 términos de la ecuación (1) y (2).

De acuerdo con las observaciones experimentales asumimos que las películas delgadas de un polímero conductor pueden estar microscópicamente divididas en dos zonas: (a) una red formada por partículas interconectadas o clusters, en la cual los procesos de transferencia de carga toman lugar instantáneamente por percolación, y (b) una zona donde el potencial externo aplicado no la alcanza inmediatamente o no es suficientemente grande para causar una transferencia de carga electrónica, consecuentemente, el proceso de transferencia de carga se lleva a cabo a menores velocidades mediante procesos de hopping o tunelajes. Esta zona puede estar aislada de la red o mostrar altas barreras de potenciales. Creemos que las partículas interconectadas en las películas delgadas de PANI originan el termino de respuesta óptica rápida, lo cual corresponde a valores más pequeños de τ en las ecuaciones (1) y (2). Y la zona aislada de la red o zona de la barrera de potencial origina la respuesta óptica más lenta, la cual corresponde a los mayores valores de τ en las mismas ecuaciones.

La figura 4.13 muestra el efecto de cada uno de estos términos en la curva cinética ajustada: los términos con los valores más bajos de τ (τ_1) dominan el primer instante del cambio de la propiedad óptica, en donde se supone que la transferencia de carga sucede mediante procesos de percolación y el término con los valores más altos de τ (τ_2) dan los tiempos más largos del comportamiento de la propiedad óptica, donde la transferencia de carga ocurre ahora por mecanismos de *hopping* o tunelaje.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Fig. 4.13. Cambio en el porcentaje de transmitancia óptica calculado a partir de las expresiones propuestas.

El efecto de la incorporación de un ácido macromolecular en la respuesta electrocrómica de la PANI puede visualizarse de un análisis numérico de τ . De las ecuaciones (5) y (6) podemos obtener :

$$kV = k_E \exp(\phi \mathcal{G}) [1 + \exp(-\mathcal{G})] \quad (8)$$

A temperatura ambiente y para una amplitud grande de ciclo de potencial aplicado, como es este caso, el valor de \mathcal{G} es mucho mayor que 1, por tanto el factor $1 + \exp(-\mathcal{G})$ tiende a 1.

$$\frac{1}{\tau} = kV \approx \exp(\phi \mathcal{G}) \quad (9)$$

El valor de τ es inversamente proporcional al producto ($\phi\mathcal{D}$). Como es mencionado en la referencia [40] el proceso de cambio redox en un polímero es complejo. Además de transferencia de electrones se dan procesos que involucran a los iones, la sal, y el solvente y otros que involucran a la molécula neutral, donde la configuración del polímero cambia. Creemos que los valores de k_E y/o ϕ podrían ser notablemente afectados por la incorporación de un poliácido.

A la misma conclusión se llega cuando se usa como electrolito el PEI y H_2SO_4 . De las curvas cinéticas en la Fig. 4.14 se llega a la conclusión que la película compuesta proporciona una disminución del potencial de cambio redox y la mayor velocidad de respuesta y estabilidad, independientemente del tipo de electrolito usado. Las ecuaciones (1) y (2) pueden ser igualmente ajustadas a este caso donde es usado el PEI y H_2SO_4 como electrolito polimérico.

(a) Para el dispositivo con la película de polianilina simple:

$$\text{Reducción: } Y(\%) = 16.4 + 11.3(1 - \exp(-t/14.56)) + 19.69(1 - \exp(-t/110))$$

$$\text{Oxidación: } Y(\%) = 15.78 + 16.64 \exp(-t/17.39) + 13.03 \exp(-t/62)$$

(b) Para el dispositivo con la película de polianilina compuesta:

$$\text{Reducción: } Y(\%) = 13.97 + 23(1 - \exp(-t/5)) + 8.6(1 - \exp(-t/59))$$

$$\text{Oxidación: } Y(\%) = 11.55 + 35.4 \exp(-t/5.44) + 4.76 \exp(-t/160.5)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

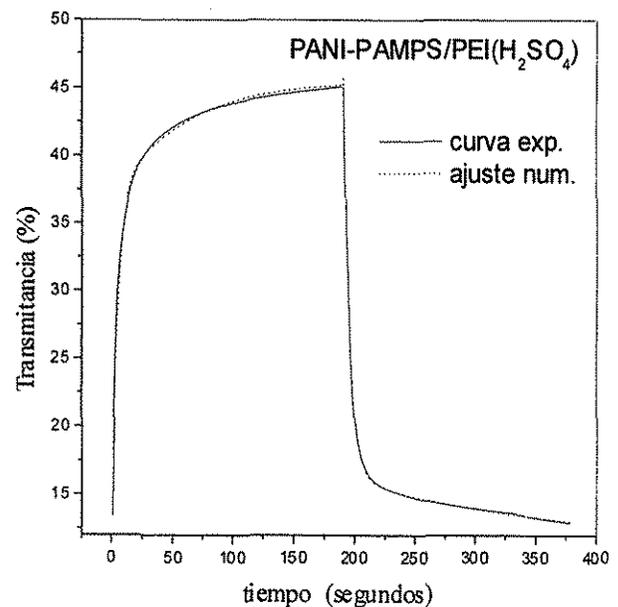
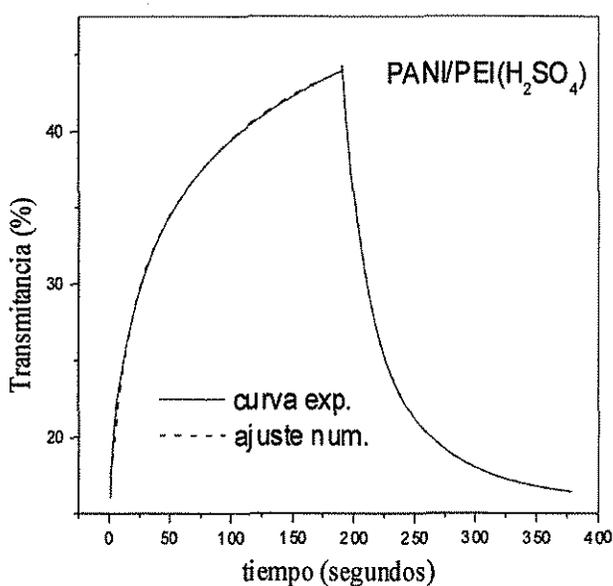


Fig. 4.14. Ajuste para un ciclo cinético de oxidación reducción en dispositivos de PANI y PANI-PAMPS con electrolito de PEI y H_2SO_4 .

4.2.2 Estudio cinético eléctrico.

La fig. 4.15 muestra las respuestas de corriente eléctrica en el tiempo de las películas de polianilina simple y compuesta en dispositivos electrocrómicos con PMMA y LiClO_4 como electrolito polimérico. Estos resultados experimentales fueron obtenidos simultáneamente con los resultados mostrados en las curvas ópticas cinéticas de la fig.4.9. De la experimentación se observó que la variación en los valores máximos de la densidad de corriente, de ciclo a ciclo, en la misma muestra fue debido al tiempo de resolución de las unidades de control de corriente eléctrica. Primeramente designamos una unidad de control de corriente con una resolución de 600 ms, y los máximos de corriente medidos variaban notablemente de pico a pico. La segunda unidad designada tuvo un tiempo de resolución de 50 ms, y durante este intervalo de tiempo la corriente alcanza su valor máximo en la medida que la polarización es cambiada y luego comienza a decrecer. En la figura 4.15 se observa que los picos de corriente alcanzan aproximadamente un 95 % de su valor máximo en unos pocos segundos, entre 10 y 15 segundos, lo cual coincide con el rápido cambio de la propiedad óptica en el mismo periodo de tiempo, supuestamente causada por la estructura de red interconectada de las películas de PANI. Después de aproximadamente 15 segundos, el valor de la corriente eléctrica se mantiene decayendo con valores muy pequeños (alrededor del 5% del máximo de corriente). Sin embargo el correspondiente cambio óptico es aun significativamente notable: en el caso de la reducción en el dispositivo con PANI-PAMPS de la Fig.4.9, el cambio de la transmitancia óptica después de 15 segundos corresponde a aproximadamente un 40% del cambio total de la transmitancia óptica. Esto confirma la anterior suposición de que parte del cambio de la propiedad óptica en polímeros conductores es originado de la difusión o interacción de diferentes tipos de portadores de carga mediante procesos de *hopping* o tunelajes en una zona microscópicamente aislada.

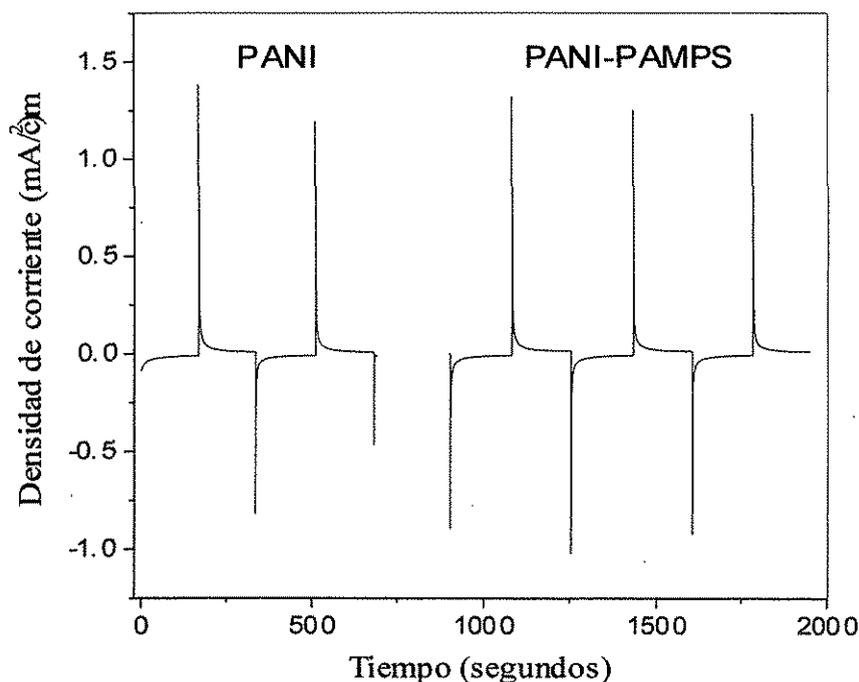
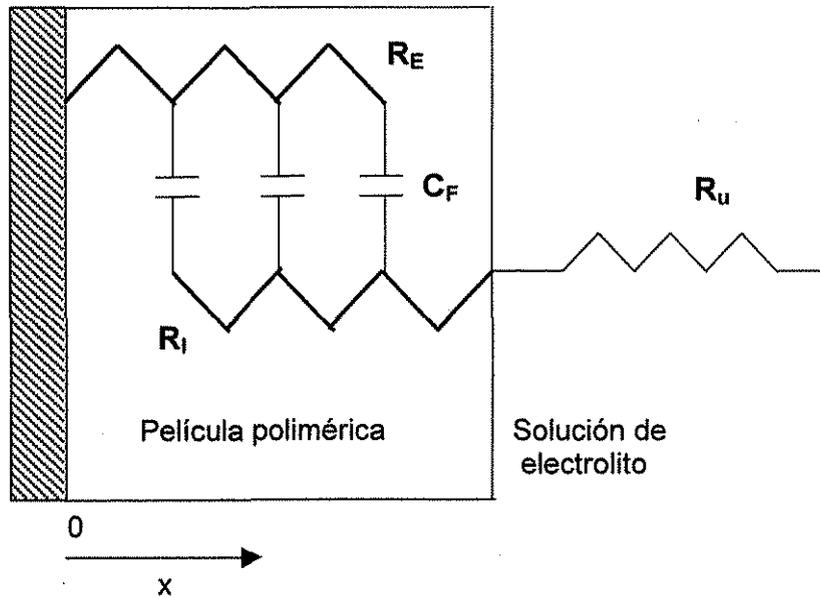


Fig.4.15. Espectros de corriente en el tiempo obtenidos para los dispositivos a base de polianilina simple y compuesta con PAMPS. Electrolito PMMA + LiClO₄. Intervalo de voltajes (-1.5 y 1.5 V). Tiempo para cada voltaje aplicado: 180 segundos.

El mecanismo de transferencia de carga en el dispositivo electrocrómico con la película de polianilina simple puede ser bien descrito mediante el modelo del metal poroso [8]. En este modelo el comportamiento de un polímero orgánico oxidado es representado como un simple poro cuya longitud puede ser finita o infinita. Este tipo de sistema puede ser tratado desde el punto de vista matemático como una transmisión de líneas en series con la resistencia no compensada de la solución R_U , en forma de circuito (Esquema 4.1). El electrodo es caracterizado por una resistencia R_E de la fase sólida, la resistencia iónica R_I de iones de la solución que llena los poros dentro de la matriz polimérica, y la doble capa total o capacitancia de interfase C_F de la película.



Esquema 4.1. Representación esquemática de una transmisión de líneas para una película electroactiva de polímero. R_E es la resistencia para el hopping de electrones, R_I es la resistencia para el transporte del contraion, C_F denota la capacitancia Faradaica distribuida, y R_U es la resistencia no compensada de la solución.

La Fig.4.16 muestra la densidad de corriente de un ciclo de proceso redox de los dispositivos electrocrómicos con las películas de PANI y PANI-PAMPS como una función del inverso de la raíz cuadrada del tiempo experimental. En el modelo del metal poroso se explica que en regiones de tiempos largos ($1/t^{1/2} < 1$) la desviación de la curva experimental de la línea recta expresada por la relación de Cottrell ($I = C t^{1/2}$), es debido a los espesores finitos de las películas. Y la región del tiempo corto ($1/t^{1/2} > 1$), la resistencia no compensada de la solución hace que las respuestas de corriente sean significativamente más bajas que las esperadas teóricamente. La corriente a tiempos cortos será obtenida con un alto valor de la relación R_U/R_I . De este figura podemos concluir que el dispositivo que contiene la película de PANI simple tiene mayor resistencia no compensada de la solución que el dispositivo electrocrómico con la película de PANI-PAMPS, lo cual puede ser entendido

como los mayores valores de barreras de potencial y consecuentemente los altos valores de ciclos de potencial necesarios para la respuesta del dispositivo.

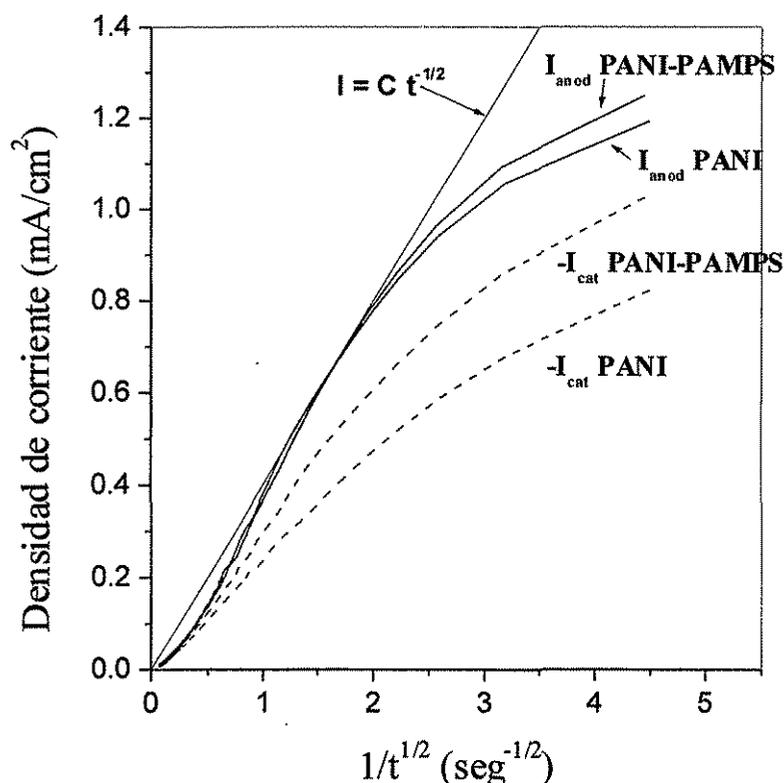


Fig.4.16. Densidad de corriente como función del inverso de la raíz cuadrada del tiempo experimental, para los dispositivos a base de polianilina simple y compuesta con PAMPS. Electrolito PMMA + LiClO₄

4.3. Efecto de los electrolitos poliméricos.

Como se ha descrito en el capítulo 1, un dispositivo electrocrómico es una celda electroquímica que consta de dos electrodos: un electrodo de trabajo (ITO recubierto con la película polimérica) y un electrodo auxiliar (ITO simple o recubierto de un material electrocrómico que funciona en modo complementario) en contacto con un electrolito. Un electrolito no es más que una sal disuelta en un solvente y tiene la función de, compensar las cargas producidas mediante la reacción de transferencia de carga en la interfase metal/electrodo. En este caso particular de celda electroquímica el electrolito es un sólido (o fluido altamente viscoso) polimérico, el cual tiene sus características específicas que lo diferencian de los electrolitos tradicionales. Aquí el transporte iónico es debido al movimiento de las cadenas o segmentos de cadenas que transportan al ion y es muy importante tener en cuenta la viscosidad del medio.

En este trabajo fueron usados dos clases de electrolitos poliméricos: En primer lugar el PMMA con LiClO_4 . Este tipo de electrolito es una sal que forma complejo con una matriz polimérica. Aquí la conducción iónica ocurre preferiblemente mediante el transporte de los iones ClO_4^- . El otro tipo de electrolito usado es una mezcla PEI y H_2SO_4 , un ácido disuelto en una matriz polimérica, donde la conducción es a través de los iones H^+ , o conducción protónica.

Los resultados del estudio óptico con estos dos diferentes electrolitos poliméricos probaron una vez más que ambos electrolitos son perfectamente utilizables para la construcción de dispositivos electrocrómicos a base de polianilina. Una diferencia observada entre ambos electrolitos es, en primer lugar el potencial necesario a aplicar para que se efectúe la reacción neta (transferencia de carga y compensación por parte de los iones en el electrolito) en el dispositivo electrocrómico, con su correspondiente cambio de color. Para el caso en que se usa una sal de litio disuelta en PMMA, se requieren de mayores voltajes para el cambio de las propiedades ópticas en los dispositivos, por tanto, la barrera de potencial creada en la interfase polímero conductor/ electrolito polimérico debe ser en este caso mayor que cuando se usa un electrolito polimérico con un ácido disuelto en la matriz polimérica. Y en segundo lugar hay diferencia en la forma de las curvas cinéticas referidas al cambio de las propiedades ópticas de los dispositivos.

Como en todo proceso cinético, la velocidad de reacción está determinada por el proceso más lento, en este caso determinará la velocidad de cambio de color en el dispositivo electrocrómico la difusión de iones en la interfase polímero conductor/electrolito. Los dispositivos electrocrómicos construidos a base de PANI con PMMA y LiClO_4 por observaciones de las figura 4.9 y por resultados en el estudio cinético puede decirse que poseen las menores velocidades de difusión y requieren de los mayores voltajes para el movimiento iónico. Una de las explicaciones posibles puede estar dada en la naturaleza del ion móvil y otra explicación puede estar relacionada con la naturaleza del polímero solvente. En nuestra explicación preferimos incidir en la combinación de ambos efectos: el efecto producido por el tipo de ion móvil y el efecto del solvente polimérico. Independientemente de ambos efectos también se analizará el efecto del PAMPS como efecto complementario a los electrolitos.

En el dispositivo electrocrómico los electrolitos son usados como reservorios de cationes necesarios para la introducción en las películas electrocrómicas en el proceso de coloración o decoloración de las mismas. De forma general los dispositivos requieren de rápidas respuestas, estabilidad química y electroquímica y propiedades de memoria. Los electrolitos a base de protones poseen las mayores velocidades de coloración debido a que los protones tienen las mayores movilidades dentro de una película electrocrómica comparada con el resto de los iones. Por otra parte la conductividad iónica generalmente aumenta en la medida que aumenta el contenido de agua en el electrolito.

Analizando las figuras 4.9 y 4.11 podemos ver que el comportamiento del dispositivo a base de PANI simple es mejor en PEI y H_2SO_4 que en PMMA y LiClO_4 en cuanto a velocidad de proceso de inyección y salida de cationes del polímero y porcentaje de cambio de la propiedad óptica como consecuencia; además de requerir los menores voltajes para el

cambio de los estados de oxidación de la película de PANI. El comportamiento que muestra este dispositivo es parecido al dispositivo compuesto con PAMPS en PMMA y LiClO_4 como electrolito polimérico cuyo comportamiento puede ser debido a la influencia de las moléculas de aguas presentes en el PAMPS.

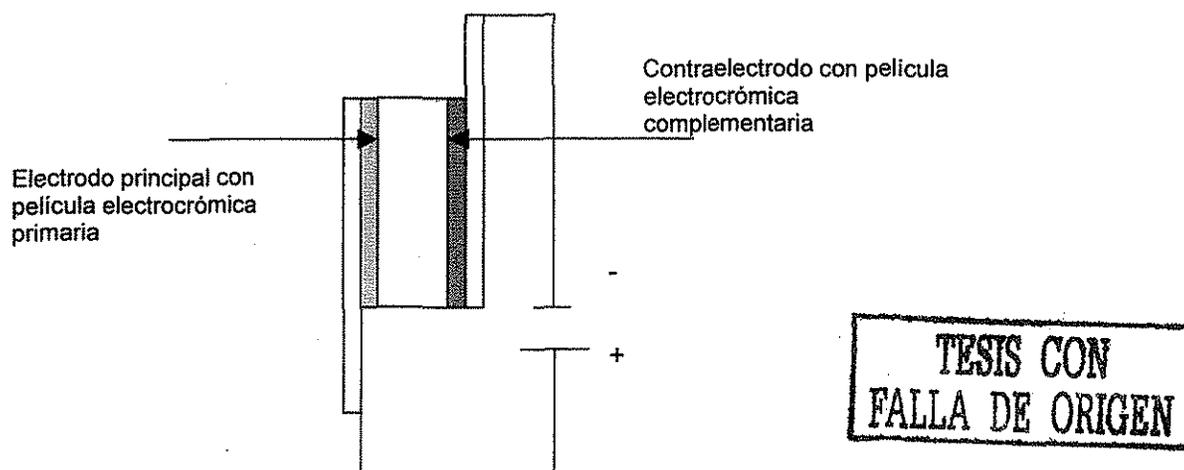
Por otra parte son muy importantes las características del polímero electrolito. La característica de mayor consideración es su estado amorfo o cristalino. Las mejores conducciones son dadas para los polímeros amorfos. Y la conductividad aumenta en la medida que el polímero es más amorfo.

4.4. Efecto del empleo de un contraelectrodo electrocrómico polimérico (P3MT) en las propiedades electrocrómicas de los dispositivos a base de polianilina.

4.4.1. Comportamiento óptico.

La idea de la construcción y estudio de un dispositivo compuesto con dos películas electrocrómicas ha sido ya utilizada por algunos autores [41,51,52]. Las investigaciones en este campo se enfocan fundamentalmente a la búsqueda de nuevas alternativas que mejoren la eficiencia de los dispositivos. Muchos han sido los trabajos encaminados a este fin, básicamente para ampliar el intervalo del cambio de color, disminuir el intervalo de voltaje aplicado para el funcionamiento del dispositivo y la mejora de su estabilidad en el tiempo después de varios ciclos de voltajes aplicados [41-57]. Una de las soluciones más comunes dadas han estado relacionadas con el estudio de materiales electrocrómicos poliméricos modificados, ya sea introduciendo grupos específicos en su estructura (por ejemplo derivados de polianilina), o bien mediante la obtención de materiales compuestos con otros polímeros que le proporcionen al polímero electrocrómico original mejoras en su comportamiento electrocrómico. En este trabajo ha sido particularmente explicado el efecto de la incorporación de un ácido macromolecular en las características electrocrómicas de la polianilina. Y como resultado, efectivamente, se encontraron mejoras significativas.

Una manera fácil para obtener, en principio, mejoras en la eficiencia de los dispositivos electrocrómicos podría ser también mediante la construcción de dichos dispositivos combinados con dos materiales electrocrómicos, un electrocrómico anódico y un electrocrómico catódico que actuara de modo complementario como se muestra en el siguiente esquema.



Esquema 4.2. Representación esquemática de un dispositivo electrocrómico compuesto de dos materiales electrocrómicos.

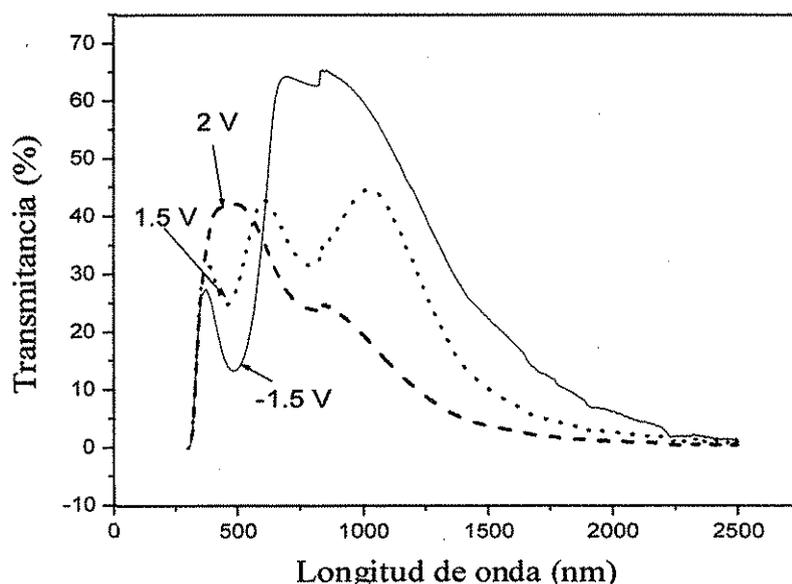
Es un dispositivo electrocrómico diseñado de manera similar a los ya explicados en el trabajo, con la única diferencia de que ahora el contraelectrodo, que anteriormente era de ITO simple, está recubierto con una capa de película delgada de otro material electrocrómico. De esta manera se tendría un proceso de coloración anódico en un material (electrodo principal) y catódico en el otro material (contraelectrodo).

La polianilina cambia de transparente a azul en un rango de voltajes dado, en dependencia del electrolito, como se había analizado anteriormente. El estado transparente se logra con voltajes negativos (en la reducción). El color azul se obtiene con voltajes positivos (en oxidación). Por el contrario, el poli 3-metiltiofeno (P3MT) es rojo cuando se reduce con la aplicación de voltajes negativos y se transparenta cuando se oxida en los mismos intervalos de voltajes que la polianilina. Dadas estas observaciones podría considerarse una excelente combinación en un dispositivo electrocrómico compuesto.

Un espectro de transmitancia óptica de un dispositivo electrocrómico simple con P3MT como material electrocrómico sobre sustrato de vidrio conductor (ITO), contraelectrodo de vidrio conductor (ITO) y electrolito polimérico de PMMA y LiClO_4 es como se muestra en la figura 4.17. El espectro fue obtenido para voltajes de -1.5 , 1.5 y 2 V en un intervalo de longitudes de onda desde 300 a 2500 nm. En 500 nm aproximadamente sucede el máximo cambio en el porcentaje de transmitancia óptica para un ciclo de voltajes entre -1.5 y 2 V. En esta longitud de onda el cambio en el porcentaje de transmitancia óptica es de alrededor de un 30% ($\Delta\%T_{500\text{nm}} \approx 30\%$). Para voltajes negativos la película de P3MT se oxida y su color es café rojizo, en este instante el porcentaje de transmitancia es de alrededor de 13% . Para voltajes positivos la película se reduce y se transparenta aumentando su porcentaje de transmitancia a un 42% aproximadamente. En voltajes de 1.5 V hay corrimiento de banda y el máximo valor de la transmitancia óptica ahora aparece en los 600 nm. Para este valor de voltaje $\Delta\%T_{500\text{nm}} \approx 10\%$, pero aumenta en los 550 nm aproximadamente un 20% . Obviamente para su utilización como dispositivo electrocrómico

simple el mejor intervalo de voltajes (para el máximo contraste) es entre -1.5 y 2 V, pero para un dispositivo compuesto con PANI tenemos que considerar menores voltajes positivos por razones ya explicadas.

Teniendo en cuenta todos estos antecedentes fue construido un dispositivo electrocrómico compuesto con PANI-PAMPS como película electrocrómica fundamental por ser la que mostró las mejores resultados en su estudio realizado junto a las películas simples de polianilina, y como contraelectrodo una película electrocrómica de poli3-metiltofeno (P3MT) como material electrocrómico complementario. Ambas películas fueron depositadas sobre ITO. La configuración se muestra en el esquema 4.2. Y los electrolitos poliméricos fueron los mismos, la mezcla de PMMA + LiClO_4 y/o PEI + H_2SO_4 .



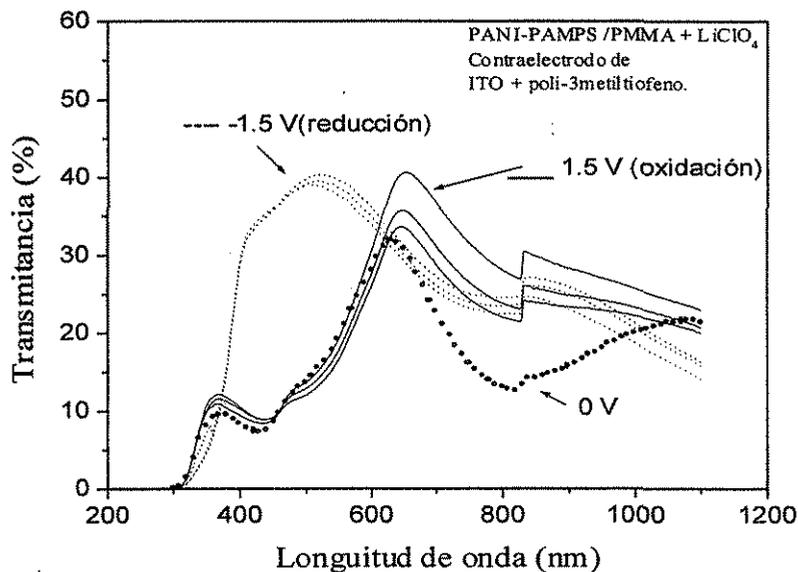
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig.4.17. Espectro de transmitancia óptica de de un dispositivo electrocrómico con una película de y poli 3 metiltiofeno como material electrocrómico y electrolito polimérico de PMMA y LiClO_4 . Ciclo de voltajes entre (± 1.5 y 2 V).

Las mediciones de la respuesta de transmitancia óptica a los cambios de voltajes del dispositivo con de PMMA + LiClO_4 se muestran en la figura 4.18. El espectro fue obtenido en las longitudes de onda correspondientes al visible y parte del infrarrojo cercano, en tres ciclos de voltaje entre (-1.5 y 1.5 V). Para voltajes negativos, la máxima transmisividad se logra en los 550 nm, similar a la respuesta obtenida para un dispositivo simple (solo con la película de PANI-PAMPS). En cambio, con voltajes positivos hay desplazamiento de bandas hacia longitudes de onda de menor energía y el máximo valor de transmisividad espectral aparece ahora en los 700 nm aproximadamente. Lo interesante del hecho es que ahora, la longitud de onda correspondiente al mínimo valor del porcentaje de transmitancia para voltajes positivos, (oxidación de la película de PANI-PAMPS y reducción de la película de P3MT), prácticamente coincide con la longitud de onda correspondiente a el

máximo porcentaje de transmitancia en voltajes negativos (reducción de la película de PANI-PAMPS y oxidación de la película de P3MT). Esto hace que la respuesta, del dispositivo compuesto, en la parte útil del espectro (entre 400 y 750 nm) luzca como aparece en la figura 4.18, mostrando un intervalo de longitudes de onda desde 400 hasta 600 nm en donde es posible hacer manipulaciones del voltaje y obtener el efecto deseado para su utilización como una ventana inteligente.

En la celda electroquímica el substrato de ITO recubierto con P3MT es el contraelectrodo, por tanto, los voltajes positivos aplicados al dispositivo implican la reducción en este electrodo. La respuesta espectral a voltajes positivos en el dispositivo compuesto es prácticamente debido al P3MT, la banda obtenida es muy similar a la respuesta a un voltaje negativo en la figura 4.17, justo -1.5 V. Es decir prácticamente toda la absorción es debida a electrocromos en la película de P3MT y la película de PANI-PAMPS apenas influye. La banda correspondiente a la oxidación de la polianilina aparece muy débil en los 500 nm aproximadamente.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Fig.4.18. Espectro de transmitancia óptica de un dispositivo electrocrómico compuesto con una película de PANI-PAMPS como electrocrómico principal y poli 3 metiltiofeno como electrocrómico complementario y como electrolito una mezcla de PMMA y LiClO_4 . Ciclo de voltajes entre $(-1.5$ y 1.5 V).

Para voltajes negativos el dispositivo se transparenta y la respuesta espectral es debida a ambas películas, pero podría decirse que la película de PANI-PAMPS ejerce mayor influencia ya que justo en 500 nm, que es la longitud de onda donde hay un máximo de transmitancia óptica para voltajes negativos $(-1.5$ V) en el dispositivo compuesto coincide con un mínimo de transmitancia óptica en el caso del dispositivo con P3MT simple para voltajes positivos.

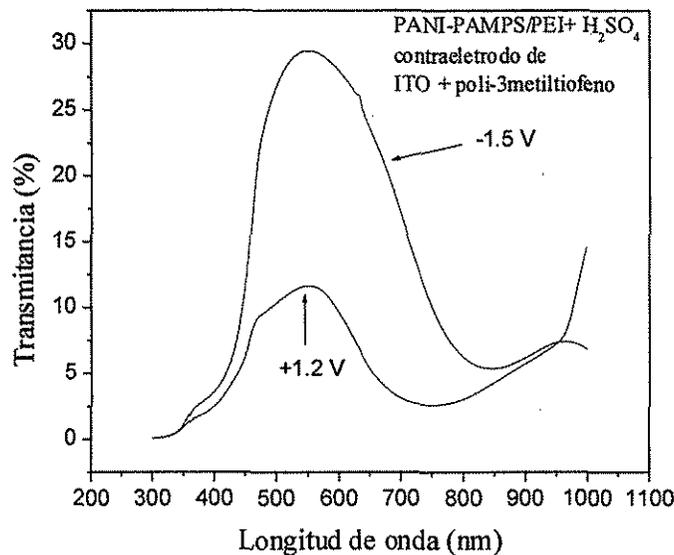
El porcentaje de cambio de la transmisividad espectral alcanzado con este dispositivo es de aproximadamente un 25% ($\Delta\%T_{500nm} \approx 25\%$). Creemos que podemos alcanzar intervalos mayores con optimización de un dispositivo de este tipo, donde la intensidad de color inicial de la película de P3MT (espesor de película) sea el adecuado ya que en este caso se utilizaron películas de P3MT muy oscuras (gruesas).

Cuando usamos como electrolito polimérico una mezcla de PEI y ácido sulfúrico en dispositivos electrocromicos con substratos de ITO, por lo general siempre se corre el riesgo de que el tiempo de vida media de este dispositivo sea menor comparado con aquellos que no ácidos, a pesar de que, en muchos casos, el comportamiento de los dispositivos suele ser mejor con electrolitos que contienen protones. La razón del menor tiempo de vida en estos dispositivos es el deterioro que sufre la película de ITO debido a la influencia del ácido en el electrolito. Siempre es conveniente buscar un compromiso entre la cantidad de ácido presente en el electrolito polimérico y la rápida respuesta del dispositivo. Es cierto que cuando la cantidad de protones es mayor, la respuesta del dispositivo al cambio de la propiedad óptica en el tiempo es más rápida, pero también es más rápido el deterioro del dispositivo electrocromico.

Cuando estudiamos el efecto de la cantidad de ácido en el electrolito polimérico, en caso de películas de polianilina simple, uno de los resultados encontrados fue, efectivamente, que es indispensable una cantidad adecuada del mismo en el electrolito porque de lo contrario el dispositivo no funciona. Se encontró que para películas de polianilina simple no es posible reducir la cantidad de ácido en el electrolito a menos de la proporción (1:1). Sin embargo fue posible reducirla en caso de la utilización de una película compuesta con PAMPS. Por tanto podemos considerar que incorporando un ácido macromolecular en la estructura de la PANI protegemos al contraelectrodo de ITO cuando se usa un polímero electrolito ácido, ya que el mismo no estaría expuesto directamente a la acción del ácido, y por tanto nos conducimos a la obtención de dispositivos más estables en el tiempo. Igualmente fue observado el comportamiento cinético de los dispositivos con la película compuesta y su mejor estabilidad en el tiempo comparado con el dispositivo a base de PANI simple en la figura 4.11.

Otra manera considerada para proteger al contraelectrodo de ITO es recubriéndolo de una capa de polímero conductor, específicamente en nuestro caso un segundo electrocromico para complementar los efectos del cambio de color. El resultado esperado es el mejor comportamiento de éste dispositivo en comparación con los dispositivos simples. La figura 4.19 muestra el espectro de transmitancia óptica para un dispositivo compuesto de PANI-PAMPS como película electrocromica principal (anódica) y P3MT como película electrocromica complementaria (catódica), utilizando como electrolito la mezcla de PEI y H_2SO_4 . Observamos que en ambos valores de voltajes (+1.2 V y -1.5 V) el máximo valor en el porcentaje de transmitancia óptica coincide en 550 aproximadamente y el mayor cambio en el porcentaje de transmitancia es entre los 550 y 600 nm. El cambio es de aproximadamente de 18 % en este dispositivo, debido a que se usó una película de P3MT muy oscura. Se han considerado experimentos futuros con películas de P3MT más delgadas y de espesor óptimo que pudieran ser obtenidas por voltamperometría cíclica con menos ciclos de depósitos.

El espectro obtenido en este dispositivo no muestra corrimiento de bandas como sucede en caso de usar el PMMA + LiClO₄, los picos de máxima transmisividad para ambos voltajes coinciden en 500 nm (Fig.4.17). También se observa una pequeña mejoría con respecto al dispositivo simple (PANI-PAMPS/PEI+H₂SO₄), donde se observa también un ligero corrimiento en las bandas debido a la influencia del voltaje. Se sugiere que en trabajos posteriores se optimicen los detalles pertinentes para la obtención de un dispositivo eficiente con la configuración /ITO/PANI-PAMPS//PEI+H₂SO₄//P3MT/ITO. Los resultados hasta aquí obtenidos indican que este dispositivo sea prometedor para aplicaciones en ventanas inteligentes.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig.4.19. Espectro de transmitancia óptica de un dispositivo electrocrómico compuesto con una película de PANI-PAMPS como electrocrómico principal y poli 3 metiltiofeno como electrocrómico complementario con PEI y H₂SO₄ como electrolito. Ciclo de voltajes entre (-1.5 y 1.2 V).

4.4.2. Comportamiento cinético.

De la misma manera que fue estudiado el comportamiento cinético en dispositivos simple a base de PANI y PANI-PAMPS, también fue obtenido el comportamiento cinético para dispositivos compuestos con dos películas electrocrómicas. La figura 4.20 muestra la cinética de %T vs t de un dispositivo con PMMA + LiClO₄ como electrolito polimérico, donde se muestran los 10 últimos ciclos de 20 ciclos entre los voltajes de -1.5 y 1.5 V en 550 nm, el tiempo de duración de cada voltaje aplicado fue de 180 segundos como en todos los casos. El dispositivo inicialmente muestra un $\Delta\%T_{550nm} \approx 25\%$, pero con el tiempo disminuye hasta una 14 % aproximadamente.

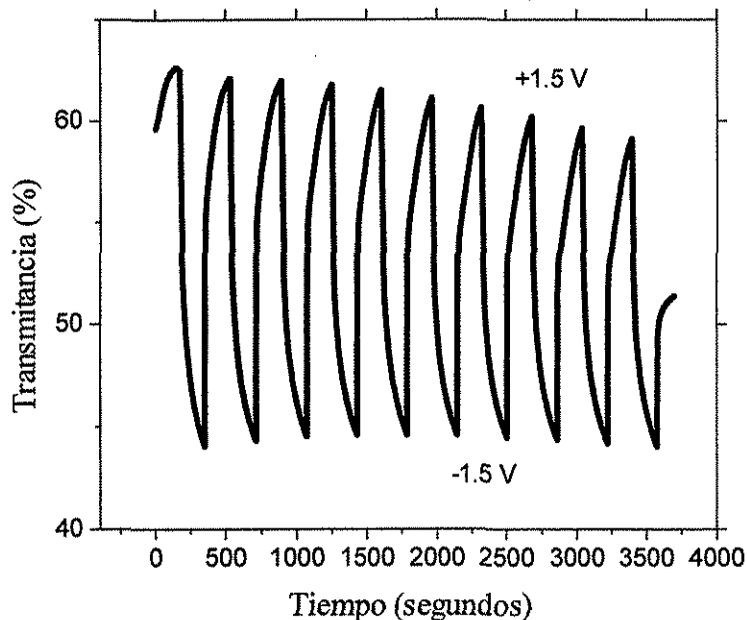


Fig.4.20. Comportamiento cinético de un dispositivo compuesto de configuración ITO/PANI-PAMPS// PMMA+ LiClO₄// P3MT/ ITO. Longitud de onda fija en 550 nm. Intervalo de voltajes (-1.5 y 1.5 V). Tiempo para cada voltaje aplicado: 180 segundos.

Cuando usamos PEI + H₂SO₄ en estos dispositivos la cinética mejora, como puede observarse en la figura 4.21. Los cambios de transmisividad espectral no son mayores de un 20% porque este dispositivo no fue construido de manera óptima, pero la forma de la onda es prácticamente cuadrada, la cinética muestra un cambio redox a los cambios de voltajes en fracciones de segundos y un comportamiento estable cuando el voltaje es constante. Este comportamiento es propio de rápidas reacciones de transferencia de carga, que implican eficiencias en el comportamiento electrocrómico de un material (o dispositivo).

La figura 4.22 muestra dos resultados principales. El primero es que si es posible aumentar el porcentaje de cambio en la transmitancia óptica con películas más delgadas de P3MT. Este gráfico fue obtenido para una película de P3MT con la mitad del espesor, 4 ciclos de depósito por VC, comparados con 8 ciclos de la película de P3MT usada en el dispositivo de la figura 4.21. El cambio mostrado es mayor de un 25 %. El segundo resultado interesante es una confirmación de que, efectivamente, el PAMPS influye en el comportamiento electrocrómico de la polianilina o dispositivo a base de PANI. Como se observa, este es un comportamiento obtenido para un dispositivo que tiene como electrocrómico primario una película de PANI simple (sin PAMPS), y su cinética es aquí nuevamente más lenta.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

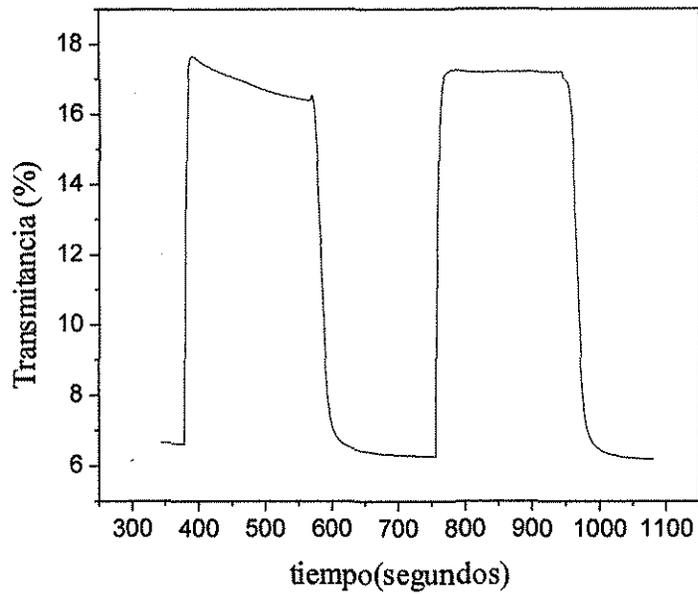


Fig.4.21. Comportamiento cinético de un dispositivo compuesto de configuración /ITO/PANI-PAMPS// PEI+H₂SO₄// P3MT/ ITO /. Intervalo de voltajes (-1.5 y 1.2) y longitud de onda fija en 631 nm. Tiempo para cada voltaje aplicado: 180 segundos.

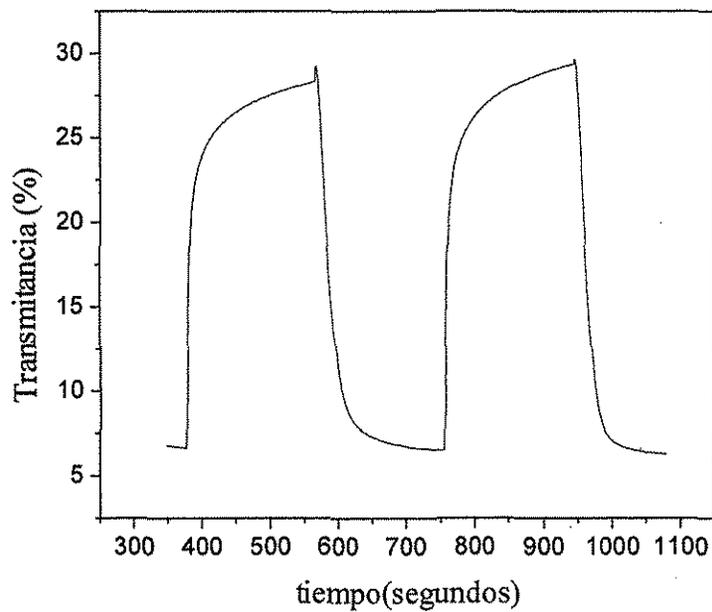


Fig.4.22. Comportamiento cinético de un dispositivo compuesto de configuración /ITO/PANI// PEI+H₂SO₄// P3MT/ ITO /. Intervalo de voltajes (-1.5 y 1.2) y longitud de onda fija en 631 nm.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO 5 CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo se pueden hacer las siguientes conclusiones:

1. Fue posible depositar películas delgadas de polianilina mediante métodos electroquímicos usando como técnica de depósito la voltamperometría cíclica. Las mejores películas, considerando homogeneidad del color, espesor y transparencia fueron obtenidas utilizando entre 20 y 25 ciclos de depósito. Las velocidades de barrido influyeron en la calidad de las películas. Se probaron con velocidades de barrido de 20 y 50 mV/s y las mejores películas fueron obtenidas para velocidades de 20 mV/s. Para velocidades de 50 mV /s apareció en los voltagramas un pico de crecimiento del polímero alrededor de los 450 mV en la zona de oxidación, y que según la literatura corresponde la formación de compuestos intermediarios de estructuras quinoideas.
2. Fueron obtenidas películas delgadas de polianilina simple y polianilina compuesta con el ácido poli2-acrilamido2-metilpropanosulfónico mediante depósito químico, con espesores de 100 y 200 nm respectivamente. Se logró obtener un baño químico óptimo teniendo en cuenta condiciones de temperatura, agitación y tiempo de depósito. Las películas obtenidas para temperaturas entre 0 y 5°C se mostraron más homogéneas y con mejores propiedades electrocromicas comparadas con las películas obtenidas a temperatura ambiente de 25°C. Para tiempos de deposición mayores de una hora se deposita un precipitado en forma de polvo sobre la película, que al ser lavado desprende la película con facilidad, por tanto no se recomiendan tiempos de depósitos mayores de una hora.
3. Las propiedades eléctricas del polímero dependen del modo de síntesis. Fue encontrado un valor aproximadamente constante de la resistencia por cuadros ($0.5 \cdot 10^{-6} \Omega$) en toda el área de las películas sintetizadas a temperaturas más bajas, dándonos idea de su homogeneidad. La conductividad eléctrica de la polianilina, calculada a partir de los valores de resistencia por cuadro, está en el orden de los $10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. En películas compuestas con PAMPS este valor disminuye por un orden de magnitud aproximadamente.
4. De acuerdo con las micrografías de AFM no existe diferencia estructural entre películas de polianilina simple obtenidas a las temperaturas de prueba. Las películas de polianilina simples obtenidas a temperaturas entre 0 y 5°C presentan cúmulos de granos más compactos y ligeramente de menor tamaño comparadas con las obtenidas a temperaturas de 25°C, lo que puede explicarse teniendo en cuenta la cinética de los sistemas. El depósito a temperatura más baja se hace más lento, posibilitándose en este caso la formación de películas más densas y compactas. La compactación en las películas mejora sus propiedades eléctricas, además de mostrar mayor absorción óptica.

Igualmente son menores los espesores en las películas de temperaturas más bajas (95nm) comparado con 100 nm para películas obtenidas a 25°C. Como el tiempo de depósito es el mismo para ambas películas, un proceso más lento conduce a la obtención de menores espesores.

5. Sí se encontró diferencia estructural entre las películas de polianilina simple y polianilina compuesta con PAMPS, ambas obtenidas a temperaturas entre 0 y 5°C. Para el caso de la película compuesta se logró el mejor orden estructural, posiblemente debido a que en la síntesis el poliácido tiende a formar con la polianilina, estructuras en forma de trenzas según se describe en la literatura, las cuales le confieren al compuesto inicial (en este caso la PANI) cierta orientación en direcciones específicas y no a formar estructuras al azar como se obtiene en caso de la película simple. De igual manera se logran los mayores espesores (200 nm) de película cuando se obtiene compuesta con PAMPS. La temperatura es definitoria para la obtención de películas de PANI-PAMPS ordenadas. Cuando la película compuesta se obtiene a temperaturas de 25 °C ya no se obtiene ordenada.
6. De acuerdo con los resultados obtenidos en la caracterización electroquímica las películas de polianilina compuestas con PAMPS se oxidan a menores potenciales de oxidación que las películas simples tanto en medio acuoso como en medio no acuoso. En medio acuoso, los picos de oxidación de la PANI cuando se obtiene con PAMPS se desplazan alrededor de 50 mV hacia la izquierda en la escala de potenciales, es decir hacia menores valores de potenciales. En cambio, el pico de reducción prácticamente no se mueve, indicándose un estrechamiento de la distancia entre los estados HOMO y LUMO en el polímero, significando además sistemas electroquímicos más rápidos y reversibles. Las propiedades electrocromáticas fueron observadas para ambas películas. Fueron observados los cambios de color de las distintas formas de la polianilina dependiendo de sus diferentes estados de oxidación: medio oxidado y protonado de color verde (emeraldina sal), oxidado totalmente de color azul (pernigranilina) y reducido transparente (leucoemeraldina).
7. En medio no acuoso la forma de los voltagramas difieren de los obtenidos en medio acuoso. En este caso los picos de oxidación se obtienen más anchos y seguidos de una corriente límite de difusión, típica de procesos de acumulación de carga en la superficie del electrodo. La forma de los voltagramas en este medio dan cuenta de procesos más lentos, como era de esperarse pues el medio ofrece ahora mayor resistencia eléctrica. Justificamos el hecho de que los picos de oxidación sean en este caso menos definidos en comparación con los de reducción de dos maneras: a) teniendo en cuenta el estado de cada especie en el momento de la transformación de su estado de oxidación. Cuando el polímero está próximo a oxidarse se encuentra en estado reducido, en este estado el material es aislante y tiene mayor resistencia eléctrica, por tanto la oxidación se logra de forma lenta y a potenciales mayores. En cambio el proceso contrario, que es la transformación del estado oxidado a el estado reducido, el polímero ofrece la menor

resistencia eléctrica debido a que el polímero es conductor en estado oxidado. b) la compensación de la carga dentro del polímero se realiza mediante los iones percloratos. El polímero es permeable y poroso, por tanto iones pueden entrar de manera fácil dentro de él. En la oxidación los iones percloratos entran dentro del polímero a compensar las cargas positivas creadas en la polarización anódica, y los iones litio se adhieren en la superficie del polímero atraídos electrostáticamente por los iones percloratos mas próximos a la superficie del polímero, de esta manera se forma en la superficie del polímero como especie de un capacitor y se obtiene esta corriente límite (corriente no Faradaica) casi constante. Con una polarización anódica el polímero se reduce, pero en su estado más reducido el polímero es neutro, por tanto en este caso los iones percloratos deben salir de la película polimérica. La forma definida de los picos dan cuenta de procesos rápidos, la especie se reduce rápido y totalmente.

8. El comportamiento electroquímico en medio no acuoso de películas de polianilina en estado conductor (protonado y de color verde) y películas de polianilina en estado no conductor (no protonado y de color azul), no fueron muy diferentes. Solamente la PANI verde mostró los menores valores del potencial redox como era de esperarse debido a la diferencia en la conductividad y resistencia eléctrica de ambos estados. La diferencia fue en el comportamiento electrocrómico. Las películas azules (desprotonadas) no mostraron propiedades electrocrómicas debido a la imposibilidad de protonación y desprotonación en este medio. La película compuesta mostró los menores valores de potencial redox debido a efectos de dopado que reducen la distancia entre los estados HOMO y LUMO en el polímero.
9. Los estudios de infrarrojo mediante FT-IR mostraron que efectivamente hay incorporación del poliácido en la estructura de la polianilina. El incremento de la concentración de aniones sulfonatos en PANI-PAMPS es evidente por la fuerte banda de absorción en 1180 cm^{-1} , comparada con las bandas de absorción en el poliácido (3460 y 1670 cm^{-1}). Esto soporta la hipótesis de una asociación molecular entre la PANI y el PAMPS a través de una interacción entre los grupos $-\text{SO}_3-$ del PAMPS y los átomos de nitrógeno en la PANI
10. Se confirmó mediante un estudio óptico a las películas de PANI que la misma experimenta tres transiciones electrónicas: una en los 1.5 eV correspondiente a transiciones ópticas directas desde el nivel superior ocupado más alto de la banda de valencia a la banda polarón; alrededor de 2.8 eV experimenta una transición directa desde el segundo nivel superior más alto ocupado en la banda de valencia a la banda polarón; y en los 3.5 eV la tercera transición que es asociada con una transición que involucra la banda defecto superior y la banda de conducción. Cuando la película se obtiene compuesta con PAMPS la estructura electrónica no se modifica, pero hay una ligera disminución de la brecha de energía en 0.05 eV correspondiente a la transición de los 2.8 eV , lo que puede significar que el ácido esté dopando a la polianilina.
11. En la evaluación óptica de los dispositivos electrocrómicos encontramos que con una película compuesta es posible disminuir el intervalo de voltajes necesarios para el

cambio de color en el dispositivo electrocrómico. Es posible obtener un cambio en la transmitancia óptica en un intervalo de voltajes de (-1.5 V y 1.5 V) para un dispositivo a base de PANI-PAMPS y PMMA +LiClO₄, similar al cambio que se obtiene en un dispositivo a base de PANI y el mismo electrolito pero con voltajes entre (-2 y 2 V) y para un mismo rango de longitudes de ondas.

12. Estudios cinéticos mostraron que además de disminuirse el valor del voltaje para el cambio de color en la oxidación y reducción de la película compuesta es también más estable a éstos ciclos de voltajes que la película simple. La cinética de los dispositivos da cuenta también de que en el dispositivo con la película compuesta el proceso redox se lleva a cabo de manera más rápida que en la película simple.
13. Un ajuste numérico de las curvas cinéticas experimentales indicó que las mismas pueden ser correctamente ajustadas mediante dos términos en la expresión para la superficie cubierta de especies oxidadas, deducida de la ecuación de Butler-Volmer. Esto sugiere que la microestructura de las películas simple y compuestas de polianilina están divididas en dos zonas fundamentales: a) una zona de red eléctricamente interconectada y b) una zona de clusters y/o partículas aisladas. En la primera zona se alcanza una rápida respuesta óptica y en la segunda zona toma más tiempo para alcanzar este valor. De un análisis numérico de los valores de τ en la ecuación para los sitios oxidados sugiere que la introducción del ácido macromolecular en la polianilina reduce la barrera de potencial en el cambio redox, lo cual coincide con el resultado del estudio electroquímico de las mismas películas en electrolitos líquidos. Desde el punto de vista cinético, los valores más bajos de τ significan la más rápida velocidad de cambio óptico, o en otras palabras, la más rápida respuesta electrocrómica.
14. En el análisis eléctrico cinético se confirma la suposición de que parte del cambio de la propiedad óptica en polímeros conductores es originado por la difusión o interacción de diferentes tipos de portadores de carga mediante procesos de *hopping* o tunelajes en una zona microscópicamente aislada. El mecanismo de transferencia de carga en el dispositivo electrocrómico con la película de polianilina simple puede ser bien descrito mediante el modelo del metal poroso en donde regiones de tiempos largos ($1/t^{1/2} < 1$) la desviación de la curva experimental de la línea recta expresada por la relación de Cottrell ($I = C t^{1/2}$), se debe a los espesores finitos de las películas. Y la región del tiempo corto ($1/t^{1/2} > 1$), la resistencia no compensada de la solución hace que las respuestas de corriente sean significativamente más bajas que las esperadas teóricamente. La corriente a tiempos cortos son obtenidas con un alto valor de la relación R_U/R_I . Y se puede concluir que el dispositivo que contiene la película de PANI simple tiene mayor resistencia no compensada de la solución que el dispositivo electrocrómico con la película de PANI-PAMPS, lo cual puede ser entendido como los mayores valores de barreras de potencial y consecuentemente los altos valores de ciclos de potencial necesarios para la respuesta del dispositivo.

15. Es posible construir un dispositivo compuesto con una película electrocrómica primaria de polianilina compuesta con PAMPS y una película electrocrómica secundaria de poli3 metiltiofeno. Cuando usamos como electrolito una mezcla de PEI y ácido se mejora considerablemente la respuesta cinética del dispositivo en comparación con el electrolito de PMMA y LiClO₄. La película polimérica de P3MT recubre el contraelectrodo de ITO y lo protege de la acción corrosiva del ácido en el electrolito.

RECOMENDACIONES

En este trabajo de tesis no fue posible realizar un estudio más profundo de los dispositivos compuestos de PANI-PAMPS como electrodo principal y P3MT como electrodo complementario, por lo que se recomienda continuar su estudio ya que, de acuerdo con los resultados obtenidos, los mismos prometen ser eficientes para uso en dispositivos electrocrómicos, eventualmente ventanas inteligentes.

APORTACIONES

Del trabajo de tesis fueron enviados a publicar 4 artículos. Uno de ellos nacional y tres de ellos internacionales. De ellos está actualmente publicado el artículo nacional; los artículos internacionales están aceptados a publicación. Se corresponden a los siguientes títulos y revistas de envío:

1. Propiedades electrocrómicas de la polianilina modificada con un ácido polimérico. **Memorias de la 26 Semana Nacional de Energía Solar.**
2. Polyaniline-poly(2-crylamide-2-methyl-1-propanosulfonic acid) composite thin films: structure and properties. **Thin Solid Films.**
3. Optical and electrical responses of polymeric electrochromic devices: effect of polyacid incorporation in polyaniline films. **Thin Solid Films.**
4. Optical responses of conducting polymer thin films in gas sensor and electrochromic devices. **Microchimica Acta.**

REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA

- [1] B. Tieke, C. Bubeck, and G. Lieser, *Makromol. Chem. Rap. Commun.* 3 (1982)
- [2] C.G. Granqvist, A. Azens, A. Hjelm, L. Kullman, G.A. Nidlasson, D. Ronnow, M. Stromme Mattsson, M. Veszalei and G. Vaivars, *Solar Energy* 63 (1998) 199.
- [3] E.K. Sichel, M.F. Rubner and S.K. Tripathy, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 6719.
- [4] M.S. Paul Monk, Roger J. Mortimer, David R. Risseinsky, "Electrochromism: fundamentals and application Edited by VCH, 1995.
- [5] G. Macreli, *Renewable Energy* 15 (1998) 306-311.
- [6] C.R. Fincher, M. Ozaki, A.J. Heeger and A.M. MacDiarmid, *Phys. Rev. B* 19 (1979) 4140.
- [7] C. Arbizzani, M. Mastragostino and B. Scrosati, *Conducting Polymers for Batteries, Supercapacitors and Optical Devices*, in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers: Vol 4. Conductive Polymers: Transport, Photophysics and Applications*. Edited by H.S. Nalwa (1997).
- [8] M.E.G. Lyons, in "Electroactive Polymer Electrochemistry. Part 1: Fundamentals", pp.66-72, Plenum Press, New York and London, 1994.
- [9] D.C. Trivedi, cap. 12: Polyanilines, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers: Vol 2 Conductive Polymers: Synthesis and Electrical Properties*. Edited by H.S. Nalwa (1997), 505-572.
- [10] E.M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski and C. Tsintavis, "Polyanilines: a historical survey", *Synthetic Metal* 36 (1990) 139-182.
- [11] J. Yano, K. Terayama, S. Yamasaki, K. Aoki, *Electrochimica Acta*, 1998, 337-347.
- [12] J.L. Brédas: *Conjugated Polymer and Related Material: "The interconnection of chemical and electronic structure*, W.R. Ranby (Eds.), *Proceedings of Eighty-first Nobel Symposium*, Oxford University Press, 1993, pp 187-221.
- [13] A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Faraday Discuss, Chem. Soc.*, 88 (1989), pp 317-332.
- [14] J.C. Chiang, A.G. MacDiarmid, *Synthetic Metals*, 13 (1986) pp 193-205.
- [15] A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter, A.J. Epstein, *Synthetic Metals*, 18 (1987) pp 285-290.
- [16] Y. S. Kang, H. J. Lee, J. Namgoong, B. Jung, H. Lee, *Polymer* 40 (1999) 2209-2213.
- [17] A. Volkov, Thesis, University of Paris VI, (1983).

- [18] R.S. Mane and C.D. Lokhande, "Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films" *Material Chemistry and Physics*, Vol 65 (2000)
- [19] Peter .G. Bruce: *Solid State Electrochemistry*. Ed. Cambridge University, 1995.
- [20] J.R. MacCallum and C.A. Vincent: *Polymer Electrolyte Reviews 1*. Edited by J.R. MacCallum and C.A. Vincent , USA, 1987 pp 173-236.
- [21] Perry, *Manual del Ingeniero Químico*, Tomo 1 Sección 3, Ed. McGraw Hill, México, 1992 pp 351.
- [22] H. Yang, A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* 339, 423 (1992).
- [23] M. Angelopoulos, N. Patel, J. M. Shaw, *Mater. Res. Symp. Proc.* Vol 328, (1994).
- [24] L.Sun, S. C. Yang, J.M.Liu, *American Chemical Society Polymer* 33 (1992) 379-380.
- [25] J. M. Liu, S. C. Yang, *J. Chem. Soc. Commun.* (1991) pp 1529-1531.
- [26] L. B. Valdes, *Resistivity Measurements on Germanium for transistors*, *Proceedings of the I-R-E.* (1954) pp 420-427.
- [27] N. Koji, S. Philippah in: *Infrared Absorption Spectroscopy*", second edition, Holden-pay, Inc, Tokyo (1969) pp 1-56.
- [28] H. Hu, J.L. Cadenas, J.M. Saniger, P.K. Nair, *Polymer International*, 45 (1998) pp 262-270.
- [29] V.Z. Barsukov, V.G. Khomenko, S.V. Chivikov, J.V. Barsukov, T.I. Motronyuk, " On the faradaic and no faradaic mechanisms of electrochemical processes in conducting polymers and some other reversible systems with solid-phase reagents", *Electrochimica Acta* 46 (2001) 4083-4094.
- [30] Marie-Claude Bernard, A. Hugot-le, Wen Zeng, " Elaboration and study of PANI/PAMPS/WO₃ all solid state electrochromic devise", *Electrochimica Acta* 44 (1998) 781-796.
- [31] J. Reynolds, N.S. Sundaresan, M. Bomerantz, S. Busak, C.K. Baker, *J. Electroanal. Chem* 250 (1998) pp 355-371.
- [32] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G.Grasselli: *The handboock of infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academic San Diego, CA, 1991 pp 155-246.
- [33]] H.Hu, J.M. Saniger, J.G. Bañuelos, "Thin films of polyaniline-polyacrylic acid composite by chemical bath deposition", *Thin Solid Fims* 347 (1999) 241-247.
- [34] A.O. Patil, A.J. Heeger, F. Wudl, *Chem. Rev.*, 88 (1988) pp 183-200.

- [35] D. Kumar, "Poly (o-toluidine) polymer as electrochromic material", *European Polymer Journal* 37 (2001) 1721-1725.
- [36] M.F. Combarel, G. Balongey, M. Josefowicz, L.T. Yu , R. Buvet, *C.R. Acad. Sci., ser. C*, 262 (1966) 459.
- [37] L.T.Yu, S.Borreton, M. Josefowicz, R. Buvet, *Comm. Symp. Int. Chem. Macromol. IUPAC. Prague, 1995, A. 481.*
- [38] L.T.Yu, M.S. Borredon, M. Josefowicz, G. Belongey and R. Buvet, *J. Polym. Sci*, 10 (1987) 353.
- [39] H.Hu, M.Trejo, M.E. Nicho, J.M. Saniger, A. García- Valenzuela, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 82 (2002) 14.
- [40] A. R. Hillman, S. Bruckenstein, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89 (1993).
- [41] M. Morira, *Makromol. Chem.*, 194 (1993) 2361-2374.
- [42] F. Garnier, G. Tourillon, *J. Electroanal. Chem.*, 148 (1983) pp 299-303.
- [43] C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Meneghello, M. Marselli, A. Zanelli, *J. of Applied Electrochemistry*, 26 (1996).
- [44] M. Mastragostino, C. Arbizzani, A. Borgini, G. Barbarella, M. Zambianchi, *Electrochimica Acta*, vol 38. No 1, pp 135-140.
- [45] Al-Nakib Chowdhury, Y. Kunogi, Y. Harima, K. Yanashita, *Thin Solid Films*, 271 (1995) pp 1-3.
- [46] G. Tourillon, F. Garnier, *Electrochimica Acta* 161, (1984) pp 407-414.
- [47] T. Ameyita, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 247* (1992).
- [48] M. Mastragostino, C. Arbizzani, P.Ferloni, A. Marinangeli, *Solid State Ionics*, 53-56, (1992) pp 471-478.
- [49] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, 135 (1982) pp 173-178.
- [50] A. Corradini, A. M. Marinangeli, M. Mastragostino, *Electrochimica Acta. Vol 35, No. 11/12*, (1990) pp 1757-1760.
- [51] Y. Ohsido, J. Imae, Y. Shiota, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1543-1547.
- [52] J. Ferraris, C. Henderson, D. Torres, D. Mecker, *Synthetic metals* 72 (1995) pp 147-152.

[53]] D. Kumar, "Electrochemical and optical behaviour of conducting polymer: poly (o-toluidine)", *European Polymer Journal* 35 (1995) 1919-1923.

[54] M. Shibata, K. Kauashita, R. Yosomiya, Z. Gongzheng, " Electrochromic properties of polypyrrole composite films in solid polymer electrolyte" *European Polymer Journal* 37 (2001) 915-919.

[55] P. Somani, A.B. Mandale and S. Radhakrishnan, "Study and development of conducting polymer- based electrochromic display device", *Acta Mater* 48 (2000) 2859-2971.

[56] L.Su, Z. Xiao, Z. Lu, "All solid-state electrochromic device with PMMA gel electrolyte", *Mater. Chem. Phys.* 52 (1998) 180-183.