

**ESTUDIO DE PROCESOS ELECTROQUÍMICOS
EN ACIDO SULFÚRICO:
ESPECIES QUÍMICAS SOLUBLES
Y ELECTROPOLIMERIZACIÓN**

**TESIS QUE PRESENTA
ADRIÁN FRANCISCO GIL MÉNDEZ
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN QUIMICA
MAYO DE 1994**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-
IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERIA**

**ESTA TESIS SE REALIZÓ BAJO LA DIRECCIÓN DE LA DOCTORA
LAURA GALICIA LUIS. EN EL LABORATORIO DEL ÁREA DE
ELECTROQUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
METROPOLITANA-IZTAPALAPA**

**AGRADEZCO A LA SECRETARIA DE RELACIONES EXTERIORES
DE LOS ESTADOS UNIDOS MEXICANOS EL APOYO ECONÓMICO
PARA LOS ESTUDIOS DE MAESTRIA EN QUIMICA MEDIANTE LA
BECA GIMA65O22BIL92.**

**ESTE TRABAJO ES PARTE DEL PROYECTO CONACyT 400200-
1844A**

SINODALES

DRA. LAURA GALICIA LUIS **Presidente**

DR. IGNACIO GONZALES MARTINEZ

DRA. ELSA ARCE ESTRADA

Agradezco a las familias Cabrera Soto, Gutierrez López, González Martínez y Peralta García, porque, aunque estar lejos de la familia puede ser difícil en muchas ocasiones, durante mi estancia en México, he tenido la dicha de tener no sólo una sino varias familias que me han hecho sentir siempre el calor del hogar.

A mis amigos mexicanos, en especial a Eduardo, Lourdes, Paty, Judith, Catalina, Verónica, Jorge, Luis Fernando, Gabriel, Rosita, Laura Glz., Laura M., Chucho, Hector y Enrique por el cariño que me manifiestan, el apoyo que me dan, y la paciencia que me tienen.

A mis papás Lily y Carlos Enrique por su apoyo, comprensión y sobre todo, por su ejemplo de lucha positiva.

A mis hermanos Quique, Claudia y Carlos

A Isabel y a Margarita por su invaluable colaboración en la edición de esta tesis

Al Dr. Ignacio Gonzalez, Nacho, por su apoyo primero para que estudiara la maestría y luego su exigencia en el transcurso de la misma

A la Dra. Laura Galicia por aceptar asesorar esta tesis.

También agradezco a mis compañeros de la UAM Javier, Carmen, Luz María, Miguel, Israel, Juan, Tere, Alberto, Manuel, Tomás, Hugo, Maria Elena, Víctor

INDICE

	Pag.
INTRODUCCION GENERAL	
CAPITULO 1	
ESTUDIO ELECTROQUIMICO DEL SISTEMA Fe(II)/Fe(III)	
Introducción	4
RESULTADOS	8
Determinación del coeficiente de difusión del Fe(III)	9
Estudio del sistema Fe(III)-SO ₄ por voltamperometría triangular	13
Evaluación de las corrientes de pico anódicas y catódicas	25
Evaluación de las corrientes de intercambio	26
	31
BIBLIOGRAFIA	
CAPITULO 2	
PREPARACION DE POLIMEROS CONDUCTORES POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA	33
Introducción	
ELECTROSÍNTESIS DE PANi POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA EN MEDIO ÁCIDO	35
Mecanismos de Reacción	38
Síntesis Electroquímica de la Polianilina	39
RESULTADOS	
Influencia del pH de la solución en el crecimiento del PANi	46
Influencia de la velocidad de barrido de potencial en el crecimiento del PANi	50
Evaluación de la manera de obtener la carga transferida por ciclo	52
BIBLIOGRAFIA	
CAPITULO 3	
POLIMEROS CONDUCTORES MODIFICADOS	54
Introducción	
SÍNTESIS DE POLI [TRIS-(5-AMINO-1,10-FENANTROLINA)]HIERRO(II)	56

RESULTADOS	58
Selección del electrodo de trabajo	61
Preparación de Poli [5-Amino-1,10-Fenantrolina]	63
Preparación de Poli [tris (5-Amino-1,10-Fenantrolina)]Hierro (II)	
Comportamiento electroquímico del PAnifen y del PAnifenFe en presencia de O ₂	65
Experimento de electrodo de disco rotatorio	67
	70
BIBLIOGRAFIA	71
CONCLUSIONES GENERALES	
ANEXOS	
ANEXO 1 DESCRIPCION DE LA METODOLOGIA EXPERIMENTAL Y DEL EQUIPO UTILIZADO	
Estudio del sistema Fe(II)/Fe(III)	73
Reactivos	73
Electrodos	73
Preparación del electrodo de pasta de carbón	74
Equipo	
EXPERIMENTOS DE LA PREPARACION DE POLÍMEROS CONDUCTORES	
a) Preparación de PAni	75
Reactivos	75
Electrodos	75
b) Preparación de Poli(tris(amino(5-1,10-Fenantrolina))Hierro (II)	76
CELDA	76
Preparación de los electrodos	79
Área de las electrodos	
ANEXO 2	
MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES	81
BIBLIOGRAFIA	83

INTRODUCCION GENERAL

El estudio de la química de hierro en ácido sulfúrico ha despertado un gran interés desde hace muchas décadas, por las propiedades fisicoquímicas que exhibe este sistema. Por ejemplo, una de las reacciones de mayor importancia donde participan los iones de este metal, es en la fijación del oxígeno durante el proceso de respiración en los seres vivos.

Este hecho se ha aprovechado en el desarrollo de la tecnología de las pilas de combustible, donde en el cátodo de esta celda se lleva a cabo la reducción de oxígeno. Esta reacción presenta una cinética lenta que limita la eficiencia de estos sistemas, por lo que, se han utilizado los compuestos de hierro, como catalizadores en estos sistemas generadores de energía, para acelerar la reducción del oxígeno.

Desde hace algún tiempo en nuestro laboratorio nos hemos interesado en el estudio de la catálisis de reducción de oxígeno, para lo cual hemos utilizado diferentes compuestos de hierro en soluciones ácidas con el objeto de acelerar esta reacción; estas especies químicas se han empleado como mediadores, es decir catalizadores redox del oxígeno.

Entre los mediadores que hemos estudiado previamente, se encuentran los complejos de Hierro-Fenantrolina (Fe-Fen), en medio ácido sulfúrico. Los resultados electrocatalíticos obtenidos son muy promisorios¹, pero la interpretación del mecanismo involucrado es muy complejo, por las diversas especies químicas presentes en el sistema durante la realización del proceso electroquímico. En éstos, la mayor eficiencia catalítica se obtiene sorprendentemente a condiciones químicas tales que las especies predominantes que intervienen en el proceso son los complejos con Sulfato de

¹ L. Galicia, I. González e Y. Meas, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **44** (1991) 109

Fe(III) y Fe(II). Por esta razón, con anterioridad, en nuestro laboratorio se llevó a cabo un estudio utilizando el sistema Fe(II)/Fe(III)/H₂SO₄ como mediador. En este caso se mostró que el efecto catalítico depende de manera muy marcada, tanto del material de electrodo como de pequeñas variaciones en el pH de la solución².

Por estas razones es de sumo interés llevar a cabo un estudio electroquímico más profundo del sistema Fe(II)/Fe(III)/H₂SO₄. Sin embargo, se ha mostrado que utilizando especies de hierro como mediadores en la catálisis homogénea del oxígeno, presentan gran dificultad en la interpretación del proceso donde estas especies están involucradas. Por esta razón en este trabajo proponemos atrapar a los complejos de hierro en la matriz de un polímero conductor, y de esta manera poder realizar un estudio detallado del proceso del proceso electrocinético del sistema.

En este trabajo se presenta un estudio electrocinético para el sistema Fe(III)-Sulfatos (Capítulo I), en donde, para seleccionar las condiciones experimentales se utilizó un diagrama tipo Pourbaix, el cual permitió caracterizar el comportamiento electroquímico de las diferentes especies químicas que se generan en solución en un medio de ácido sulfúrico cuando se varía el pH del sistema. Para cada especie predominante, en las diferentes condiciones experimentales, se determinaron los parámetros cinéticos que permiten diferenciarlas electroquímicamente³.

Para lograr el objetivo referente a la inmovilización de los complejos, se realizó un estudio de electropolimerización de dos sistemas; uno muy conocido (polianilina), que permitió establecer la sistematización experimental para la formación de polímeros conductores, y el otro de gran interés, (Poli 5-amino-

² L. Galicia e I. González, *React. Kinet. Catal. Lett.*, en prensa

³ A. Gil, L. Salgado, L. Galicia e I. González, *Talanta*, aceptado

1,10 fenantrolina), por las propiedades electrocatalíticas que como electrodo modificado por la introducción de iones de Fe puede presentar. Estos estudios se reportan en el capítulo II y III.

CAPITULO I

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL SISTEMA Fe(II)/Fe(III)

INTRODUCCION

El estudio de la química del hierro es de gran interés en áreas como la geología, metalurgia, química ambiental, catálisis y biología, principalmente en procesos relacionados con la óxido-reducción del par Fe(II)/Fe(III).

Por la importancia de este sistema, existen numerosos estudios acerca de su comportamiento electroquímico. Sin embargo, algunas de sus características como el coeficiente de difusión, la constante de intercambio de electrones y el factor de simetría α , aún no han sido satisfactoriamente establecidas debido la variación que presentan los resultados obtenidos por diversos autores. Por ejemplo presentamos valores reportados en la literatura para el coeficiente de difusión (tabla 1), y para los parámetros cinéticos (tabla 2) para el sistema de Fe (III). Los valores reportados muestran una gran variación aún dentro de un mismo electrolito soporte.

La explicación a estas variaciones es aún ambigua y se ha atribuido especialmente al efecto cinético que produce el complejo hexacoordinado del hierro con el agua, el cual no seguiría un mecanismo sencillo de transferencia de electrones¹ y también a la presencia de impurezas que pueden catalizar el proceso redox de este sistema como los iones cloruro en el caso en que el electrodo de trabajo sea de oro².

Uno de los sistemas que presenta mayor discrepancia en los resultados es el del hierro en medio sulfúrico, en el cual además de la poca concordancia en características como el coeficiente de difusión, se ha encontrado variación en los datos cinéticos de este sistema cuando se utilizan diferentes electrodos de trabajo (tabla 2).

Tabla 1. Coeficientes de difusión para el Fe(III) en diversos electrolitos soportes.

Electrodo	Electrolito Soporte	T °C	D x 10 ⁵ cm ² /s	Ref.
Platino	0.5 M H ₂ SO ₄		0.33	3
Platino	0.5 M H ₂ SO ₄		0.55	4
Platino	1 M H ₂ SO ₄		0.38	5
	1 M H ₂ SO ₄		0.48	6
Carburo de Boro	1 M H ₂ SO ₄		0.30	10
Platino	0.05 M HClO ₄	20	0.486	7
Platino	1 M HClO ₄		0.65	8
	1 M HClO ₄		0.62	11
	0.1 M HClO ₄	25	0.533	9
	0.1M KNO ₃	25	0.541	14
	0.7 M CaCl ₂		0.45	11

Aunque desde hace mucho se conoce que el hierro en solución forma complejos con el ion sulfato, y su existencia y zonas de predominio han sido claramente establecidas por métodos espectroscópicos^{10,11,12,13} y por técnicas de intercambio iónico¹⁴, la generación de diferentes especies químicas de hierro-sulfato no ha sido tomada en consideración para explicar las anomalías en el comportamiento electroquímico del hierro en solución.

Por esta razón es necesario efectuar un estudio sistemático de los procesos de óxido - reducción del par Fe(II)/Fe(III) en medio sulfúrico, para establecer la razón de las diferencias en su comportamiento electroquímico.

En este capítulo se presenta el estudio electroquímico del par Fe(II)/Fe(III)

en medio sulfúrico por métodos voltamperométricos, y de electrodo de disco rotatorio, utilizando diferentes electrodos de trabajo. También se variaron las condiciones de pH, tales que, de acuerdo a estudios termodinámicos y espectrofotométricos previos realizados en nuestro laboratorio¹¹, se tenga en la solución diferentes complejos hierro - sulfato predominantes.

Tabla 2. Valores reportados en la literatura por la constante heterogénea K_s ; densidad de corriente estándar j y el parámetro de simetría α para el sistema Fe(III)/Fe(II).

Electrodo	Electrolito soporte	K_s cm/s	j A/cm ²	α	Ref
Platino	0.4M K ₂ SO ₄ + 0.01N H ₂ SO ₄		1.0	0.37	15
Platino	0.1 M H ₂ SO ₄		0.164 ^a		16
Platino(RCE) ^b	0.5 M H ₂ SO ₄	1.23 x 10 ⁻³	5.95 x 10 ⁻³		8
Platino(RDE)	0.5 M H ₂ SO ₄	1.32 x 10 ⁻³	6.4 x 10 ⁻³		8
Platino	1M H ₂ SO ₄	5.3 x 10 ⁻³			17
Platino	1 M H ₂ SO ₄	4.3 x 10 ⁻³			18
Platino	1M NaHSO ₄	2.7 x 0 ⁻³			19
Platino	1M Na ₂ SO ₄	1.4 x 0 ⁻³			19
Platino	0.5 M HClO ₄	1.5 x 10 ⁻³		0.49	20
Platino	1 M HClO ₄	1.3 x 10 ⁻⁵		0.59	21
Oro	1 M HClO ₄	2.2 x 0 ⁻⁵			2
Oro	1 M HClO ₄	3.3 x 0 ⁻⁵		0.61	22
Oro	0.5 M HClO ₄	7.9 x 10 ⁻³		0.58	20
Oro	0.4M K ₂ SO ₄ + 0.01N H ₂ SO ₄		19	0.37	23
Paladio	0.4M K ₂ SO ₄ + 0.01N H ₂ SO ₄		0.75	0.34	23
Carbón Vítreo	0.1 M H ₂ SO ₄		6.75 x 10 ⁻⁴ a		16
Grafito	0.1 M H ₂ SO ₄		1.26 x 10 ⁻² a		16

^a reportado como $A\text{cm}^{-2}\text{mol}^{-1}L$

^b electrodo de cilindro rotatorio

RESULTADOS

En estudios previos realizados en este laboratorio⁴, se determinaron termodinámicamente las zonas de predominio de los diferentes complejos de hierro-sulfato que pueden formarse. Con esta información se construyeron los diagramas de predominio correspondientes que se muestran en la figura 1.

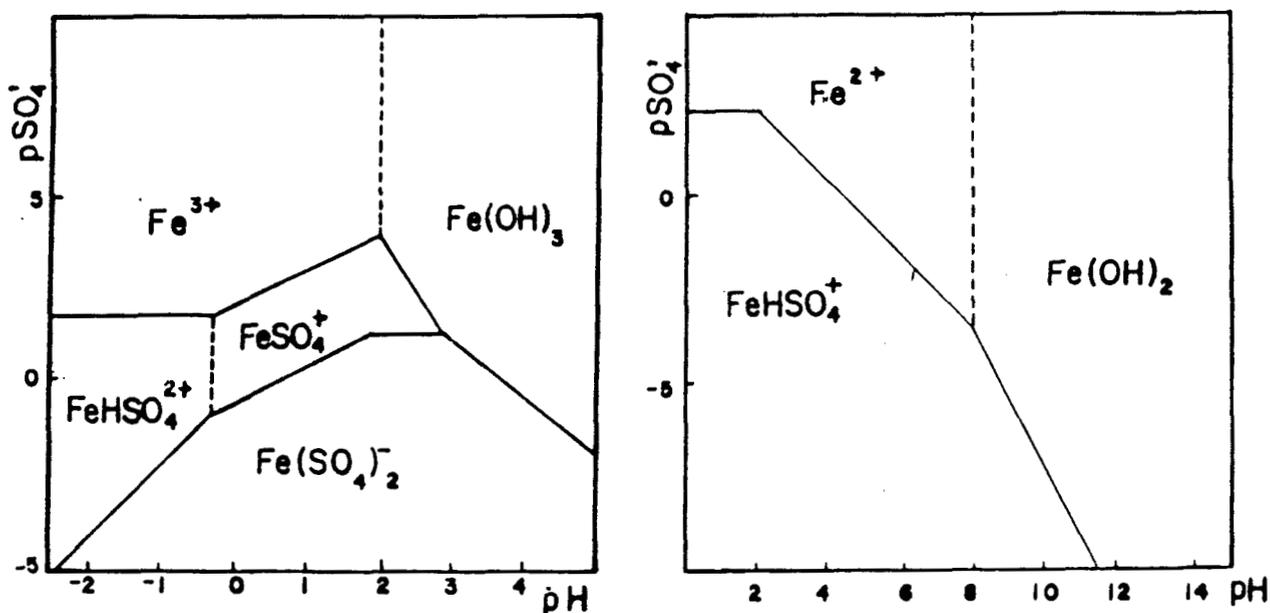


Fig. 1. Diagramas de Zonas de Predominio para (a) Fe(II) en SO_4^{2-} 1F (b) Fe(III) en SO_4^{2-} 1F ¹¹

Estos diagramas muestran las zonas donde la fracción de la especie indicada está de una manera predominante sobre las otras especies. En este estudio se ha seleccionado una concentración constante de sulfato de 1F, esto es para $pSO_4 = 0$. En el caso del diagrama para el Fe(III), tenemos que al trazar una línea recta a partir de este valor de pSO_4 se observa la manera como cambian los complejos de hierro formados al variar el pH. Para un pH muy ácido, la especie predominante es el $FeHSO_4^{2+}$, a partir de un pH de -0.26 la

especie que predomina es el FeSO_4^+ y a un pH de aproximadamente de 0.84, la especie en mayor proporción es el $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$. El caso del Fe(II) es diferente puesto que para el valor de pSO_4 seleccionado, el complejo de hierro con sulfato formado es el mismo hasta un pH de 4.14. Tomando en cuenta lo anterior, se seleccionaron tres pH de trabajo en las regiones donde cada uno de los complejos Fe(III) - SO_4 es estable; esto es pH < 0, 1 y 1.8.

Determinación del coeficiente de difusión del Fe(III)

Inicialmente se realizaron experimentos de voltamperometría utilizando como electrodo de trabajo un electrodo de disco rotatorio (RDE), con el objeto de evaluar con un método electroquímico si los complejos de Fe(III) - SO_4 que se forman, pueden ser diferenciados por sus características difusionales. Para la determinación de este coeficiente se utilizaron tres electrodos diferentes: oro, platino y carbón vítreo.

A partir de la ecuación de Levich, se calculó el coeficiente de difusión. Esta expresión relaciona la velocidad de rotación con la corriente límite de un proceso.

$$i_l = 0.620nFAD^{2/3}\omega^{1/2}v^{-1/6}C^o, \quad (1)$$

donde i_l es la corriente límite, A el área del electrodo (el área que se utilizó en los cálculos fue la geométrica), D el coeficiente de difusión, ω la velocidad de rotación, n el número de electrones transferidos, F la constante de Faraday y v la velocidad cinemática, que para soluciones acuosas diluidas se toma como igual a $0.01 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (5)

Aplicando la técnica de EDR a diferentes velocidades de rotación ($\omega = 100$,

400, 900, 1600, 2500, y 3600 rpm), se obtuvieron las curvas de reducción del Fe(III) sobre los tres electrodos de trabajo en las tres condiciones de pH seleccionados.

En la figura 2, se muestran curvas intensidad potencial (I-E) típicas obtenidas sobre oro, platino y carbón vítreo, a una misma velocidad de rotación. En esta figura, se puede observar que la reducción de Hierro(III) sobre los diferentes materiales de electrodo. La curva de reducción es similar para los tres electrodos; sólo que aparece a diferentes potenciales, indicando que la cinética electródica es diferente.

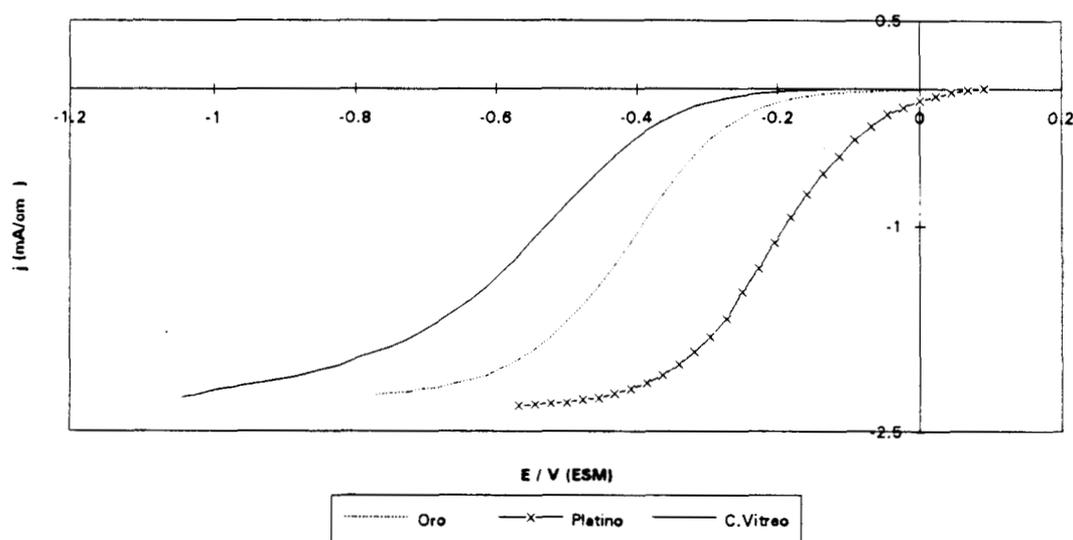


Fig. 2. Curvas $i - E$ típicas de EDR para oro, platino, y carbón vítreo en $[Fe(III)] = 4 \times 10^{-3}$ pH < 0; $v = 5$ mV/s ; $\omega = 2500$ rpm

En la figura 3 se presenta el comportamiento de la corriente límite para el proceso de reducción de Fe(III) en función de $\omega^{1/2}$. Las corrientes límites fueron medidas a partir de las curvas $i - E$ obtenidas. Se observó en todos los casos el cumplimiento de la ecuación de Levich, puesto que se obtiene un

comportamiento lineal con intersección en el origen. Las líneas son prácticamente iguales, indicando que la corriente límite no depende, en estos casos, de la cinética de transferencia de electrones.

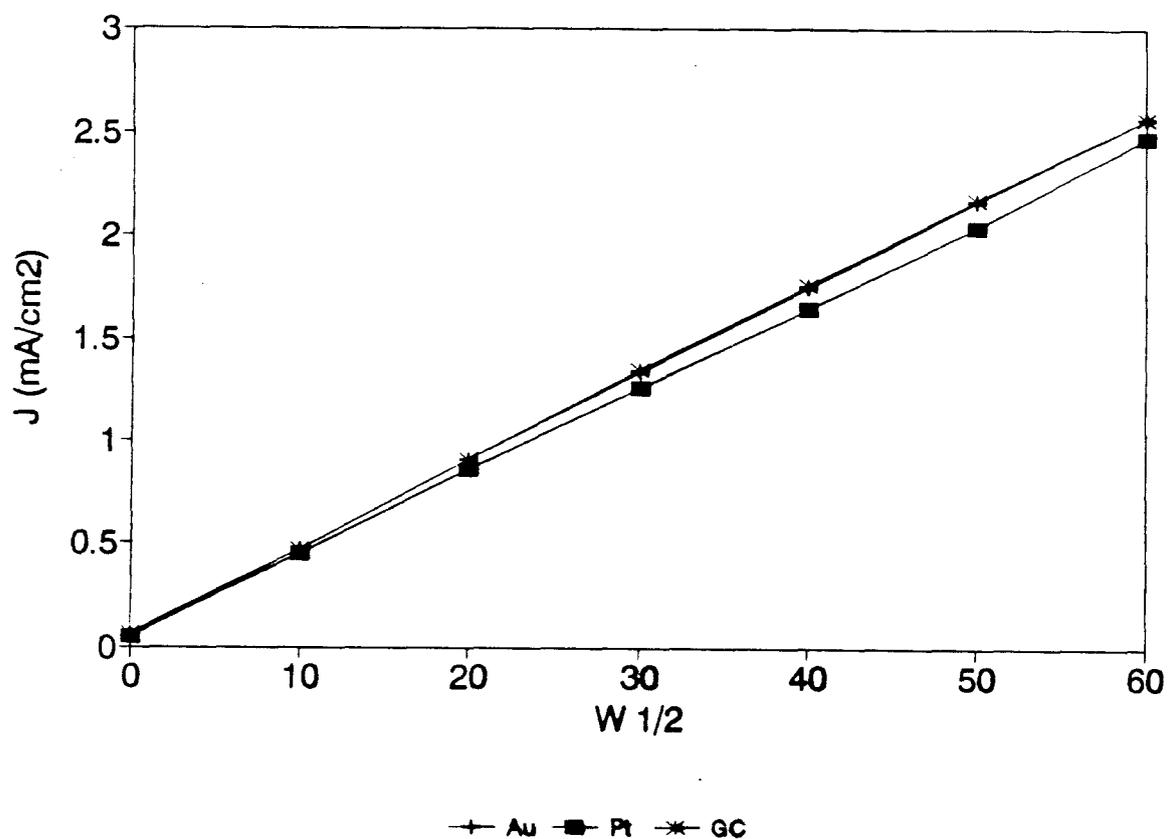


Fig. 3. Curvas de densidad de corriente límite (j_l) vs $\omega^{1/2}$ para oro, platino y carbón vítreo correspondiente a la reducción de $Fe(III)$ $4 \times 10^{-3}M$ en H_2SO_4 , $1M$ $pH < 0$.

A partir de la pendientes de curvas similares a las de la figura 3, se calcularon los coeficientes de difusión para cada electrodo y cada pH estudiado, los resultados se presentan en la tabla 3:

Tabla 3. Coeficientes de difusión para el Fe(III) en SO_4^{2-} 1F a diferentes condiciones de pH

D x 10 ⁶ cm ² /s	ORO	PLATINO	CARBÓN VÍTREO
pH < 0	0.444	0.467	0.444
pH 1.0	0.437	0.448	0.452
pH 1.8	0.338	0.376	0.393

Los coeficientes de difusión obtenidos son del mismo orden que los reportados en la literatura, (tabla 1). De su análisis se pueden notar dos tendencias: Si se comparan los resultados dentro de un mismo pH, estos tienen relativamente poca variación entre sí. Por otra parte, sus valores tienden a disminuir cuando aumenta el pH de la solución, excepto el resultado obtenido para el electrodo de carbón vítreo y solución a pH 1.

Lo anterior nos indica que a un mismo pH, la especie que llega por difusión al electrodo es la misma no importando el material de éste; sin embargo, cuando la condición de pH es distinta, el coeficiente de difusión disminuye lo que significa que la especie electroactiva difunde más lentamente al electrodo. La razón del cambio del coeficiente de difusión con el pH se puede explicar basándose en la ecuación de Stockes:

$$v = \frac{|z_i| e \epsilon}{6 \pi \eta r} \quad (2)$$

donde η es la viscosidad del medio, z_i el valor absoluto de la carga del ion, e la carga del electrón, ϵ el campo eléctrico aplicado, r el radio y v su velocidad. Si

mantenemos constante el campo eléctrico, los factores que podrían afectar la velocidad del ion son: la variación en la viscosidad del medio, lo cual es poco probable a las condiciones de dilución estudiada; o bien, que cambie el radio del ion. En este último caso la velocidad del ion debe disminuir cuando aumenta el radio del mismo. Si ahora volvemos al diagrama de zonas de predominio del hierro (III) (fig 1), se puede proponer que el radio de las especies presentes a los pHs estudiados, deben aumentar de la siguiente manera: $\text{FeHSO}_4^{2+} < \text{FeSO}_4^+ < \text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ tomando en cuenta que cada especie tiene moléculas de H_2O coordinadas a manera de completar el complejo de hierro hexacoordinado. Esto último explica la variación de los valores del D obtenidos.

Lo anterior es una evidencia electroquímica de la presencia de los diferentes complejos de Hierro en este sistema y su diferente comportamiento en solución, lo cual nos permite proponer que cuando se estudia el Fe(III) en ácido sulfúrico, se deben considerar las diferentes esferas de coordinación que este ion puede formar.

Este hecho, permite entender la variedad de valores reportados en la literatura para el coeficiente de difusión del Fe(III) en diferentes medios, ya que en ninguna se discute la influencia de la esfera de coordinación que tiene el Fe(III) en los medios considerados.

Estudio del sistema Fe(III) - SO_4 por voltamperometría triangular.

Al observar las curvas corriente - potencial de la figura 2, es notorio que hay un desplazamiento de éstas al utilizar los diferentes electrodos de trabajo, esta variación de la respuesta con el material del electrodo fue confirmada con experimentos de voltamperometría triangular en régimen no estacionario; tal

como se observa en la figura 4 donde se muestran voltamperogramas típicos del Fe(III) en ácido sulfúrico en los tres electrodos de trabajo utilizados, a una misma velocidad de barrido de potencial.

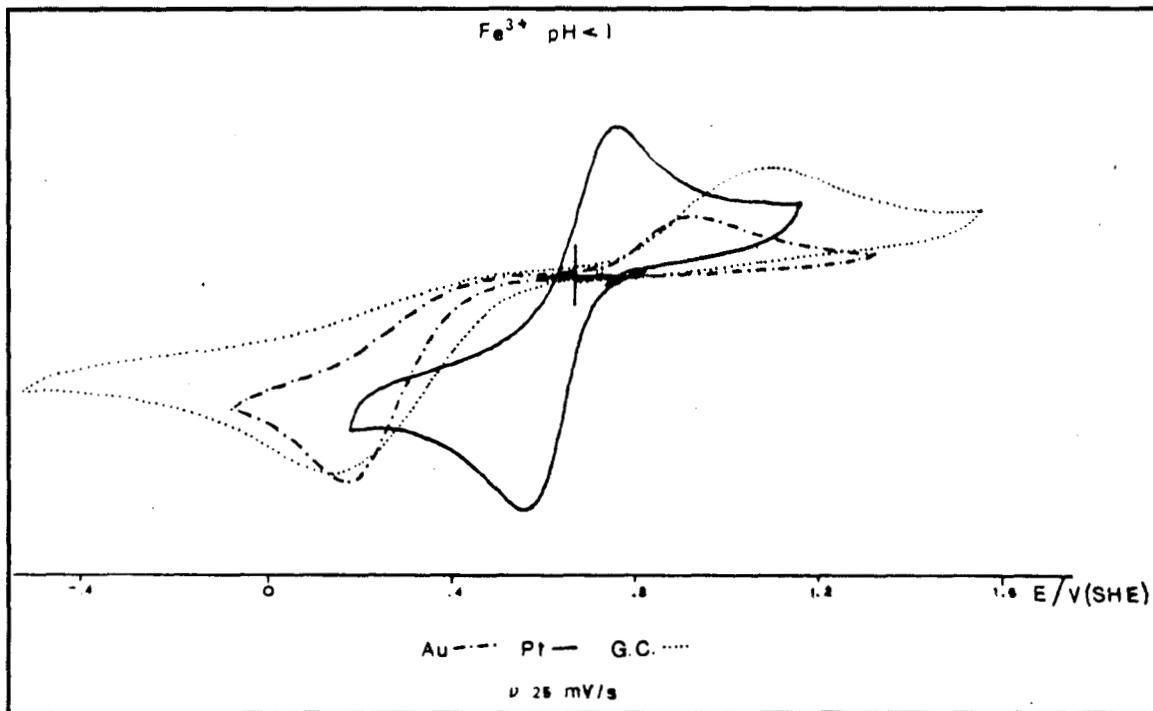


Fig. 4. Voltamperogramas típicos del primer ciclo de una solución de Fe(III) en H_2SO_4 1F sobre tres diferentes electrodos de trabajo. $v = 25$ mV/s

Al observar estos voltamperogramas, se puede apreciar de una manera cualitativa, cómo el proceso de transferencia de electrones está afectado por la naturaleza del material del electrodo. En el electrodo de platino, este proceso se puede considerar cuasi-reversible por la pequeña separación entre el pico anódico y catódico, mientras que las respuestas obtenidas sobre el electrodo de oro y carbón vítreo, muestran una mayor irreversibilidad dado que la separación entre los picos es mayor.

Para obtener mayor información acerca del comportamiento electroquímico del sistema, se realizaron estudios aplicando la técnica de voltamperometría triangular sobre cuatro electrodos diferentes, oro, platino, carbón vítreo y pasta de carbón a diferentes velocidades de barrido de potencial.

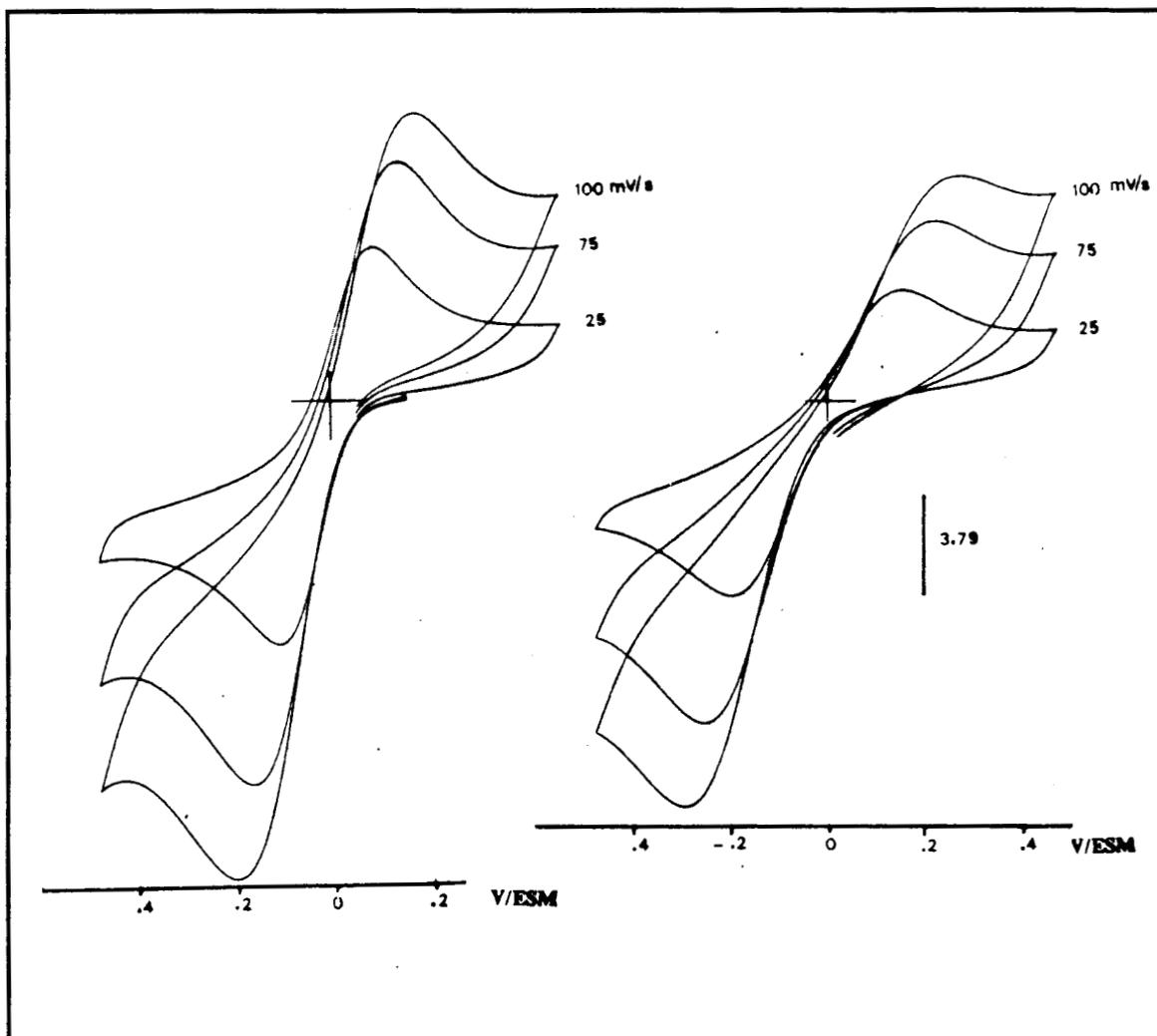


Fig. 5. Voltamperogramas típicos de una solución de Fe(III) 4×10^{-3} M en H_2SO_4 sobre el electrodo de Platino a diferentes velocidades de barrido de potencial. La figura 5a corresponde a una solución de $pH < 0$ y la figura 5 b a una solución de $pH 1.8$

En este caso, se registraron varios ciclos del programa de potencial con el fin de estabilizar la respuesta voltamperométrica, y que la relación entre las corrientes de pico sea válida, de acuerdo al criterio propuesto por Kissinger²⁴. En la figura 5 se muestran los voltamperogramas típicos del electrodo de Platino a diferentes velocidades de barrido de potencial.

A partir de estos voltamperogramas se determinaron las corrientes de pico y los potenciales de pico anódicos y catódicos; y se obtuvieron los parámetros de la diferencia de potencial ΔE_p ($\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$), el potencial promedio $(E_{pa} + E_{pc})/2$, la relación entre las corrientes de pico I_{pa}/I_{pc} y la función voltamperométrica $j_{pc}/v^{1/2}$.

En la figura 6 se muestra la variación del ΔE con la velocidad de barrido para los diferentes materiales y valores de pH estudiados. Los valores más pequeños para este parámetro son los correspondientes al oro y platino en la solución a $pH < 0$, manifestando un comportamiento aproximadamente cuasi-reversible. En los electrodos de carbón vítreo y pasta de carbón los ΔE son mayores, indicando en este caso un comportamiento que se acerca a la irreversibilidad. Se observa también que el efecto de caída óhmica en este sistema es pequeño por la poca dependencia del ΔE con la velocidad de barrido.

Es importante observar como cambia el ΔE al cambiar el pH de la solución; si comparamos la respuesta a $pH < 0$ y 1.8, observamos que en el electrodo de pasta de carbón y de oro esta diferencia ha aumentado y en el carbón vítreo disminuye levemente, mientras que, en platino el ΔE permanece casi constante. Estas diferencias pueden ser ocasionadas por la presencia de diferentes especies que predominantes en la solución.

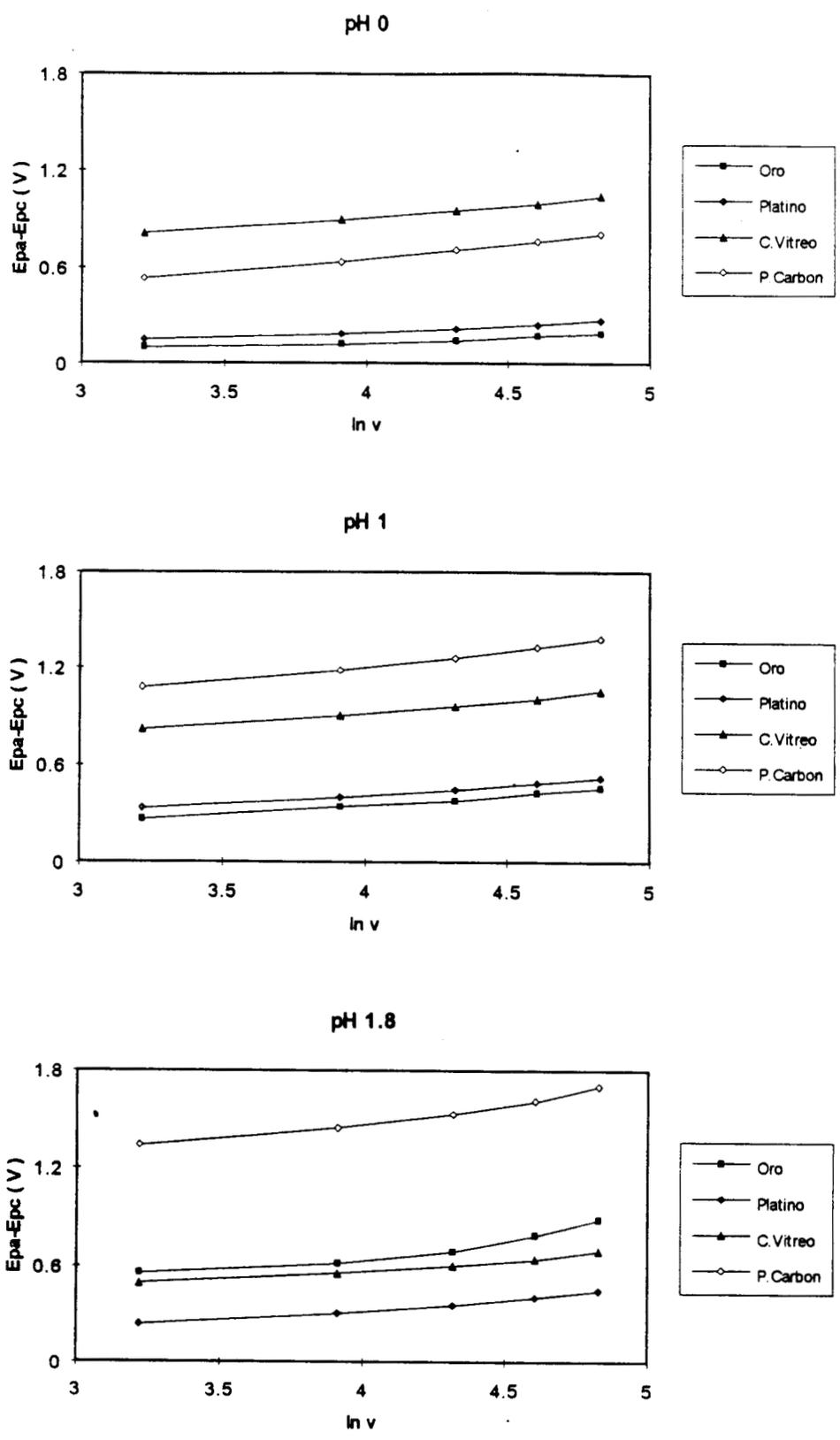


Fig. 6. Comparación de la variación del ΔE_p con el pH para los diferentes electrodos utilizados

Se evaluó también el potencial promedio, el cual en ciertos casos se puede aproximar al potencial formal del par redox

$$E^{o'} = \frac{(E_{pa} + E_{pc})}{2} \quad (3)$$

las gráficas obtenidas para la variación del potencial promedio con el pH se muestran en la figura 7.

En éstas se observa que tanto en las condiciones de $\text{pH} < 0$ como a $\text{pH} 1$, el comportamiento del potencial promedio es prácticamente independiente de $\ln v$, además sus valores son muy cercanos entre sí, exceptuando el valor del electrodo de carbón vítreo a $\text{pH} 1$. La poca variación del potencial promedio con el material del electrodo, corresponde a lo esperado para este parámetro, que siendo un valor termodinámico, debe ser independiente del material del electrodo y por lo tanto de la cinética de transferencia de electrones.

El caso de la solución a $\text{pH} 1.8$ es muy diferente, los valores del potencial promedio cambian con el material del electrodo; esto puede ser un indicador que la reacción que se está llevando a cabo no es sencilla sino que presenta algún proceso acoplado, y en este caso la relación del potencial promedio con el $E^{o'}$, ya no es válida.

La explicación a esta disminución en el potencial formal aparente se encuentra en el diagrama tipo Pourbaix mostrado en la figura 8, en donde se muestra que, en la región de pH estudiado, existe realmente una disminución en el potencial formal de las especies redox involucradas, aunque no podamos explicar, por ahora, por qué este fenómeno es más notorio cuando se utiliza el electrodo de oro y el electrodo de Pasta de Carbón como electrodos de trabajo.

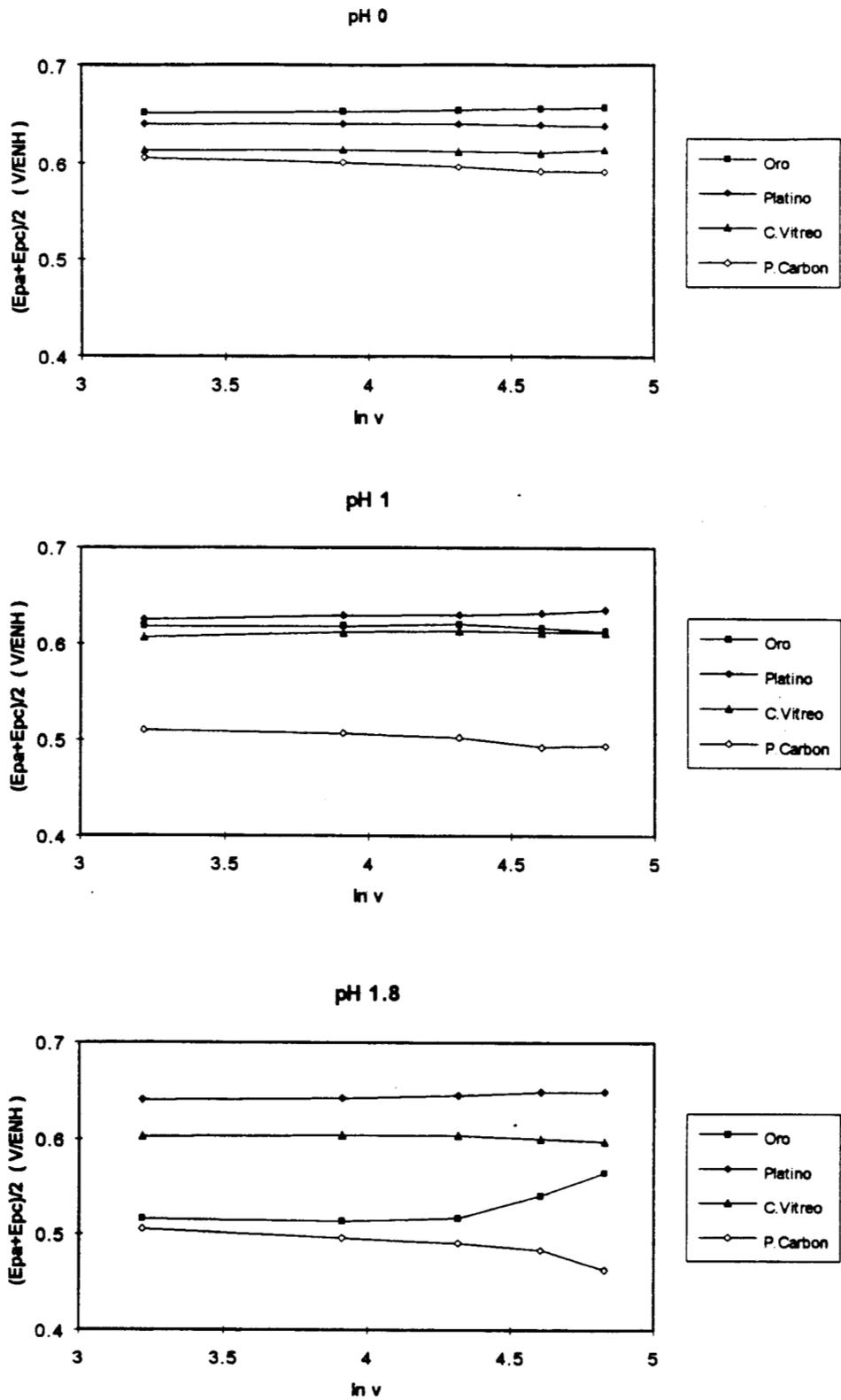


Fig. 7. Comparación del comportamiento del valor del potencial promedio con el pH en los diferente electrodo utilizados.

Tabla 4. Valor promedio del factor $(E_{pa}+E_{pc})/2$ para cada pH y electrodo utilizado

V / ENH	ORO	PLATINO	CARBÓN VÍTREO	PASTA DE CARBÓN
pH < 0	0.655	0.640	0.613	0.597
pH 1	0.617	0.630	0.611	0.501
pH 1.8	0.530	0.645	0.601	0.487

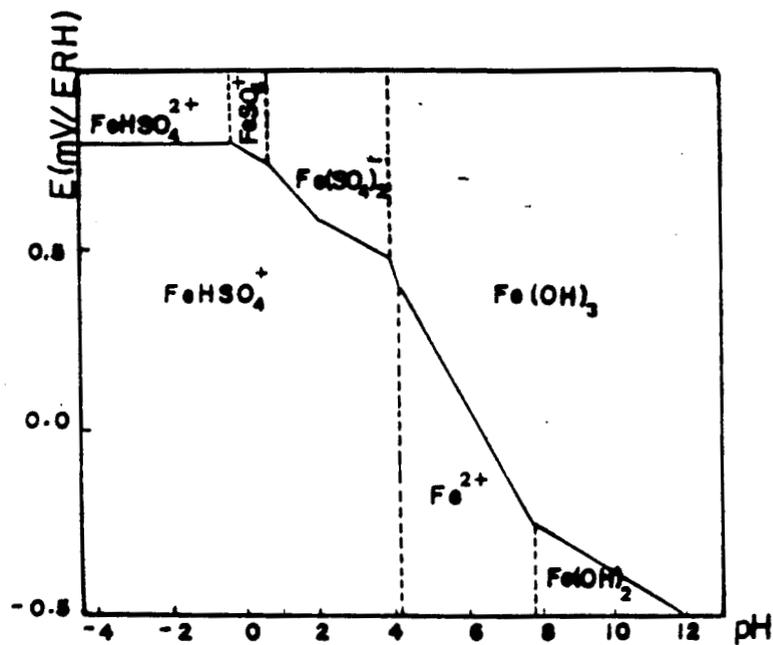


Fig. 8. Diagrama tipo Pourbaix para Fe(III) - Fe(II) - H₂SO₄ - H₂O

El comportamiento de la relación entre las corrientes de pico anódica y catódica (I_{pa}/I_{pc}) como una función de la velocidad de barrido, permite determinar si el proceso de transferencia de electrones ocurre sin ningún otro

proceso cinético acoplado. Si el sistema es reversible sin complicaciones cinéticas, los valores de I_{pa} y de I_{pc} deben ser similares, por lo tanto $I_{pa}/I_{pc} \cong 1$.

A partir de los datos de las corrientes de pico anódica y catódica, se calculó el cociente I_{pa}/I_{pc} y se obtuvo su comportamiento en función de la velocidad de barrido de potencial. En la figura 9, se muestran las gráficas del comportamiento observado. Para los sistemas a $pH < 0$, tanto para el electrodo de oro como para el de platino, el cociente de las corrientes es aproximadamente 1 lo que nos indica una reacción rápida. Sin embargo, para el electrodo de carbón vítreo esta relación aumenta con la velocidad de barrido de potencial, lo cual es un comportamiento típico de una transferencia de electrones seguida de una reacción química irreversible. En esta reacción, a bajas velocidades de barrido, el producto de la reducción no es recuperable fácilmente, porque tiene tiempo para difundirse ampliamente en la solución o reaccionar; en cambio, cuando el experimento se realiza a altas velocidades, el producto se encuentra aún cerca de la superficie del electrodo o no ha tenido oportunidad de reaccionar con otras especies de la solución. En el electrodo de pasta de carbón la relación de I_{pa}/I_{pc} es mayor que la unidad, este comportamiento normalmente es atribuido a una reacción catalizada o a procesos con adsorción de productos²⁵.

En los otros valores de pH , se observa un comportamiento confuso. En la solución a $pH 1$ la variación de la relación I_{pa}/I_{pc} puede deberse a que a este pH existe una proporción similar de los complejos involucrados ($FeSO_4^+$ y $Fe(SO_4)_2^-$). Ahora, en la solución a $pH 1.8$ la variación con respecto a velocidad de barrido es posible atribuirla a procesos acoplados que afectan la cinética de la oxido-reducción del $Fe(III)$, además es notorio que estos procesos dependen del material del electrodo utilizado.

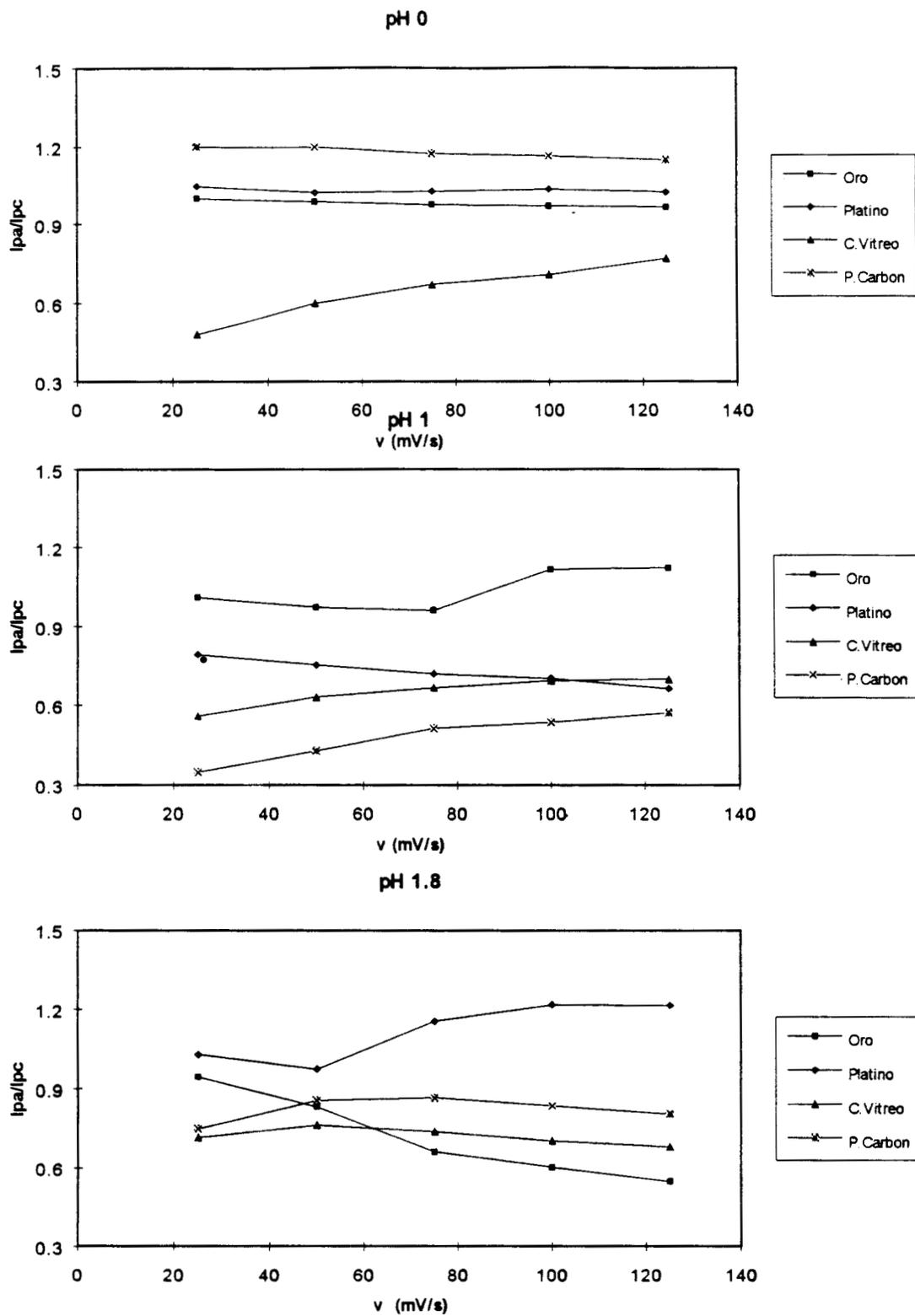


Fig. 9. Graficas que muestran la variación de la relación I_{pa}/I_{pc} con el pH de la solución

Para determinar si existen otros procesos acoplados a la transferencia de electrones en los sistemas estudiados, se analizó la relación que existe entre la corriente de pico y la velocidad de barrido, la cual está definida por la ecuación de Randles-Sevcik :

$$j_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} D^{1/2} C^o v^{1/2} \quad (4)$$

la función voltamperométrica $j_p/v^{1/2}$ debe ser una constante, para un sistema en donde el proceso de transferencia de electrones ocurre sin complicaciones cinéticas.

En la figura 10, se observan los resultados obtenidos al graficar $j_p v^{-1/2}$ vs $\log v$. En estas podemos observar que excepto para el electrodo de pasta de carbón a $\text{pH} < 0$, las curvas a $\text{pH} < 0$ y 1 tienden a disminuir desde un valor de 0.04 a uno de 0.02. Las correspondientes a $\text{pH} 1.8$ tienden al valor de $j_p v^{-1/2} = 0.02$, que es la mitad del valor de este parámetro obtenido a $\text{pH} < 0$ y a velocidades de barrido bajas.

Estos resultados indican que existe una complicación en la transferencia de electrones en todos los pH s analizados, a pesar de los discutido hasta esta parte, sobre todo lo referente a $\text{pH} < 0$. Sin embargo es necesario considerar que el tiempo ventana de la técnica voltamperométrica es diferente dependiendo del tipo de parámetro que se analiza. En este caso, a velocidades bajas y $\text{pH} < 0$, se obtiene una eficiencia de la corriente faradaica mayor (valor 0.04) la cual al aumentar el flujo de especies electroactivas (velocidades de barrido mayores), disminuye (valor 0.02) poniendo en evidencia la complicación cinética. Esta complicación es evidente en todo el intervalo de barrido de potencial a $\text{pH} 1.8$, donde el valor de la función voltamperométrica es 0.02 para todos los casos.

Parecería indicar que existe el mismo paso determinante en la transferencia

de electrones en las soluciones a pH < 0, pH 1 y 1.8; sin embargo, este paso determinante se pone en evidencia de mejor manera cuando el Fe(III) en solución está en forma de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$.

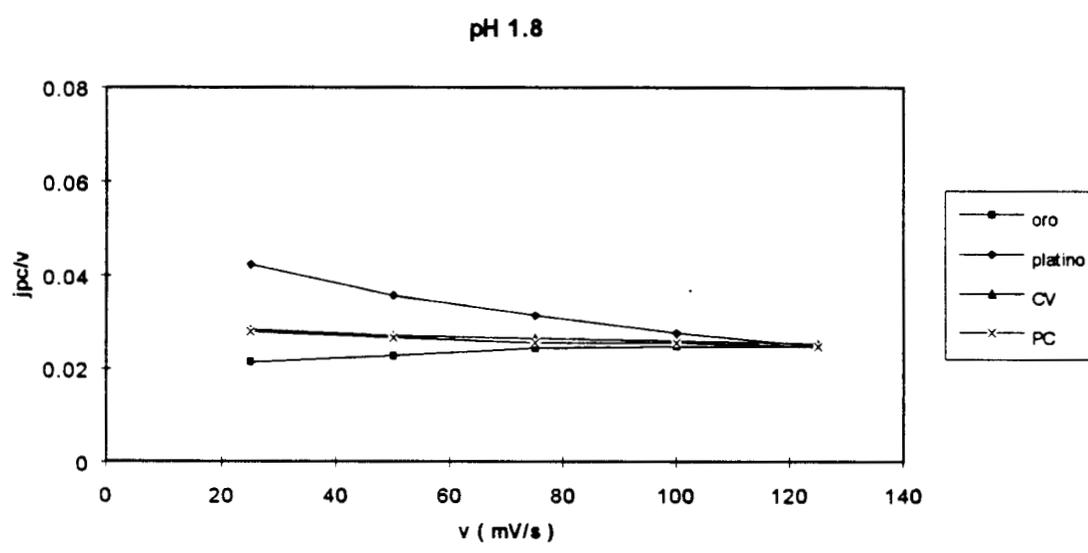
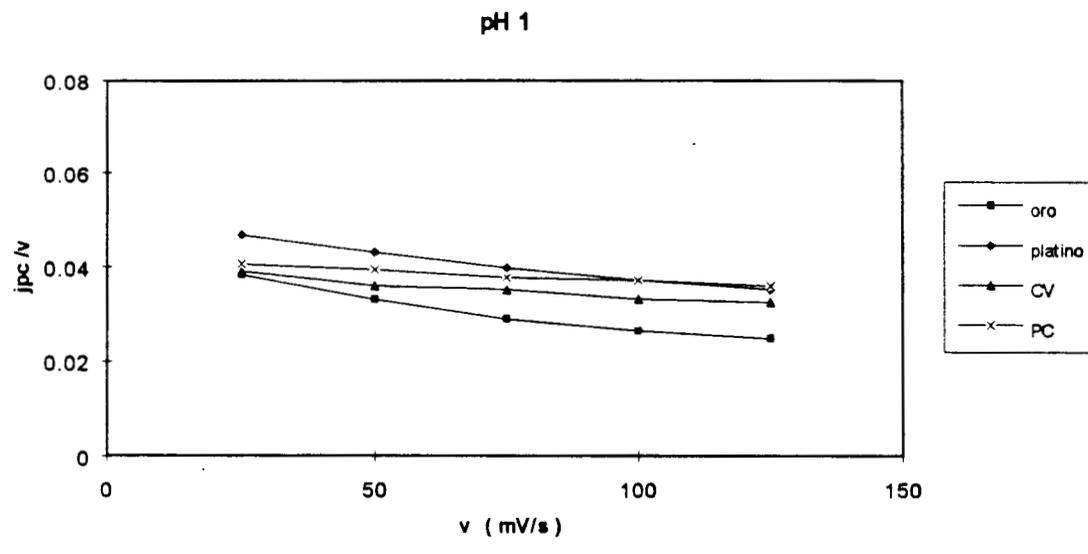
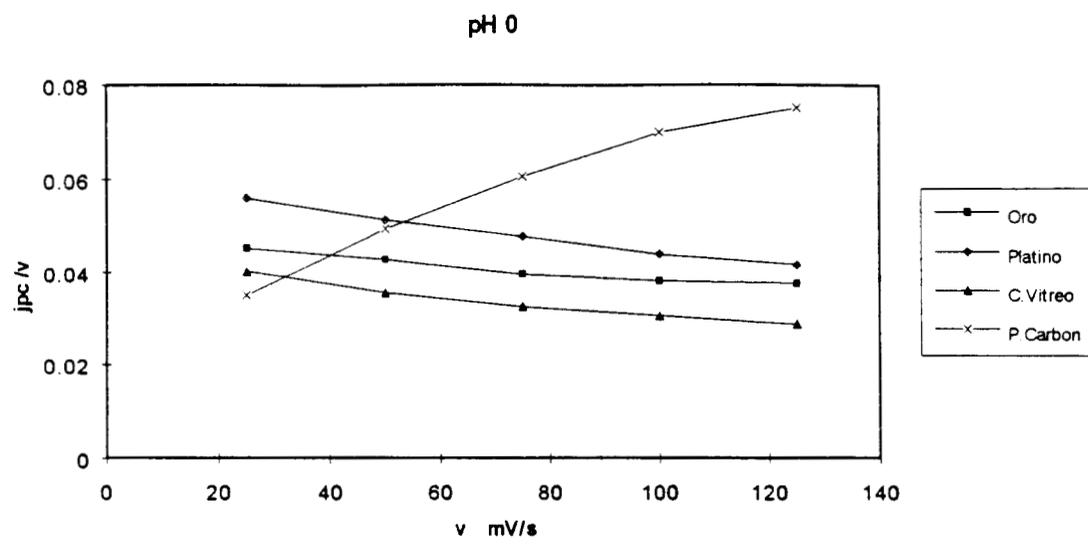


Fig.10. Gráficas que muestran la variación del factor $j_{pc}/v^{1/2}$ vs el barrido de potencial

EVALUACIÓN DE LAS CORRIENTES DE INTERCAMBIO

En este caso, se utilizó una solución que contenía tanto Fe(II) como Fe(III). Se trazaron las curvas I-E correspondientes tanto para la oxidación como para la reducción, utilizando la técnica de electrodo de disco rotatorio. Los electrodos fueron de oro, platino y carbón vítreo. En estos experimentos, se obtuvieron respuestas como las que se reportan en la figura 11. En esta figura, se observa una respuesta típica para el proceso oxidación - reducción del hierro en ácido sulfúrico sobre tres materiales de electrodo. Se observa que existe un desplazamiento de las curvas a mayores sobrepotenciales cuando se cambia el material del electrodo.

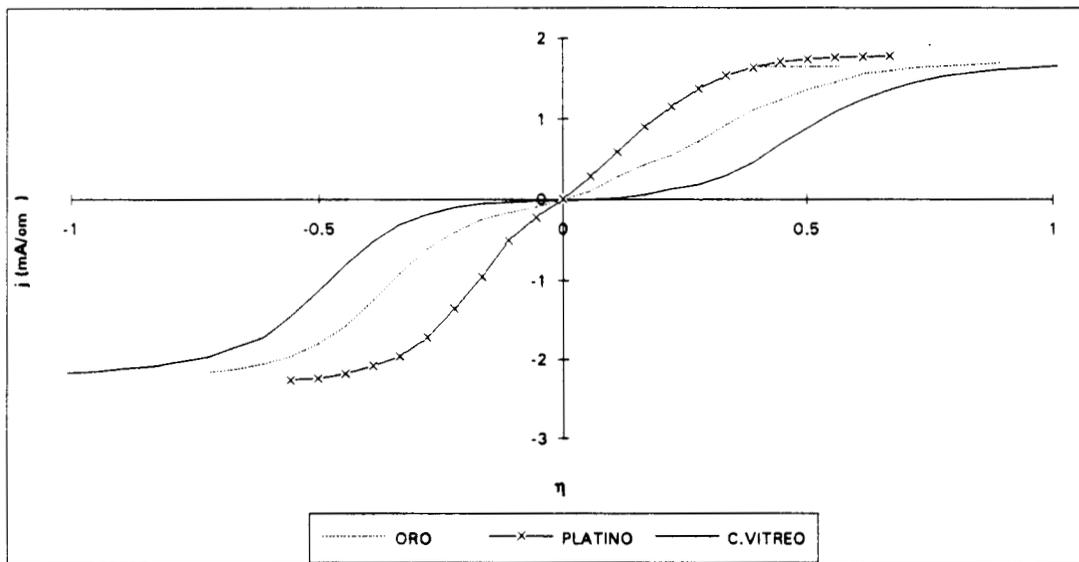


Fig. 11. Curvas de densidad de corriente-sobrepotencial para el sistema Fe(III)/Fe(II) en H₂SO₄ 1F; pH < 0. $\omega = 2500$ rpm; $v = 5$ mV/s. ($\eta = E - E_{eq}$)

A partir de los datos de densidad de corriente, se calcularon los parámetros cinéticos: el factor de simetría, (α) y la corriente de intercambio (i_0) utilizando la

ecuación de Tafel modificada por Allen y Hickling²⁶ (ecuación 4), que permite usar valores muy pequeños de sobrepotencial η . Esta ecuación se aplica cuando los sistemas no son totalmente lentos,

$$\log \frac{i}{1 - e^{\eta f \eta}} = \log i_0 - \frac{\alpha n F \eta}{2.3 RT} \quad (5)$$

Para evaluar las corrientes de intercambio, se debe trazar una recta en la región de la curva donde el proceso no está totalmente limitado por la difusión de las especies electroactivas, así mismo, se deben eliminar en lo posible los efectos de caída óhmica al pie de la curva I-E. Para cumplir con estos criterios, se tomaron puntos únicamente de la región cercana al pie de la curva donde se cumple la ecuación (5), obteniéndose un comportamiento lineal (figura 12).

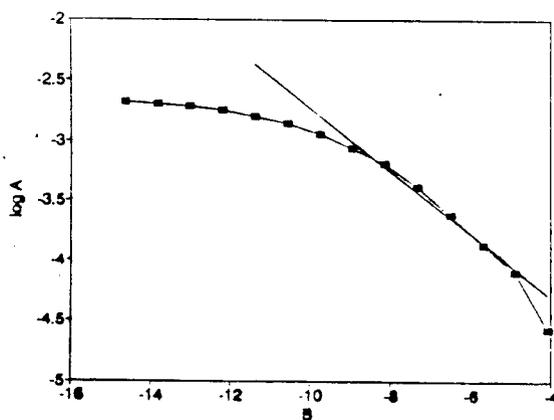


Fig. 12. Curva I - η obtenida por EDR para un electrodo de platino a pH 1.

En la tabla 5 se reportan los valores obtenidos para la densidad de corriente de intercambio (j_0).

Tabla 5. Valores de la densidad corriente estándar de intercambio para el sistema Fe(II)/Fe(III) en presencia de 1 M de sulfatos.

$j_o \times 10^5 \text{ A/cm}^2$	PLATINO	ORO	CARBÓN VÍTREO
pH < 0	10	0.6	0.45
pH 1.0	2.6	0.26	0.29
pH 1.8	3.1	0.54	0.11

Al comparar los resultados obtenidos para pH 0 y 1.8, es notorio que los valores de j_o , presentan una marcada disminución al cambiar el electrodo de trabajo, a un mismo valor de pH. Esto confirma lo que se ha visto en los anteriores resultados, que la transferencia de electrones depende del material del electrodo. Esto es sólo posible, si la reacción sigue un mecanismo de transferencia de electrones de esfera interna (anexo 2). Los resultados para la solución de pH 1 no tienen una tendencia tan marcada, esto puede deberse a que a ese pH no existe una predominio claro de alguno de los complejos presentes, como lo mencionamos arriba.

Por otra parte, al comparar los valores obtenidos para un mismo electrodo y diferente pH, (omitiendo el comportamiento de la solución a pH 1, por la razón citada), también se observa un decremento en su valor, este comportamiento confirma el hecho que la diferente predominancia de los complejos de Fe(III) afecta el comportamiento electroquímico de esta especie en solución.

Después de analizar el comportamiento cinético de los sistemas trabajados, a continuación se reportan en la tabla 6, los valores obtenidos para el factor de simetría α . En esta tabla se observa que estos valores son prácticamente constantes para cada uno de los electrodos independientemente del pH de la solución (excepto el valor obtenido para el oro a pH 1.8).

Tabla 6. Valores de α para el sistema Fe(II)/Fe(III) en presencia de sulfatos

α	PLATINO	ORO	CARBÓN VÍTREO
pH < 0	0.34	0.27	0.26
pH 1.0	0.35	0.26	0.23
pH 1.8	0.36	0.31	0.24

El factor de simetría α , es una medida de la fracción del potencial aplicado al electrodo, que se utiliza para aumentar la energía de los electrones, hasta el complejo activado y que se transfieran a la especie oxidada para obtener el producto reducido. Como consecuencia, un sistema con un α grande necesita pequeños sobrepotenciales para que la reacción se realice, y un sistema con un α pequeño, necesitará sobrepotenciales mayores para que la reacción se lleve a cabo.

Estos resultados concuerdan perfectamente con lo que se ha observado experimentalmente en los electrodos utilizados pues en el electrodo de platino se necesita aplicar sobrepotenciales menores, que en el caso del electrodo de oro o de carbón vítreo para que la reacción se lleve a cabo, y confirma definitivamente que las características de la reacción electroquímica del sistema Fe(II)/Fe(III) en solución de H₂SO₄ dependen de la naturaleza de electrodo que se utilice.

Es interesante notar, comparando los valores de j_0 y de α , cómo el j_0 presentan una fuerte dependencia, en este caso con el pH de la solución; en cambio los valores de α , que es un parámetro termodinámico, dependen

unicamente del electrodo utilizado. El hecho que el valor de α no cambie con el pH, se debe probablemente a que el complejo activado en todos los casos es el mismo.

BIBLIOGRAFIA

- 1 H. G. Bochmann y W. Vielstich. *Electrochim. Acta*, **33** (1988) 805
- 2 N. C. Hung y Z. Nagy. *J. Electrochem. Soc.* **134** (1987) 2215
- 3 B. Morrison, K. Striebel, P. N. Ross Jr y P. C. Andriacos. *J. Electroanal. Chem.* **215** (1986) 151
- 4 D. H. Angell y T. Dickson. *J. Electroanal. Chem.* **35** (1972) 55
- 5 R. N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker, New York, 1969
- 6 M. D. Benari y G. T. Hefter. *Electrochim. Acta.* **36** (1991) 471
- 7 Michael Spiro y Andrew M. Creeth. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86** (1990) 3573
- 8 D. Jahn y W. Vielstich. *J. Electrochem. Soc.* **109** (1962) 849
- 9 R. Mills y V. M. M. Lobo, *Self Diffusion in Electrolyte Solutions* Elsevier, Amsterdam, 1989
- 10 R. A. Whiteker y N. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 3081
- 11 L. Galicia, *Tesis*, Universidad Autónoma Metropolitana 1989
- 12 R. L. S. Wilix, *Trans. Faraday Soc.* **59** (1963) 1315
- 13 Z. Samec y J. Weber, *J. Electroanal. Chem.* **77** (1977) 163
- 14 J. Beukenkamp y K. D. Herrington, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 3022
- 15 H. G. Bochmann y W. Vielstich, *Electrochimica Acta.* **33** (1988) 805
- 16 H. Huck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **91** (1987) 648
- 17 F. C. Anson, *Anal. Chem.* **33** (1961) 939
- 18 Z. Galus y R. n. Adams *J. Phys. Chem.* **67** (1963) 866
- 19 F. C. Anson, *Anal. Chem.* **33** (1961) 939

-
- 20 J. Weber, Z. Samec y V. Marecek *J. Electroanal. Chem.* **89** (1978) 271
- 21 Z. Nagy, L. A. Curtiss, N. C. Hung, D. J. Zurawsk y R. M. Yonco,
J. Electroanal. Chem. **325** (1992)
- 22 Z. Nagy, L. A. Curtiss, N. C. Hung, D. J. Zurawsk y R. M. Yonco,
J. Electroanal. Chem. **325** (1992)
- 23 H. G. Bochmann y W. Vielstich, *Electrochimica Acta.* **33** (1988) 805
- 24 P. T. Kissinger y W. R. Heineman *Laboratory Techniques in
Electroanalytical Chemistry* Marcel Dekker, New York , 1984
- 25 A. Weissberger y B. W. Rossiter, *Physical Methods of Chemistry*, Vol. 1,
Part IIA. Wiley, 1971, U.S.A.
- 26 A.J. Bard y L.R. Faulkner, *Electrochimie. Principes, méthodes et applications.*
1ed. 1980. Masson. París pp 118

CAPITULO II

PREPARACIÓN DE POLÍMEROS CONDUCTORES POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

ANTECEDENTES

Desde hace varios años, los polímeros conductores han encontrado gran aplicación en muchas áreas^{1,2}, por ejemplo, en dispositivos microelectrónicos análogos a diodos y transistores³, dispositivos electrocrómicos y biomédicos, pilas recargables⁴, y recubrimientos anti corrosión. Algunas de estas aplicaciones como baterías primarias, dispositivos biomédicos y capacitores electrolíticos protectores contra fluctuaciones de corriente, están actualmente en comercialización⁵.

Entre los principales polímeros conductores que se han sintetizado, están la polianilina, el polipirrol y el politiofeno⁶. Las conductividades de estos polímeros están reportadas en la tabla 1. Es importante notar las altas conductividades, similares a las de un metal, que se han logrado obtener con estos polímeros (la conductividad del cobre es de 1.1×10^7 S/m).

Tabla 1. Ejemplos de polímeros conductores

MATERIAL	CONDUCTIVIDAD MÁXIMA S/m	ESTRUCTURA
Poliacetileno	1.5×10^7	enlaces simples y dobles alternados.
Polipirrol	2.0×10^5	anillos pirrólicos unidos por enlaces sencillos y dobles alternos.
Politiofeno	1.0×10^4	anillos de tiofeno unidos por enlaces sencillos y dobles alternos.
Polianilina	1×10^3	anillos bencénicos unidos por nitrógeno

De estos polímeros se han realizado numerosos estudios en su forma pura; pero recientemente, los estudios han incluido sobre todo, su modificación con el objeto de mejorar sus características o implementar otras nuevas. Una de las

aplicaciones que mayor interés ha despertado es la catálisis de reacciones^{7,8}, ya que, gracias a su morfología y estabilidad^{9,10}, estos polímeros han demostrado ser idóneos para inmovilizar catalizadores en su seno.

Los polímeros conductores se preparan a partir de monómero adecuados, como son la anilina, el pirrol y sus derivados. Para la obtención de estos polímeros se puede recurrir a la síntesis química; sin embargo, los métodos electroquímicos ofrecen la ventaja de conducir a un producto más puro y además se puede tener un mejor control sobre las variables que afectan su crecimiento.

De los métodos electroquímicos, se han obtenido mejores resultados con los potenciostáticos y con la voltamperometría cíclica (VC). Aunque los resultados con ambos métodos son similares, se prefiere la VC porque conduce a un producto más homogéneo^{11,12}.

Por la importancia que tienen los polímeros conductores, especialmente sus posibilidades de ser soportes de catalizadores, es necesario conocer las condiciones necesarias para su crecimiento y la manera de evaluarlo. En este capítulo se presentan los estudios que se realizaron para establecer las mejores condiciones de crecimiento de la polianilina.

ELECTROSÍNTESIS DE PANi POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA EN MEDIO ÁCIDO.

Mecanismos de Reacción

Cuando el PANi se sintetiza por voltamperometría cíclica, el primer paso de la polimerización (según la mayoría de autores) es la formación del radical catión provocado por un pulso de oxidación inicial.

En medio ácido, este radical catiónico, puede acoplarse de dos maneras diferentes:

a) Cabeza-cola, que tiene una morfología más uniforme y es la que mayoritariamente se produce en medio ácido. En este caso el acoplamiento es en posición "para",



b) Cola-cola para la formación del dímero de benzidina con morfología amorfa y que conduce a la generación de bencidinas solubles.



c) También es posible el acoplamiento en posición "orto", que conduce a la formación de otros productos^{13,14}.

Se sabe que la morfología del PANi puede ser controlada por efectos cinéticos; a altas velocidades de barrido de potencial, domina el acoplamiento más rápido "para" (mostrado en a) y a bajas velocidades, tienen lugar en alto grado, reacciones secundarias como la mostrada en (b) y reacciones de degradación¹⁵. Por el gran número de reacciones alternas, la estructura del PANi tiene muchas variantes dependiendo de la historia de preparación del polímero¹⁶

Mohliner¹⁷ ha propuesto un mecanismo ECE (Electroquímico - Químico - Electroquímico) de reacción para el acoplamiento cabeza-cola de la manera que se muestra en la figura 1. Según este mecanismo, el proceso de polimerización cabeza-cola se realiza a través de la formación del dímero, tetramero y octámero, lo que da como resultado la estructura de emeraldina.

El peso molecular del PANi se ha calculado que es alrededor de 80 000¹⁸.

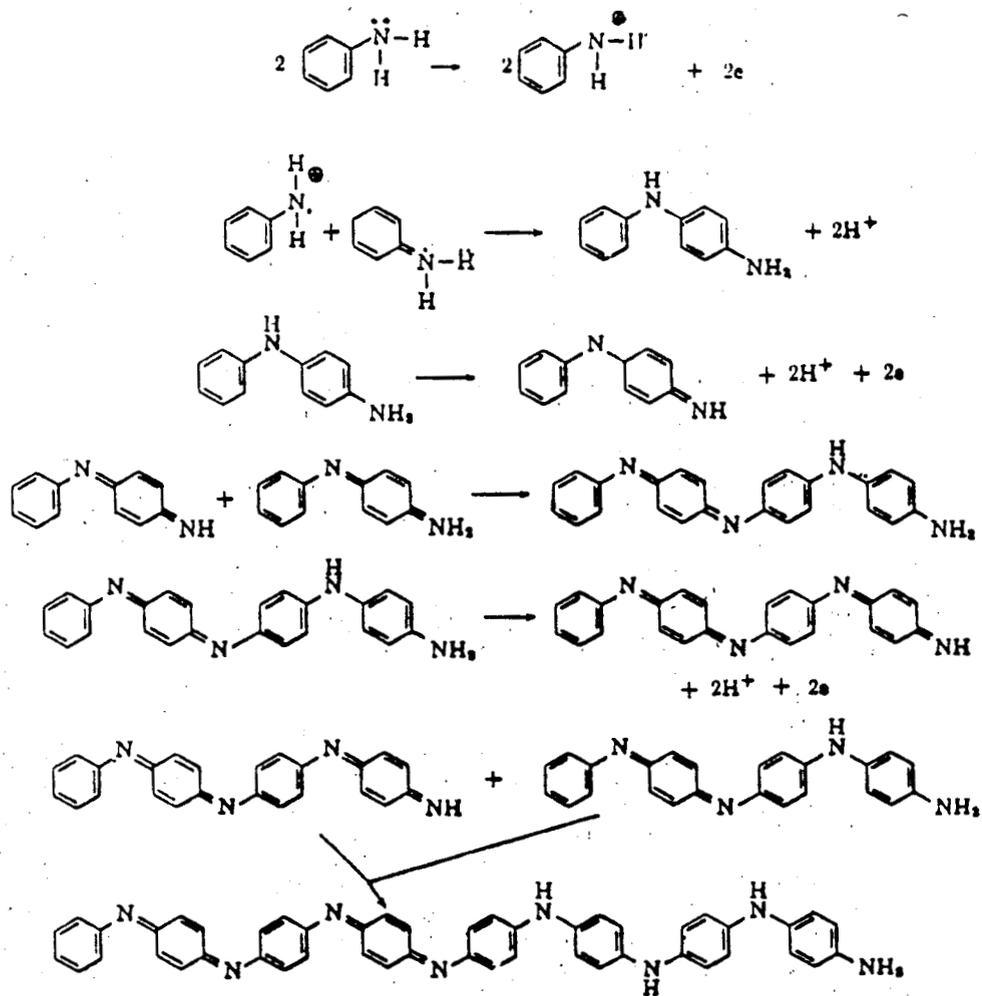


Fig. 1 Mecanismo ECE para la polimerización de la anilina propuesto por Mohilner¹⁷.

Síntesis Electroquímica de la Polianilina

La síntesis electroquímica del PANi se efectúa por oxidación anódica de la anilina sobre diversos electrodos como platino, hierro cobre, zinc cromo-oro, oro, plomo, paladio y diferentes tipos de carbón y semiconductores¹, los más utilizados son los de platino y oro, este último se prefiere muchas veces por su alto sobre potencial de hidrógeno¹⁹.

En la preparación de un polímero por métodos electroquímicos, un aspecto muy importante es el intervalo de potencial que se utiliza, En el caso de la PANi, debe ser del orden de -0.4 a 0.8 ó 1.0 V vs. ENH²⁰, puesto que a potenciales de oxidación más elevados, el PANi comienza a degradarse al oxidarse irreversiblemente²¹.

En el caso del PANi, cuando este polímero se prepara en medio acuoso, el pH es otro aspecto importante. El producto electroactivo se obtiene únicamente en solución ácida. El pH al cual se prepara normalmente el PANi oscila entre 0 y 1. Para lograr estos pHs generalmente se utiliza HCl o H₂SO₄.

La selección adecuada del ácido es importante, porque el tipo de anión afecta la morfología del polímero; Zotti *et al*²², han clasificado algunos ácidos por el tipo de morfología que producen: el CF₃COOH, HBF₄ y HClO₄, clasificados tipo 1, producen un depósito liso y los del tipo 2: HCl, HNO₃ y H₂SO₄ producen una superficie rugosa.

Para estudios electrocatalíticos se prefiere utilizar como electrodos a polímeros que presentan una superficie rugosa (tipo 2), como por ejemplo PANi obtenido en H₂SO₄.

A partir de estos antecedentes se realizó la electrosíntesis del PANi en ácido sulfúrico, estudiando su crecimiento respecto a velocidades velocidad de barrido de potencial y pH diferentes.

RESULTADOS

Influencia del pH del medio en el crecimiento del PANi

Cuando se prepara PANi electroquímicamente, en medio acuoso, el pH es un factor muy importante puesto que este parámetro afecta o determina la propiedad conductora del film. En este capítulo, se estudió el crecimiento del PANi en soluciones a diferente pH. El intervalo de potencial seleccionado fue de -0.550 a 0.600 V / ESM. El estudio se realizó a temperatura ambiente.

En la figura 2 se muestra un voltamperograma cíclico típico de la polimerización de anilina en ácido sulfúrico.

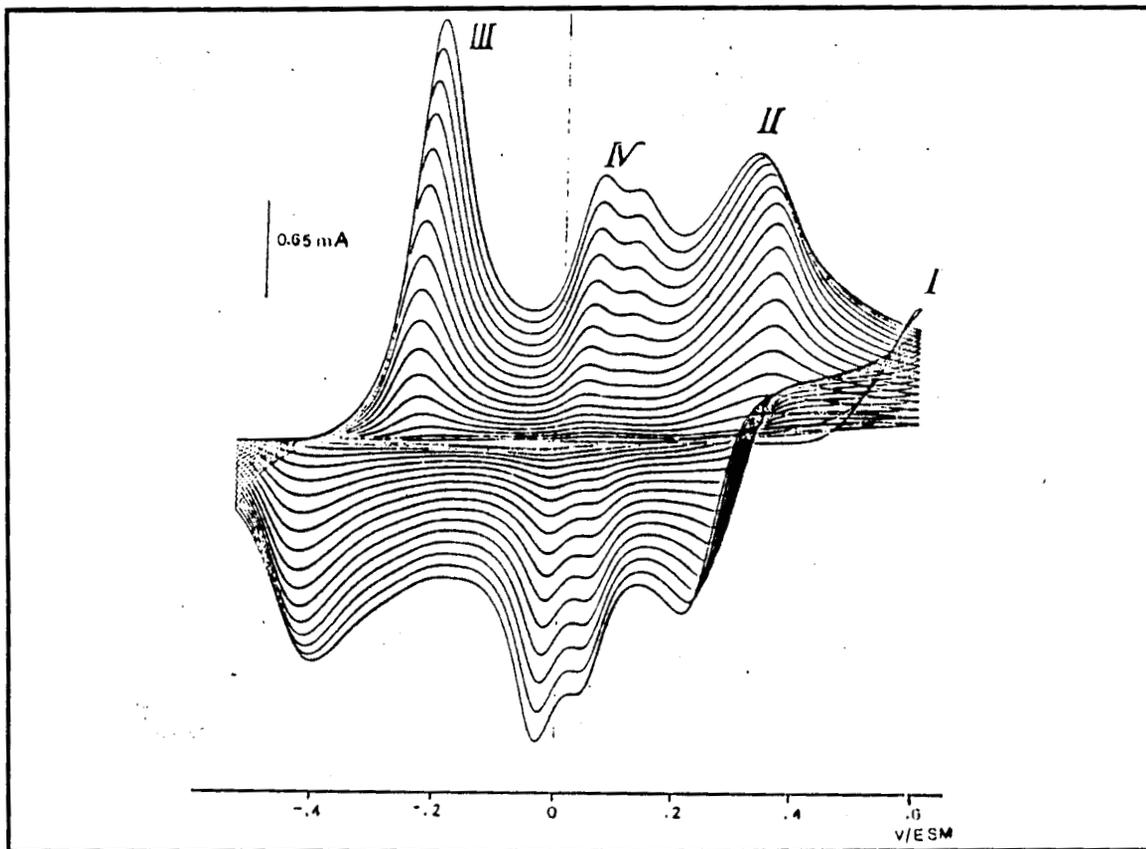


Fig. 2 Voltamperograma cíclico típico del crecimiento del PANi.

[Anilina] 0.1M; [SO₄²⁻] 1M; pH 0, v 100 mV/s.

Este voltamperograma nos muestra el sistema de oxidación - reducción para este polímero donde se pueden observar varios procesos redox. Se nota además que el voltamperograma no se estabiliza sino que crece con cada ciclo de barrido de potencial; esta es una característica típica en voltamperogramas para crecimiento electroquímico de una película formada por un polímero conductor.

Esta característica permite que el crecimiento de un polímero pueda seguirse a través del aumento en la carga transferida en cada ciclo, tanto de oxidación como de reducción, con respecto al número de ciclo.

Como se ha mencionado arriba, el mecanismo de polimerización de la anilina es complicado y puede variar dependiendo las condiciones de preparación e incluso según el número de ciclo del potencial aplicado durante la obtención del polímero, como se ha demostrado en estudios realizados utilizando la técnica de barrido rápido de potencial²³. En este trabajo, se realiza una descripción del comportamiento observado en el voltamperograma; y se hace una asignación de los picos registrados de la siguiente manera²⁴.

En el primer ciclo de la voltamperometría aparece un proceso de oxidación (I) que desaparece a partir del segundo ciclo, este proceso corresponde a la primera oxidación de la anilina a catión radical como se ha mencionado antes. El sistema (II) que aparece alrededor de 0.345 V se debe a la oxidación de los cationes radicales (polarones) a dicaciones dirradicales (bipolarones) y el proceso situado alrededor de -0.242 V (III), es asignado a la oxidación del polímero cabeza - cola de Polianilina (leucoemeraldina totalmente reducida), a cationes radicales (polarones) o polianilina correspondiente (emeraldina en su forma 50% oxidada), proceso reversible a juzgar por la cercanía de los dos picos del sistema redox^{25,26}.

Los picos situados en medio de los dos principales (0.26 - 0.36 V) (IV) se han asignado a varios procesos; a la oxidorreducción de la benzoquinona²⁷; a la presencia del catión nitrenio ($C_6H_5NH^+$)²⁸ y al entre cruzamiento de cadenas poliméricas²⁹.

Este proceso se esquematiza en la siguiente figura 3.

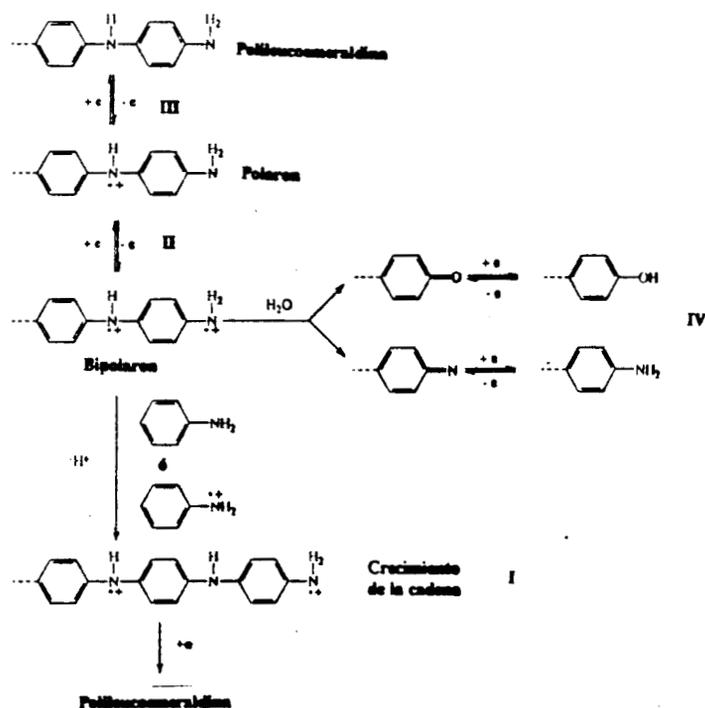


Fig. 3 Rutas de reacción para el crecimiento del PANi propuestas por C.Q.Cui et.al²⁶.

Cuando cambia el pH de la solución utilizada para la electropolimerización, los mecanismos de crecimiento se ven afectados. Esto se manifiesta en la forma de su crecimiento como se observa en los voltamperogramas que se muestran en la figura 4. Si comparamos el voltamperograma reportado en la figura 2, con el de la figura 4 que corresponde a la preparación de PANi en una solución a pH 1.6, se aprecia un ensanchamiento de los picos.

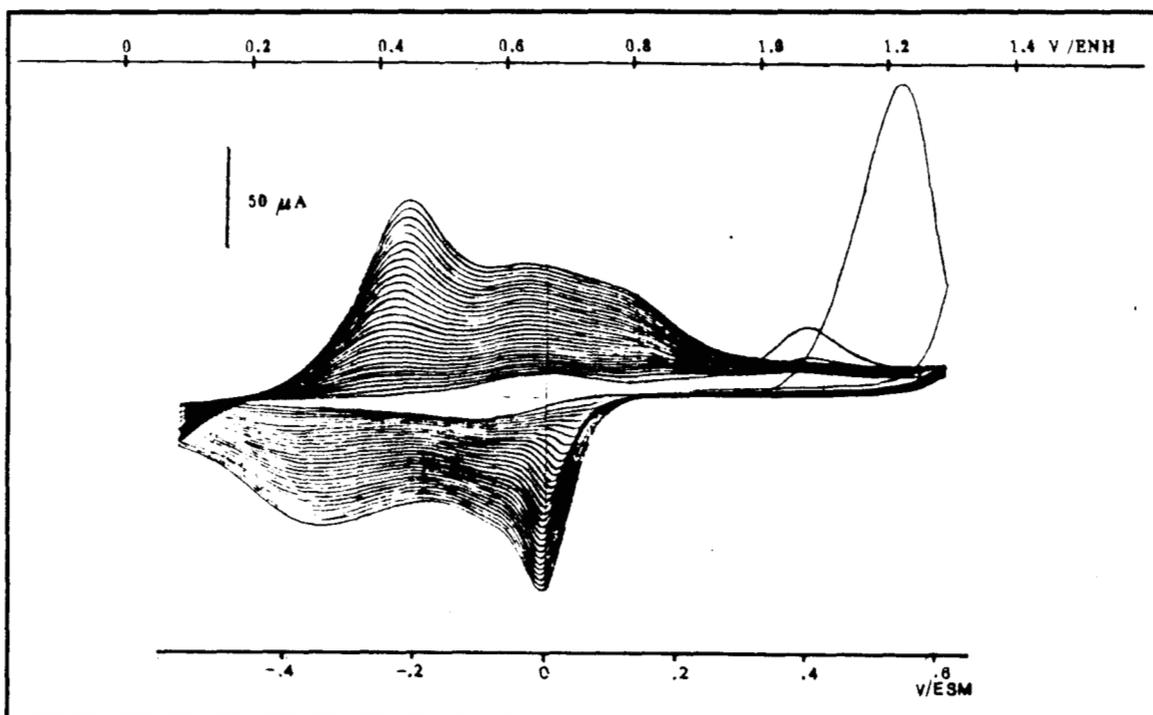


Fig. 4 Voltamperograma típico del crecimiento de PANi en un pH relativamente básico $[An] = 0.1 M$; $[SO_4^{2-}] = 1M.$, pH 1.6, $v = 100mV/s$.

En este voltamperograma se aprecia lo siguiente: se observa el primer proceso que corresponde a la primera oxidación de la anilina. Así mismo, se observa el aumento de los picos de oxidación y de reducción con el número de ciclo. Sin embargo, al comparar este voltamperograma con el mostrado en la

figura 2 es notoria la modificación de algunos de los procesos redox de este sistema. Se observa la desaparición del pico de oxidación situado a 0.345 V, este pico ha sido asignado a la oxidación de la imina a cationes radicales. Cuando se tiene el crecimiento a pH ácido, estos radicales están integrados en la matriz polimérica; sin embargo, el hecho que no aparezca en pH menos ácidos indica que se aumenta la formación de bencidinas solubles.

Para evaluar el crecimiento, se estudió la variación de la carga transferida por número de ciclo, para los diferentes pH de trabajo, Como parámetro de medida del crecimiento del polímero, se consideró la carga total (Q) transferida en cada ciclo, refiriéndola al número de ciclo en particular.

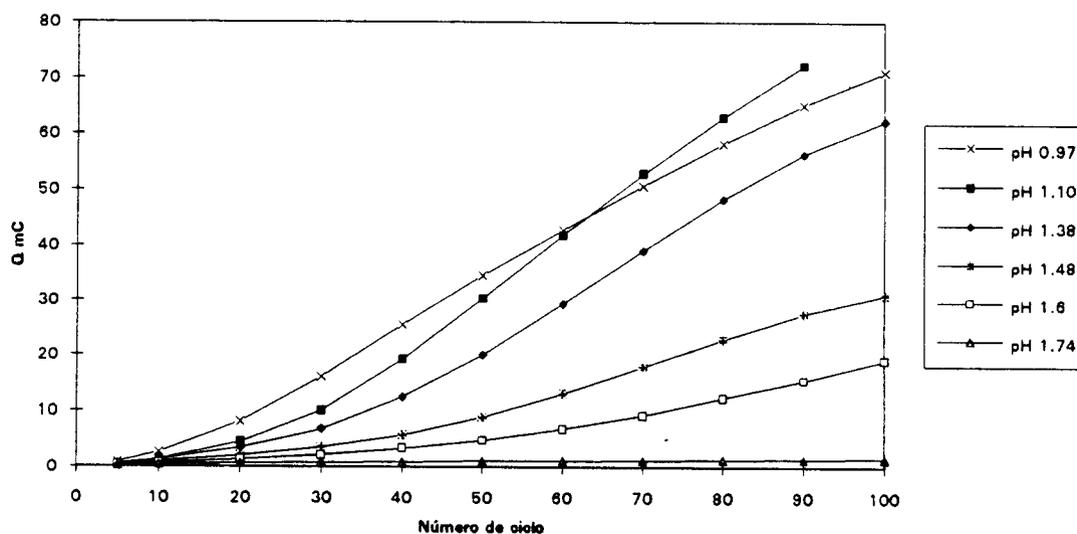


Fig. 5 Crecimiento del PANi a diferentes pH. $[An] = 0.1$; $[SO_4^{2-}] = 1F$; $v = 50 \text{ mV/s}$ tomando como parámetro la carga total transferida en cada ciclo.

La carga se obtuvo a partir de la integración del área del voltamperograma (medida con un planímetro), tanto del proceso de oxidación como del de

reducción. A partir de los datos obtenidos de esta manera, se construyeron las gráficas reportadas en la figura 5. En ella se muestra el aumento de la carga total transferida durante el crecimiento del PANi a distintos valores de pH.

En esta gráfica, se muestran las respuestas para las curvas obtenidas en la preparación del PANi para cada pH. Se aprecia que la pendiente de la curva es mas pronunciada al disminuir el pH de la solución, lo que significa que el crecimiento del polímero, es mayor cuando menor es el pH de la solución. Esto muestra la importancia que tiene el pH en el crecimiento de PANi..

Aunque la figura anterior muestra la variación existente entre el crecimiento del PANi en cada pH, es necesario establecer un parámetro que indique que tan eficiente es este crecimiento; un parámetro que permite evaluar, que tanto crece el polímero en cada ciclo es la "Velocidad de Crecimiento" (V_c).

$$V_c = \frac{Q_{nc} - Q_{nc-x}}{x}$$

donde Q_{nc} es la carga transferida en el ciclo n ; Q_{nc-x} es la carga del x ciclo anterior. En este caso x tiene un valor de 5 o 10 según se efectuaron las mediciones cada 5 o 10 ciclos.

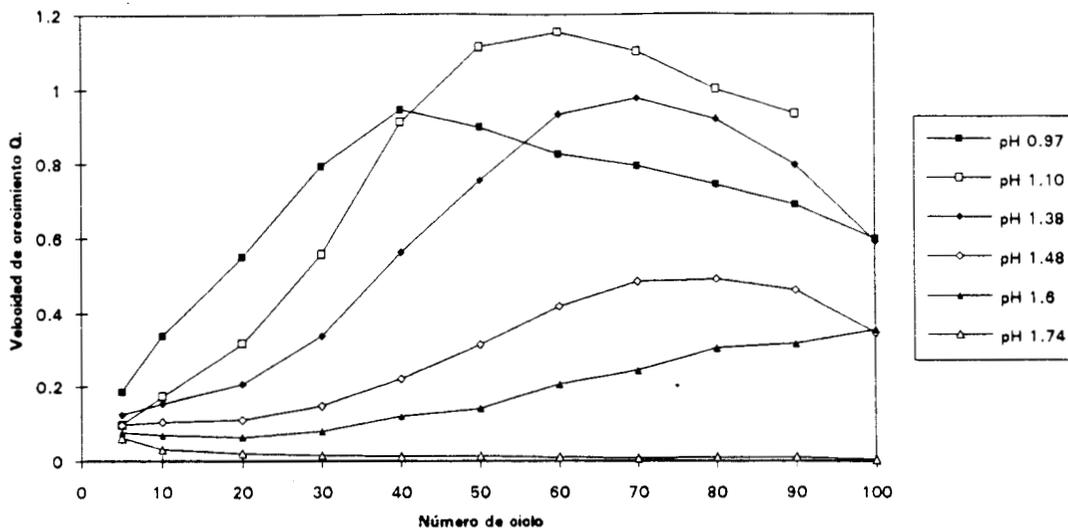


Fig. 6 Velocidad de crecimiento del PANi a diferentes valores de pH

En la figura 6 se muestra la velocidad del crecimiento del PANi a partir de soluciones a diferentes pH. Se observa que inicialmente, la velocidad de crecimiento del polímero aumenta hasta un punto límite en el que la velocidad de crecimiento del polímero comienza a disminuir. Este comportamiento puede tener dos causas: una que al crecer el polímero éste se compacte disminuyendo, el área efectiva relativa y por esto la carga transferida disminuya; o lo mas probable es que, aunque se trate de un polímero conductor, la película tiene cierta resistencia, En las primeras etapas esta resistencia es despreciable, pero al crecer, llega un momento en el que la resistencia de la película es muy grande provocando la menor extensión del proceso de polimerización, llegando a este punto, la electrosíntesis ya no es completamente eficiente.

Influencia de la velocidad de barrido de potencial en el crecimiento del PANi

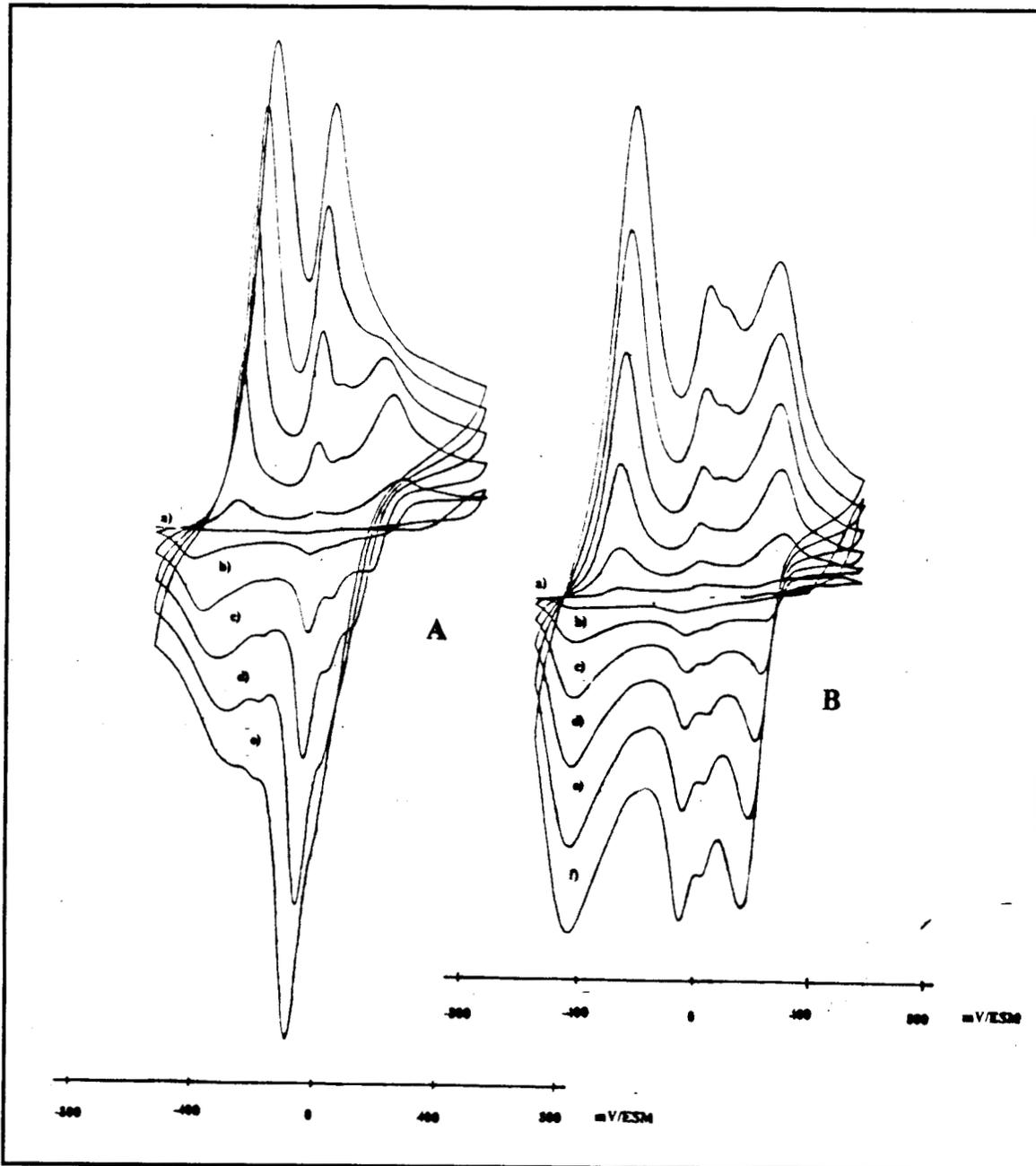


Fig. 7. Voltamperogramas típicos del crecimiento del PANi (I) $v = 25 \text{ mV/s}$, (II) $v = 100 \text{ mV/s}$, para diferente número de ciclos: a) 5, b) 10, c) 15, d) 20, e) 25, f) 30 ciclos.

También se realizó un estudio de la influencia de la velocidad de barrido de potencial en el crecimiento del PANi. En la figura 7, se muestran dos voltamperogramas típicos de la polimerización de la anilina a dos velocidades de barrido de potencial.

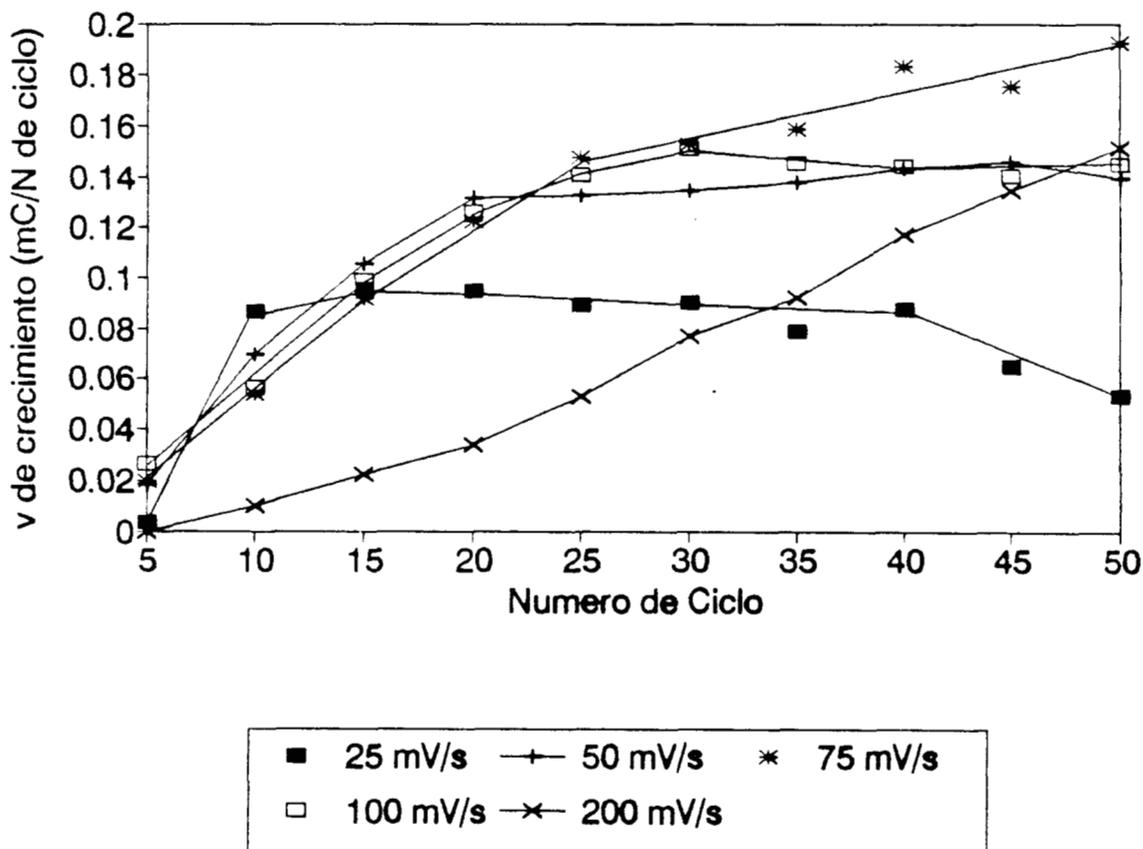
Se observa que el voltamperograma preparado a una $v = 100$ mV/s, presenta los sistemas redox descritos previamente (figura 2). El proceso con mayor crecimiento es el situado alrededor de -0.33 V, y los procesos alrededor de 0 V y 0.29 V varía de la misma manera.

El voltamperograma obtenido en la preparación de PANi, con una velocidad de barrido de 25 mV/s, en los primeros ciclos es muy similar al preparado a 100 mV/s; sin embargo, pronto el proceso situado alrededor de 0 V es el que crece más rápidamente y los procesos de reducción (picos II y III) tienden a desaparecer. De acuerdo a lo que se ha estudiado respecto al mecanismo de crecimiento del PANi, este pico central es provocado especialmente por reacciones acopladas que conducen a la degradación del polímero.

Para evaluar el crecimiento del polímero, se utilizó la velocidad de barrido de la manera descrita arriba; al relacionar la velocidad de crecimiento para diferentes velocidades de barrido de potencial, con el número de ciclo, se obtuvieron gráficas reportadas en la figura 8.

En esta gráfica se aprecian varios comportamientos diferentes: cuando $V = 25$ mV/s, la velocidad de crecimiento del PANi es inicialmente muy grande pero a partir del décimo ciclo, se vuelve prácticamente constante. El crecimiento del PANi con una velocidad de barrido de 50 , 75 y 100 mV/s sigue un esquema similar; la velocidad de crecimiento es grande al principio y se hace prácticamente constante alrededor del ciclo 25. El comportamiento del sistema a 50 mV/s es del que se obtiene el menor crecimiento efectivo de estos tres,

pues desde el ciclo 20, la velocidad de crecimiento se hace constante. Cuando se estudia el crecimiento del film a 200 mV/s, la velocidad inicial de crecimiento aunque es menor, aumenta constantemente durante todo el proceso.



Graf. 8 Velocidad de crecimiento de Polianilina a diferentes velocidades de barrido de potencial.

Estas diferencias se pueden explicar de la siguiente manera: En el primer caso, $v = 25 \text{ mV/s}$, inicialmente el polímero crece considerablemente gracias a la rica producción de cationes radicales tanto de la anilina inicialmente como dentro del polímero en los ciclos subsiguientes. Sin embargo, pronto el crecimiento se hace lento y luego incluso disminuye manifestando la degradación del polímero. Esto es debido a que la variación de potencial es lo

suficientemente lenta para que algunas reacciones acopladas como entrecruzamientos o sobreoxidación que producen especies solubles, sean más importantes que las reacciones de crecimiento del polímero. Esto se manifiesta sobre todo, por el largo tiempo que el polímero permanece a potenciales anódicos. Este comportamiento confirma lo que se observa en el voltamperograma mostrado en la figura 7, en el que se aprecia que el proceso más importante es el atribuido a reacciones acopladas degenerativas del polímero.

El caso contrario es el que ocurre cuando la velocidad de barrido es de 200 mV/s; en este caso, la perturbación de potencial al que es sometido el electrodo es muy rápida. En este caso se da lugar a que se efectúen, desde el inicio, únicamente las reacciones más rápidas, probablemente las que conducen a la formación del polímero conductor. En este caso, el proceso está más bien determinado por la condición experimental de velocidad de barrido de potencial que se impone.

En los procesos a 50, 75 y 100 mV/s, las reacciones de crecimiento del polímero son muy importantes al inicio, pero a partir de 20 o 25 ciclos, las reacciones de degradación compiten con las de crecimiento llegando a un equilibrio formación - degradación, por esta razón la velocidad de crecimiento es constante. De cualquier manera el polímero sigue creciendo aunque a una velocidad constante.

Evaluación de la manera de obtener la carga transferida por ciclo.

En este estudio, como se ha descrito previamente, se midieron las áreas totales de cada ciclo para el cálculo de la carga transferida y establecer los parámetros de crecimiento del polímero. Esta manera de evaluar el crecimiento del polímero conductor, es sumamente tardado por la misma complejidad de los voltamperogramas obtenidos.

Por esta razón se investigó si la relación que existe entre la carga anódica o catódica transferida y la carga total es constante. Para esto se calcularon tanto las áreas totales, como la catódica (Q_c) para PANi preparado en diversas condiciones de pH, velocidad de barrido y número de ciclos. A partir de estas mediciones, se calculó el cociente Q_c/Q_{tot} . A los 50 valores obtenidos se les efectuó un análisis de varianza. Según el análisis efectuado la relación $Q_c/Q_{tot} = 0.4517$ es un valor constante independientemente del número de ciclo o de las condiciones de preparación del polímero.

A partir de este resultado se puede afirmar que la medición de una de las áreas, en la región catódica o anódica proporciona la misma información de crecimiento del polímero que la medición del área total. Aunque la relación entre la carga sea de oxidación o de reducción, y la carga total, es constante; es conveniente utilizar en el seguimiento del crecimiento del PANi a partir la carga catódica. La carga anódica incluye, además de los procesos de oxidación del polímero, procesos de oxidación de especies en la solución

Se ha mostrado en esta parte el estudio el comportamiento obtenido para el PANi durante su preparación. A partir de los resultados obtenidos se concluye que el PANi es sintetizado con mayor eficiencia en medio ácido, no sólo el crecimiento es más rápido sino que a juzgar por los picos obtenidos en los

voltamperogramas, las reacciones de degradación tienen menor extensión y los procesos redox atribuidos al intercambio de aniones con la solución son mayores en medio ácido. Así mismo, se observó que el crecimiento se realiza con mayor eficiencia a velocidades altas de barrido de potencial, porque evita las reacciones degenerativas acopladas.

BIBLIOGRAFIA

- 1 E.M.Geniès, A.Boyle, M.Lapkowski y C.Tsintavis. *Synth.Met.* **36** (1990) 139
- 2 C.A.Vincent. *Chem & Ind.* 17Aug (1992) 602
- 3 G.Kittlesen, H.White y M.Wrighton. *J.Am.Chem.Soc.*, **106** (1984) 7389
- 4 A.Macmird, L.Yang, W.Huang y B. Humphrey. *Synth.Met.*, **18** (1987) 393
- 5 K.F.Schoch y H.E.Saunders. *IEEE Spectrum.*, **29** (1992) 52
- 6 G.Zotti, S.Cattarin y N.Comisso. *J.Electroanal.Chem.* **235** (1987) 259
- 7 P.Ocon, J.Leger, C.Lamy y E.Geniès. *J.Appl.Electrochem.*, **19** (1989) 462
- 8 H.Laborde, J.M. Leger, C. Lamy, F. Garnier y A. Yassar. *J.Appl.Electrochem.*, **20** (1990) 524
- 9 D.E.Stilwell y S.M.Park. *J.Electrochem.Soc.*, **221** (1987) 69
- 10 A.Kitani, J,Yano,A.Kunai y Sasaki. *J.Electroanal.Chem.*, **221** (1987) 69
- 11 A.F.Diaz y J.A. Logan. *J.Electroanal.Chem.* **111** (1980) 111
- 12 C.Q.Cui, L.H,Ong, T.C.Tan y J.Y.Lee. *J.Electroanal.Chem.* **346** (1993) 477
- 13 M.Doriomedoff, F.H.Cristofini, R.De Surville, M.Josefowicz, L.T. Yu y R. Buvet. *J.Chim.Phys.*, **68** (1971) 1055
- 14 L.T.Yu, M.S.Morredon, M.Josefowicz, G.Belorgey y R.Buvet, *J.Polym.Sci.*, **10** (1987) 2931
- 15 Y,T.Kim, H.Yang y A.J.Bard. *J.Electrochem.Soc.*, **138** (1991) L71
- 16 J.P.Pouget y M.Laridjani. *Synth.Met.* **51** (1992) 95
- 17 D. Mohilner, R. Adams y W. Argersinger. *J.Am.Chem.Soc.* **84** (1962) 3618
- 18 E.Geniès, C.Tsintavis y A.Syed. *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, **121** (1985) 181 en ref 4
- 19 M.Kalaji, L.Nyholm y L. Peter., *J.Am.Chem.Soc.* **325** (1992) 269
- 20 D.E.Stilwell y S.M.Park, *J.Electrochem.Soc.*, **135** (1988) 2254

-
- 21 B.Wang, J.Tang y F. Wang, *Synth.Met.* **18** (1987) 323
- 22 G.Zotti,S.Cattarin y N.Comisso, *J.Electroanal.Chem.* **239** (1988) 387
- 23 H.Yang y A.J.Bard. *J.Electroanal.Chem.* **339** (1992) 423
- 24 G.Mengoli, M.Musiani y G.Zotti, *J.Electroanal.Chem.* **202** (1986) 217
- 25 L.Doubova, G.Mengoli, M.Musiani y S.Valcher, *Electrochim.Acta*, **34** (1989) 337
- 26 C.Q.Cui, L.H.Ong, T.C.Tan y J.Y.Lee, *Electrochim. Acta* **38** (1993) 1395
- 27 G.Mengoli, M.Musiani y G.Zotti, *J.Electroanal.Chem.*, **202** ((1986) 217
- 28 E.M.Geniès y M.Lapkowski, *J.Electroanal.Chem.*, **236** (1987) 189
- 29 E.M. Geniès, M.Lapkowski y J.F.Penneau, *J.Electroanal.Chem.* **249** (1988) 97

CAPITULO III

POLÍMEROS CONDUCTORES MODIFICADOS

INTRODUCCION

La modificación de los electrodos poliméricos se efectúa al incorporar sustancias en la matriz de éstos, con el objeto de proporcionarles nuevas características en éste, y de esta manera utilizarlos con fines específicos, particularmente en aplicaciones catalíticas. La incorporación de sustancias se realiza por diversos métodos: por adsorción, deposición de metales, copolimerización, oclusión y, polimerización de sustancias orgánicas, modificadas con un segmento polimerizable.

La adsorción y depósito se utilizan sobre todo para introducir especies inorgánicas, como es el caso de la incorporación de ácido hexacloroplatínico sobre PANi utilizando VC¹ y la posterior reducción del Pt(IV) para obtener un electrodo con partículas de Pt dispersas². Este electrodo fue probado en la catálisis de oxidación de metanol. Así mismo, se han preparado electrodos depositando partículas de Pt elemental de diferente tamaño en un polímero previamente preparado³.

La oclusión es otro método que consiste en preparar electroquímicamente el polímero en una solución de la especie que se desea incorporar; al formarse la película de polímero, la especie queda atrapada en él. Por ejemplo por este método se ha incorporado la ftalocianina de hierro tetrasulfonada al polipirrol y al PANi⁴. También se ha logrado la incorporación de tris-1,10-fenantrolina de hierro (II) en la polianilina⁵, y la preparación de un polímero de PANi modificado con ácido isopolimolibdico, aplicado a la reducción de aniones clorato⁶, también se ha logrado con este método.

El método más ampliamente utilizado para la preparación de polímeros conductores modificados, es la polimerización de un monómero apropiado que contenga el sitio activo que se desea incorporar; por ejemplo, porfirinas o

derivados del pirrol y de la anilina^{7,8}. En la figura 1, se muestran algunos monómeros que se han utilizado con este fin.

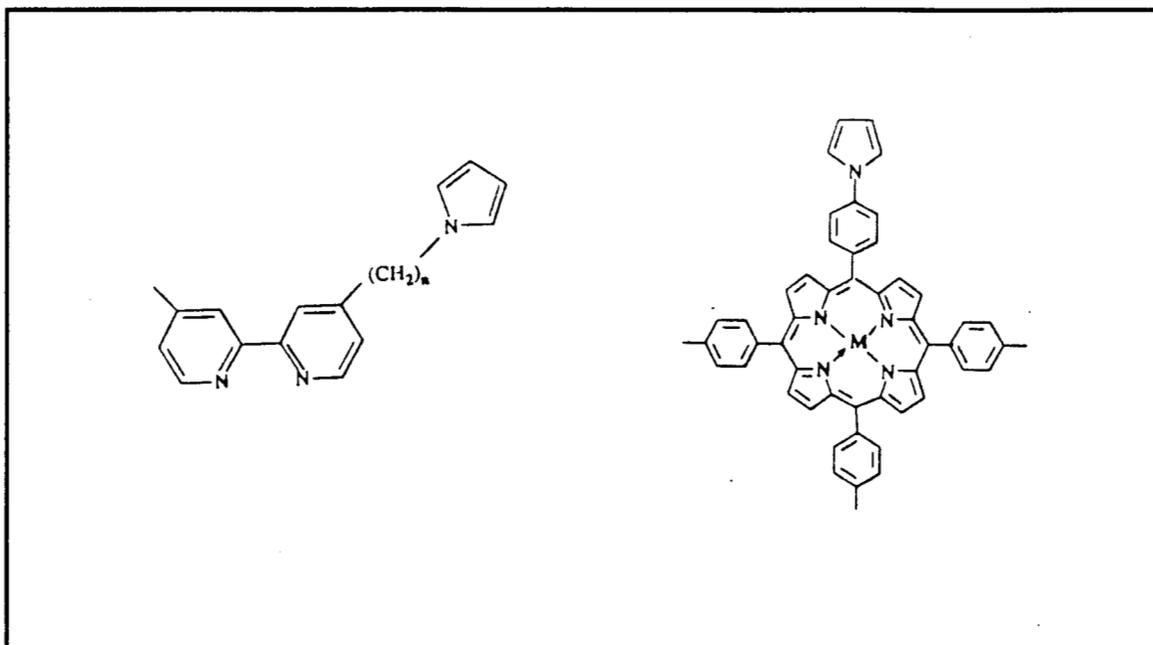


Fig. 1 Ejemplos de monómeros polimerizables utilizados en la preparación de polímeros conductores modificados. A) M (4-pirrol-bipiridina) x . $x = 1$ o 3 y $n = 2$ o 4 . B) M -tetrafenilporfirina-pirrol. $M = Ru, Co, Ni, Cu^p$.

Este tipo de polímeros modificados tienen la ventaja de conservar mejor sus propiedades al tener unido químicamente el sitio activo. En este trabajo, se estudió la preparación del polímero modificado poli-[tris(5-amin-1,10-Fenantrolina)hierro(II)]¹⁰⁻¹³, por ser un polímero con posibilidades para presentar propiedades catalíticas, sobre todo de lo que se ha obtenido previamente en medio homogéneo para este tipo de compuestos.

SÍNTESIS DE POLI-[TRIS-(5-AMINO-1,10-FENANTROLINA)HIERRO(II)]

Uno de los polímeros modificados que se han sintetizado recientemente por electropolimerización de un monómero que contiene un grupo polimerizable, es el poli-[tris(5-amino-1,10-fenantrolina)hierro(II)] (PAnifenFe)¹⁰⁻¹³. En este caso, el monómero es el compuesto formado por grupos Fenantrolina, al cual se le ha introducido un grupo amino en posición 5, como se muestra a continuación:

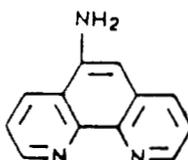


Fig. 2. estructura del 5-Amino-1,10-Fenantrolina

Este polímero se ha preparado en acetonitrilo y en medio acuoso¹¹, tanto por voltamperometría cíclica y potenciostáticamente. Su comportamiento electroquímico ha sido reportado en estos dos solventes y además en sales fundidas¹². De manera similar como ocurre con otros polímeros, su velocidad de transporte de carga muestra una fuerte dependencia en la naturaleza del contraanión¹³.

En trabajos anteriores en nuestro laboratorio, se estudió el comportamiento electroquímico del compuesto hierro - 1,10 - fenantrolina en solución y se demostró que es un buen catalizador de la reducción de oxígeno¹⁴. Además existe un estudio de la incorporación por oclusión de este compuesto en la matriz de la polianilina².

A pesar de los estudios que se han realizado sobre este polímero, aún no se ha podido demostrar si este es capaz de catalizar la reducción de oxígeno.

Por esta razón en esta parte mostramos los resultados que se obtuvieron en la polimerización del PANifenFe y su comportamiento en presencia de oxígeno.

RESULTADOS

Selección del Electrodo de Trabajo

La preparación del PANifenFe se ha realizado normalmente vía la polimerización de la amina; aunque, algunos estudios han mostrado que su preparación es posible, sin llegar al potencial de oxidación del grupo amino. Como primera parte de este estudio se realizaron pruebas a diferentes potenciales límites de oxidación para establecer el potencial adecuado para la preparación de la película. Este estudio se realizó sobre diferentes electrodos, esto nos permitió elegir el electrodo de trabajo más adecuado.

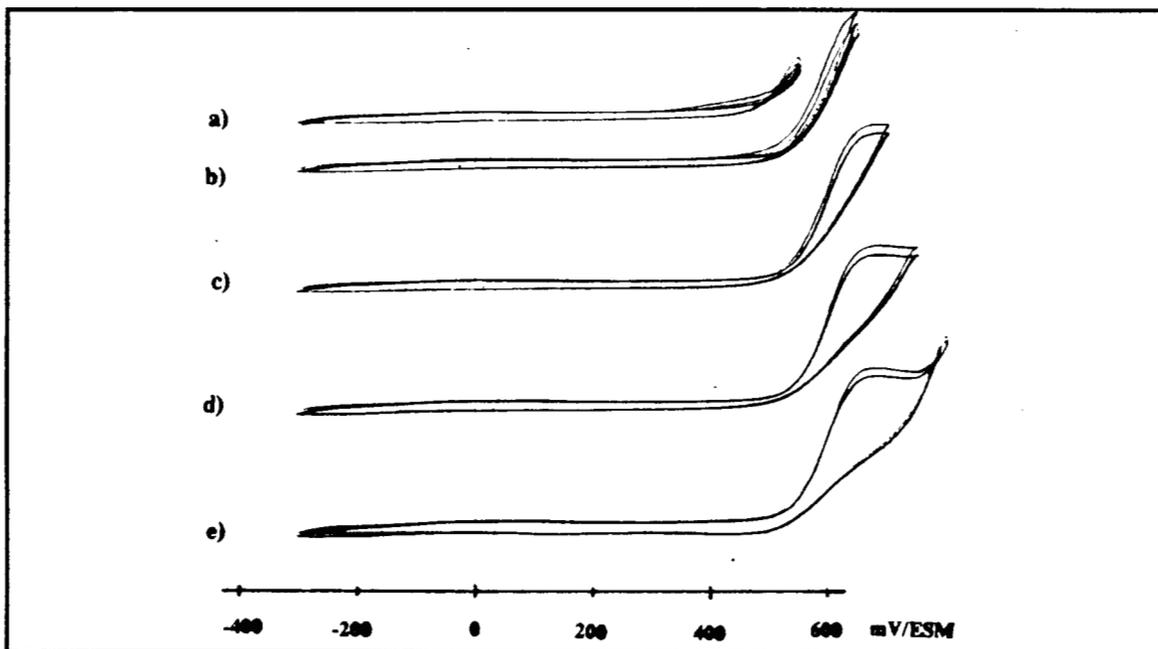


Fig. 2 Voltamperograma cíclico típico de $[AFen] 1 \times 10^{-3}M$ en $H_2SO_4 1F$ v $0.5 Vs^{-1}$ sobre un electrodo de oro, variando el límite de oxidación a) 500; b) 550; c) 650; d) 750 e) 800 V

Se efectuaron pruebas con electrodos de Oro, Platino, Carbón Vítreo y Pasta de Carbón obteniendo los voltamperogramas cíclicos de una solución de 5-Amin-1,10-Fenantrolina (AFen).

Los resultados de voltamperometría cíclica obtenidos sobre los electrodos de oro, platino y carbón vítreo, muestran, para el primer ciclo, un pico de oxidación irreversible del grupo amino. Al continuar aplicando el programa de potencial con ciclos subsecuentes, no se observa ningun otro proceso redox (fig. 2). Esto nos indica que el compuesto oxidado permanece en la solución.

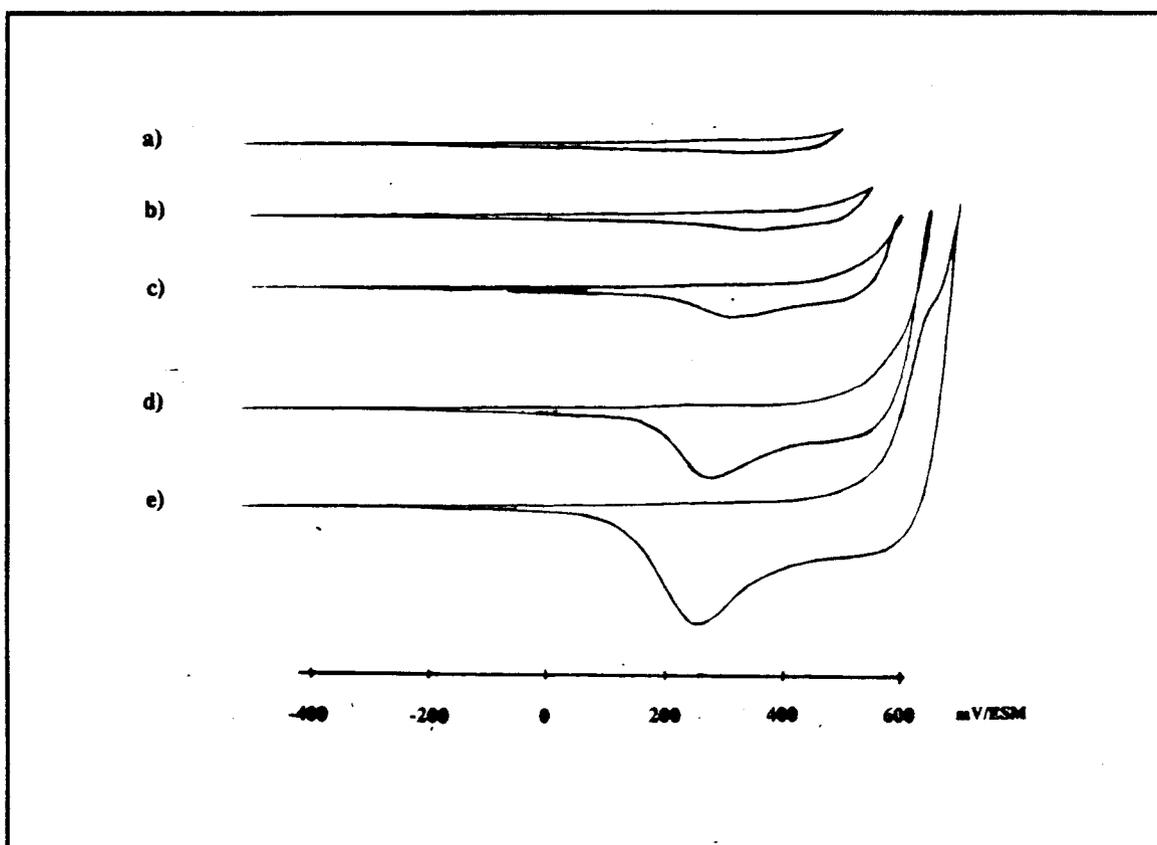
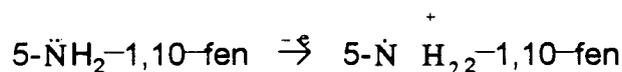


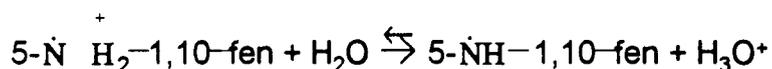
Fig. 3 Voltamperogramas cíclicos de [AFen] $1 \times 10^{-3}M$ en H_2SO_4 $1F$ $v = 0.5$ Vs^{-1} . Sobre un electrodo de pasta de carbón variando el límite de oxidación a) 0.50; b) 0.55; c) 0.60; d) 0.65 e) 0.70 V

El comportamiento para este sistema es diferente cuando se utilizó el electrodo de pasta de carbón (fig. 3), En este caso se observa que, durante el primer ciclo de barrido de potencial, cuando el potencial de oxidación se aumenta hasta ser igual o mayor de 500 mV, se presenta un proceso de reducción a 280 mV.

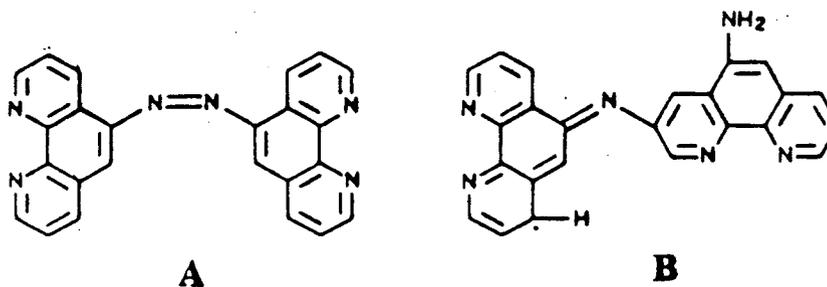
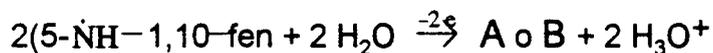
El proceso situado en la cercanía de 0.550 V corresponde a la oxidación del grupo amino



y se supone, en similitud con el mecanismo de reacción de otras aminas, que este proceso es seguido de una reacción química de desprotonación



Esta reacción química es seguida del acoplamiento de los monómeros para la formación de las cadenas poliméricas, a través de otra reacción electroquímica, este proceso se ha asignado a un potencial cercano al de oxidación del grupo amino⁹. Estas cadenas se adsorben en la superficie del electrodo sólo en el electrodo de pasta de carbón.



Preparación de Poli-[5-Amino-1,10-Fenantrolina]

Al preparar PANifen por V.C. se obtienen voltamperogramas como el mostrado en la fig. 3. En este se observa el pico de oxidación (I) del grupo amino que en el primer ciclo es pronunciadamente mayor que en los siguientes ciclos. Como se mostró previamente, este es el único pico que aparece en el primer ciclo; sin embargo, a diferencia de la polimerización de anilina, este proceso permanece a lo largo de la preparación del polímero. Este proceso se comporta de manera diferente que los otros procesos redox del polímero, pues mientras los demás picos tienden a aumentar, éste disminuye hasta estabilizarse como en un proceso normal en solución. Los procesos redox propios del polímero corresponden a los señalados en II y III.

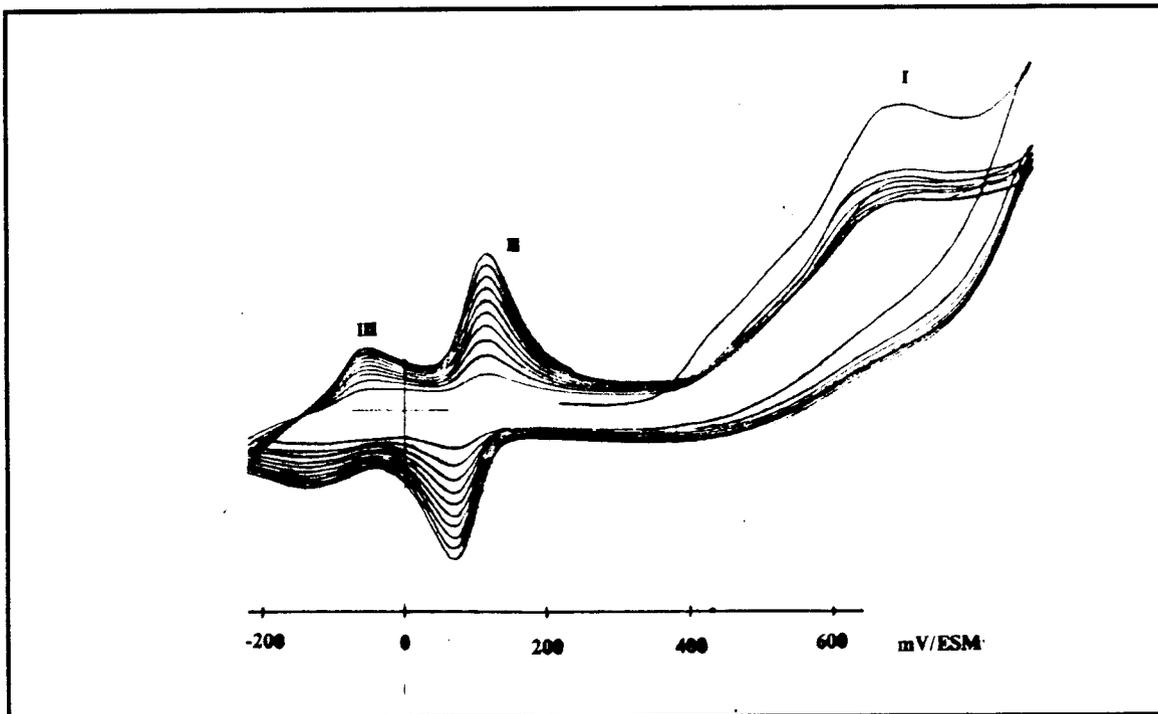


Fig. 4 Voltamperograma cíclico típico de la preparación de poli-[5-amino-1,10-fenantrolina]; $[Afen] = 1 \times 10^{-3} M$ en H_2SO_4 1F. $v = 100 mVs^{-1}$

En el polímero se observa además un proceso de oxidación - reducción bastante reversible a juzgar por la cercanía de los picos situados alrededor de 0.250 V. Este pico corresponderá a procesos electroquímicos reversibles, responsables del crecimiento del polímero.

El polímero es estable y el voltamperograma característico, se conserva cuando se obtiene en una solución del electrolito soporte (fig. 5). En estos experimentos de voltamperometría cíclica, el límite de potencial de reducción se ha ampliado hasta -0.820 V. No aparece el proceso de oxidación del grupo amino ya que el monómero únicamente existe en solución; y se observa, además del sistema a 0.25 V, un sistema con picos menos pronunciados alrededor de -0.700 V.

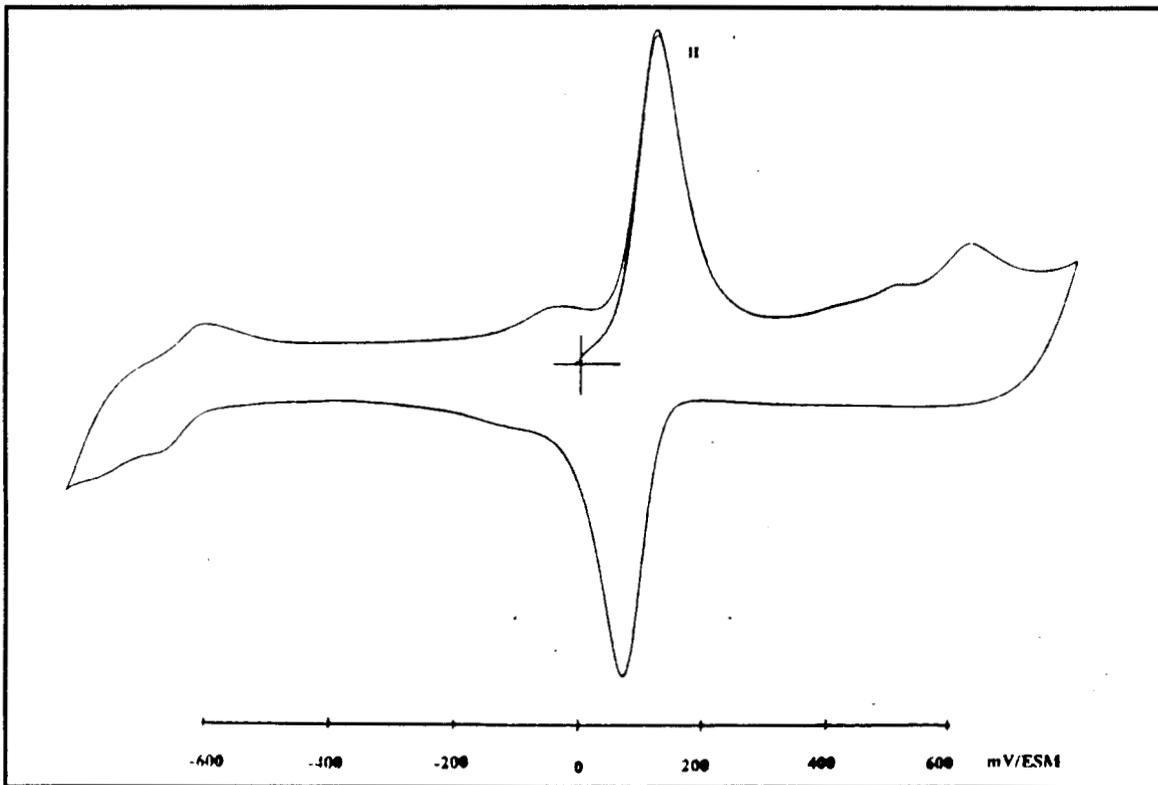


Fig. 5 Voltamperograma típico del Poli-[5-amino-1,10-Fenantrolina] en una solución de H_2SO_4 1 M en ausencia de Afen. $v = 0.1Vs^{-1}$.

Preparación de un electrodo modificado de Poli-[tris(5-amino-1,10-Fenantrolina)Hierro(II)]

La solución de tris(5-amino-1,10-Fenantrolina)Hierro(II) se preparó disolviendo cuidadosamente la cantidad requerida de FeSO_4 en H_2SO_4 1M en caliente. Luego de llevar la solución a temperatura ambiente, se disolvió la AFen, obteniéndose una solución naranja.

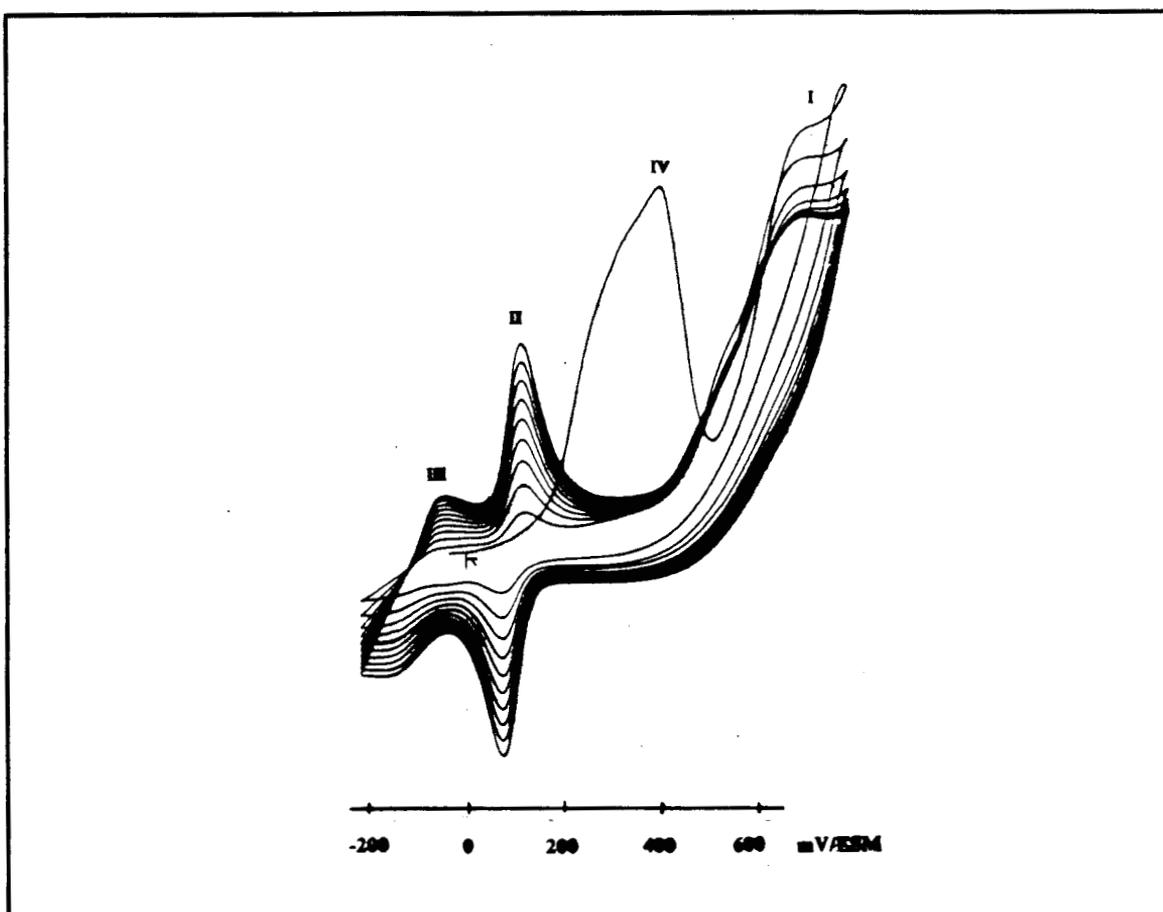


Fig. 6 Voltamperograma cíclico típico de la preparación de [PAnifenFe].
[AfenFe] = 1×10^{-3} en H_2SO_4 1 M; $\nu = 0.1 \text{Vs}^{-1}$

El PANifenFe fue preparado en las mismas condiciones de pH e intervalo de potencial que el PANifen. En la figura 6, se muestra un voltamperograma típico obtenido en la preparación de este polímero modificado. La única variante perceptible, es que en el primer ciclo aparece un pico de oxidación (IV) debido a la presencia del Fe(II) aunque desaparece en los ciclos subsiguientes.

Después de preparar el polímero modificado, se obtuvo la respuesta voltamperométrica del polímero modificado en una solución del electrolito soporte (fig 7). Se observan dos sistemas de óxido reducción: el anteriormente mostrado en 0.07V (II), y un nuevo proceso en -0.41 V (V) que posiblemente se deba al comportamiento del hierro atrapado en el polímero. La presencia de este sistema no ha sido reportado previamente pues en los trabajos previos, el proceso asignado al hierro está situado en la cercanía del de oxidación del grupo amino¹². Se nota además que el proceso que aparece en -0.6 V también se presenta en el voltamperograma del PANifen y es parte de los procesos de oxido reducción del polímero base.

Es importante notar que el potencial en el que aparece el proceso de óxido-reducción del Fe(II) integrado en el polímero es extraño. Normalmente se esperaría que este proceso estuviera ubicado a potenciales mucho mas positivos¹⁵. Sin embargo, es posible que al polimerizarse, el complejo cambie su naturaleza modificando su comportamiento electroquímico.

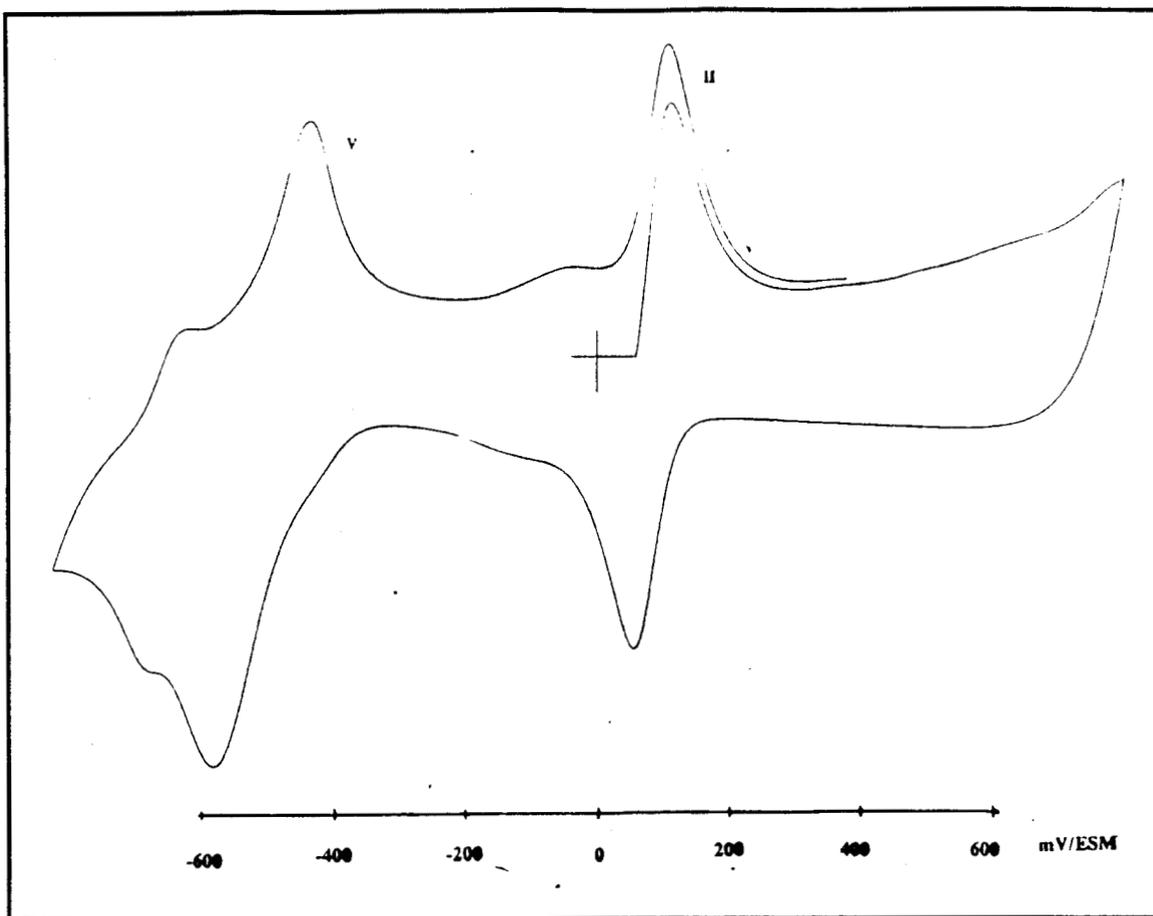


Fig. 7. Voltamperograma típico del PFeAFen en H_2SO_4 1F; $v = 100$ mV/s

Comportamiento electroquímico del PANifen y del PANifenFe en presencia de O_2

Para evaluar la respuesta electroquímica de los polímeros preparados, se obtuvieron los voltamperogramas de los dos polímeros (PANifen y PANifenFe), en una solución del electrolito soporte saturada con O_2 , este estudio se realizó a diferentes velocidades de barrido.

En el caso del PAnifen (fig 8), Se pudo comprobar que el comportamiento de este polímero es prácticamente el mismo en una solución desoxigenada que en una solución saturada de oxígeno.

La respuesta electroquímica del PAnifenFe fue, así mismo, evaluada por voltamperometría en una solución de H_2SO_4 1 M saturada de oxígeno. En la figura 9 se reporta la reducción de oxígeno sobre el PanifenFe preparado comparado con la respuesta del Panifen. En el Panifenfe, se observa el crecimiento del pico de reducción de O_2 que se diferencia grandemente del polímero que no contiene hierro.

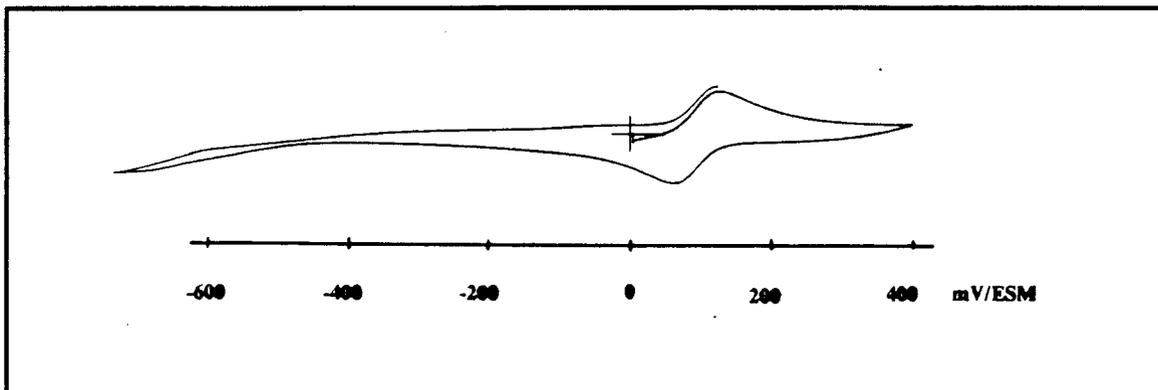


Fig. 8 . Electrodo de PAnifen en solución de H_2SO_4 1M saturado de oxígeno. $v = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$

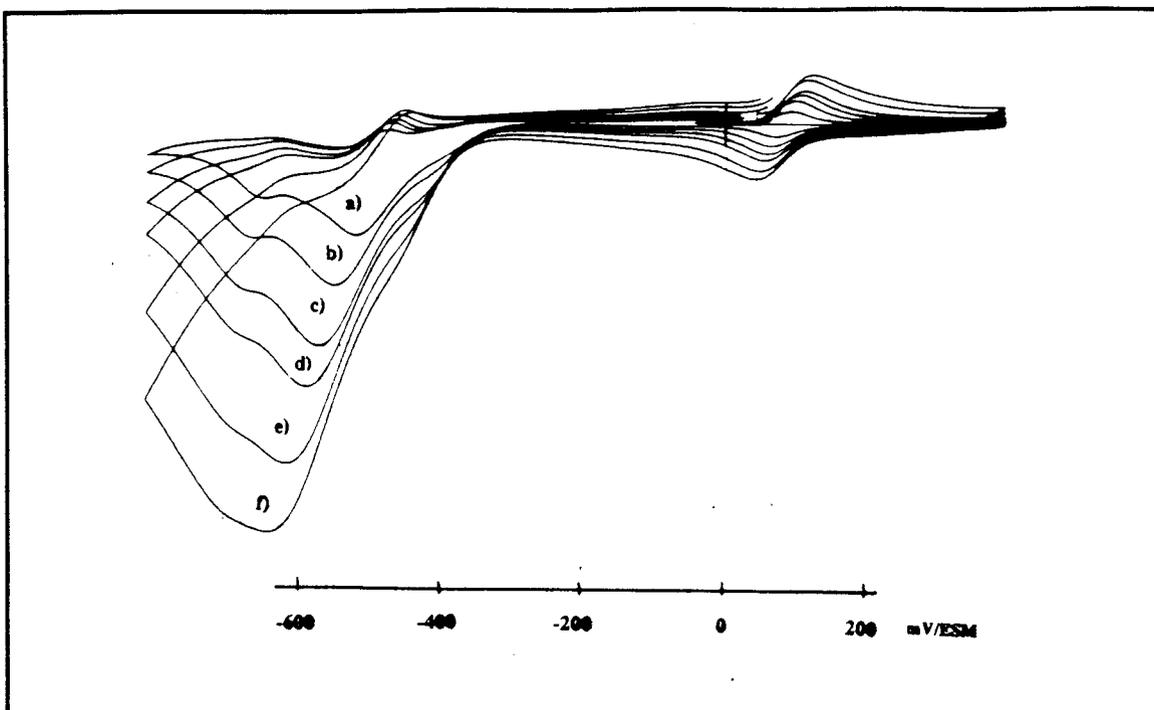


Fig. 9 Electrodo de PANiFe en solución de H_2SO_4 1M saturada de oxígeno.
 $v = a) 25; b) 50; c) 75; d) 100, e) 150; f) 200 \text{ mVs}^{-1}$

Experimento de electrodo de disco rotatorio

Para evaluar los parámetros cinéticos se efectuaron experimentos de electrodo de disco rotatorio sin embargo los resultados no fueron positivos porque el polímero se degrada. Por lo que las mediciones se realizaron únicamente experimento a 100 y 400 rpm. En estos dos casos la corriente límite obtenida fue la misma, como se muestra en la figura 10. El voltamperograma cíclico del polímero degradado se muestra en la figura 11.

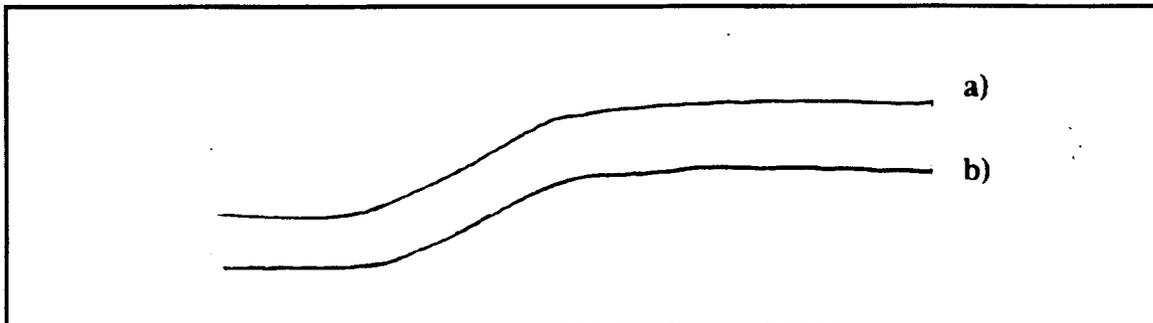


Fig 10 Gráficos I - E de PANifenFe(II) obtenidas por EDR en solución saturada de oxígeno. a) 600 rpm b) 900 rpm. $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$

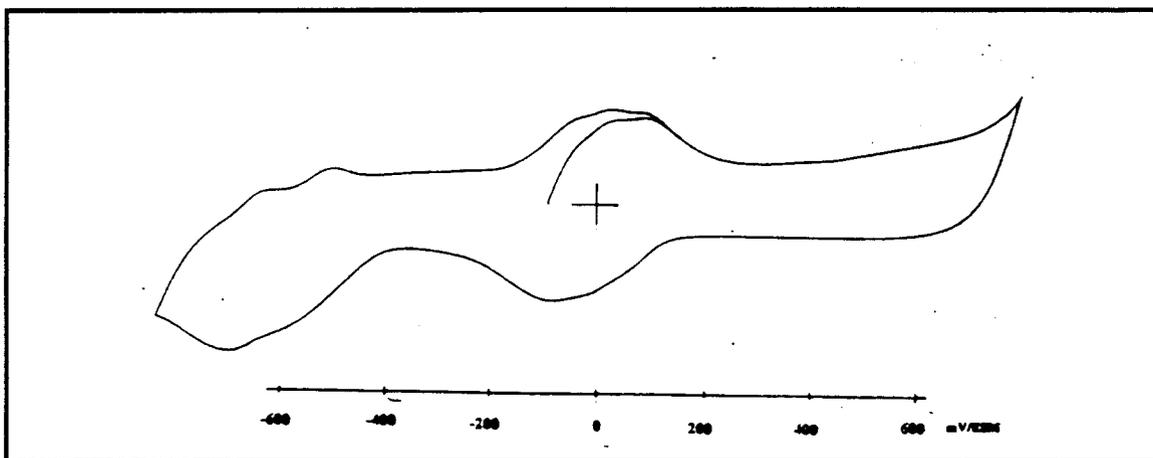


Fig. 11. Voltamperograma cíclico del PANifenFe(II) degradado. obtenido en el H_2SO_4 1 M

Al estudiar el comportamiento electroquímico del polímero sintetizado a partir de tris(5-amino-1,10-Fenantrolina)Hierro(II) en medio acuoso, se encontró un sistema redox no reportado previamente situado en -0.4 V que posiblemente se deba al sistema de oxido-reducción del ion central del complejo unido a la cadena polimérica. Este sistema mostró una buena respuesta respecto a la

reducción de oxígeno. Sin embargo, es necesario realizar estudios más detallados para obtener, en primer lugar una buena reproducibilidad en la síntesis y un estudio del mecanismo de la reducción del oxígeno molecular sobre estos electrodos modificados.

BIBLIOGRAFIA

- 1 E.P.Ocon, J.M.Leger, C.Lamy y E.Geniès, *J.Appl.Electrochem.*, **19** (1989) 462
- 2 A.Mcgee, J.F.Cassidy, P.Quigley, J.G.Vos, *J.Appl.Electrochem.* **22** (1992) 678
- 3 C.S.C.Bose y K.Rajeshwar, *J.Electroanal.Chem.* **333** (1992) 235
D.J.Strike *et.al*, *J.Appl.Electrochem.* **22** (1992) 922
F.T.A.Vork y E.Barendrecht, *Electrochim.Acta*, **35** (1990) 135
S.Holdcroft y L.Funt, *J.Electroanal.Chem.*, **240** (1988) 89
- 4 A.El Hourch *et al*, *J.Electroanal.Chem.*, **339** (1992) 1
- 5 L.Galicia *Reporte de investigación Post-Doctoral U. de Poitiers, France* 1992
- 6 W.Baoxing, S.Fayi y D.Shaojun. *J.Electroanal.Chem.* **353** (1993) 43
- 7 T.Hagiwara, T.Demura y K.Iwata. *Synth.Met.* **18** (1987) 317
- 8 N.Oyama y T.Ohsaka. *Synth.Met.* **18** (1987) 375
- 9 S. Gutierrez, *Tesis, Universite Pierre et Marie Curie*, 1992
- 10 I. De Gregori, F. Bedioui y J. Devynck, *J.Electroanal.Chem.*, **238** (1987) 197
- 11 F.W.M.Nyasulu y H.A.Mottola, *J.Electroanal.Chem.*, **239** (1988) 175
- 12 P.G.Pickup y R.A. Osteryoung, *Inorg.Chem.* **24** (1985) 2707
- 13 X.Ren y P.G.Pickup, *J.Electroanal.Chem.*, **365** (1994) 289
- 14 L. Galicia, I. González e Y. Meas. *React.Kinet.Catal.Lett.*, **44** (1991) 109
- 15 J.G. Ibáñez, I. González y M.A. Cárdenas, *J.Chem.Educ.* **65** (1988) 173

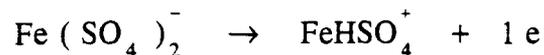
CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo se muestra que la selección de las condiciones experimentales de estudio, a partir de análisis del predominio de las especies químicas en solución, es de gran importancia.

En la primer parte de esta tesis, se presenta la caracterización electroquímica del sistema de Hierro en ácido sulfúrico. El conocimiento previo, de un estudio termodinámico, permitió establecer que en solución de H_2SO_4 1 M, las especies predominantes, de acuerdo al intervalo de pH estudiado son a) FeSO_4^+ a $\text{pH} < 1$ y b) $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ a $\text{pH} > 1$. La existencia de estas diferentes especies químicas de Fe(III) se ponen en evidencia a través de sus correspondientes coeficientes de difusión, que aquí reportamos.

Otra aportación de este estudio, está relacionada con el mecanismo de transferencia de electrones que siguen cada una de las especies de hierro-sulfato en medio ácido sulfúrico. De los resultados obtenidos por voltamperometría cíclica y EDR, se llegó a la conclusión de que estas especies, al participar en una reacción heterogénea, lo hacen por medio de un mecanismo de esfera interna.

Cuando se evaluaron los parámetros cinéticos para Fe(III)- SO_4 , se observó que los valores de j_0 (densidad de corriente de intercambio) cambian de acuerdo de la especie química participante en el proceso redox. Los valores de i_0 disminuyen cuando se presenta un cambio en el número de coordinación entre el Fe(II) y el Fe(III), durante el proceso electroquímico. Esto se puede asociar a un proceso químico acoplado a la transferencia de electrones, en este caso, sería la modificación de la esfera de coordinación. Esto se presenta, cuando el estudio se realiza a $\text{pH} > 1$, donde la reacción redox representativa es



El interés por el estudio del sistema Fe-SO₄, se debe a las propiedades electrocatalíticas que exhibe con respecto a la reducción de O₂ en solución. Sin embargo, el entendimiento del mecanismo que sigue este sistema es muy complejo, ya que en la solución van a estar presentes un gran número de especies químicas. Para simplificar este problema se propone en este trabajo atrapar las especies químicas de hierro, que presentan propiedades electrocatalíticas, en una matriz polimérica.

En una segunda parte de esta tesis, en primer término se estableció la sistematización experimental para el proceso de electropolimerización. Este tipo de procesos ha sido poco desarrollado en México y que en los últimos años ha despertado un gran interés en los científicos a nivel mundial.

En este trabajo se presentan estudios de electropolimerización de: Polianilina, Poli-(5-amino-1,10-fenantrolina) y Poli-[tris (5-amino-1,10-fenantrolina) Hierro II]. Este último sistema, fue probado como electrocatalizador de oxígeno molecular, obteniéndose resultados muy alentadores, sin embargo, es necesario realizar estudios más detallados para establecer el mecanismo de la reacción electrocatalítica.

ANEXO 1
DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y
EQUIPO UTILIZADO

Estudio del sistema Fe(II)/Fe(III)

REACTIVOS

Se utilizaron los siguientes reactivos: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (Técnica Química); FeSO_4 (Baker); H_2SO_4 (Merck); N_2 (Infra); NaOH (Merck). Todos son grado analítico y fueron usados sin purificar. El agua utilizada para las disoluciones es agua destilada, desionizada en un equipo Milli Q, que proporciona un agua de calidad 18 MW cm. Para la preparación de las soluciones de Hierro, la sal correspondiente fue disuelta en una solución de H_2SO_4 1M, antes de utilizar la solución de hierro, ésta se dejó envejecer una noche, pues cuando se utilizó inmediatamente después de prepararla, los resultados no resultaron reproducibles. Este fenómeno fue observado anteriormente por Angel¹

En los experimentos a pH superiores a cero, este se modificó adicionando NaOH sólido.

ELECTRODOS

Como referencia, se utilizó un electrodo de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat})$ Tacussel. El electrodo auxiliar utilizado fue una barra de grafito con mayor área superficial que el electrodo de trabajo. Se utilizaron cuatro diferentes electrodos de trabajo de disco rotatorio: Oro, Platino, Carbón Vítreo (GC) comerciales marca Tacussel y uno de Pasta de Carbón (PC) preparado en el laboratorio.

Preparación del electrodo de pasta de carbón: Se mezcló Carbón y aceite mineral gota a gota hasta obtener una consistencia de pasta. Luego se rellenó una punta de Teflón como se muestra en la figura 1; en ésta se aprecia el

alambre de cobre que hace contacto entre la pasta de carbón y el sistema de rotación.

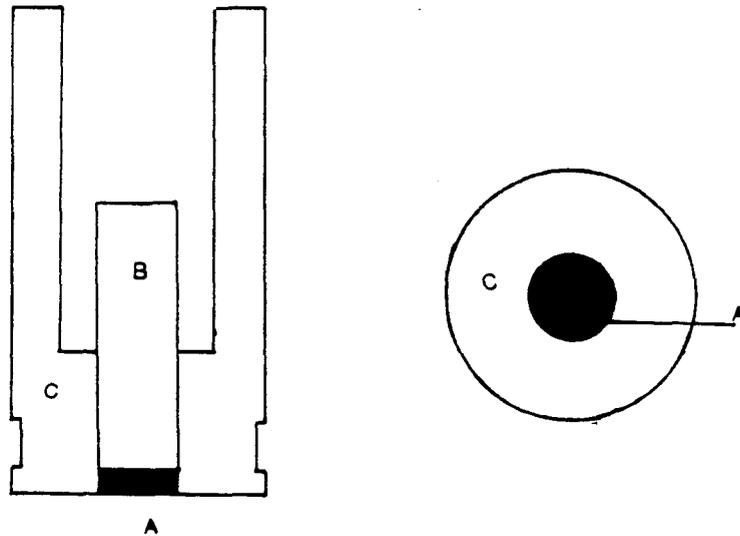


Fig. 1. Esquema del electrodo de disco rotatorio de Pasta de Carbón preparado.

- a) Pasta de Carbón
- b) Alambre de Cobre
- c) Teflón.

EQUIPO:

En los experimentos de Voltamperometría Cíclica (VC) y de disco rotatorio, se utilizó el siguiente equipo:

- Potenciostato PRT 20-2X Tacussel
- Generador de señales triangulares y rectangulares GSTP4 Tacussel
- Graficador Hewlett Packard 7090A
- Sistema de rotación de electrodo
- Multímetro Hewlett Packard 3478A

EXPERIMENTOS DE LA PREPARACIÓN DE POLÍMEROS CONDUCTORES

a) Preparación de PANi

REACTIVOS

En la preparación de la polianilina se utilizaron soluciones de anilina 0.1 M preparadas a partir de anilina Baker r.a. recién destilada. La destilación se realizó a presión ambiente o al vacío y el destilado se conservó en atmósfera inerte de N_2 . Como electrolito soporte se utilizó una solución de H_2SO_4 1 M preparada a partir de H_2SO_4 Merck p.a. esta solución se utilizó sin purificar. Para imponer los valores de pH se utilizó NaOH sólido.

ELECTRODOS

El electrodo de trabajo utilizado para la preparación del PANi es un electrodo de Oro Tacussel. El contraelectrodo es una barra de carbón vítreo y el electrodo de referencia utilizado es un electrodo de $Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4(sat)$ Tacussel.

b) Preparación de Poli-[tris(5-amino-1,10-Fenantrolina)Hierro(II)]

Este polímero fue preparado electroquímicamente por voltamperometría cíclica en el intervalo de -0.220 a 0.800 V/ESM. A partir de una solución recién preparada de 5-amino-1,10-Fenantrolina (Polysciencies) de concentración $1 \times 10^{-3}M$ y $FeSO_4$ $4 \times 10^{-4}M$. El electrolito soporte utilizado fue H_2SO_4 (Merck p.a.)

CELDA

La celda utilizada se muestra en la figura 2, es de Pyrex y se compone de lo siguiente: una entrada y salida para el gas que se desee y tres entradas para los electrodos. Para disminuir el potencial de caída óhmica, se utilizó un capilar de Luggin.

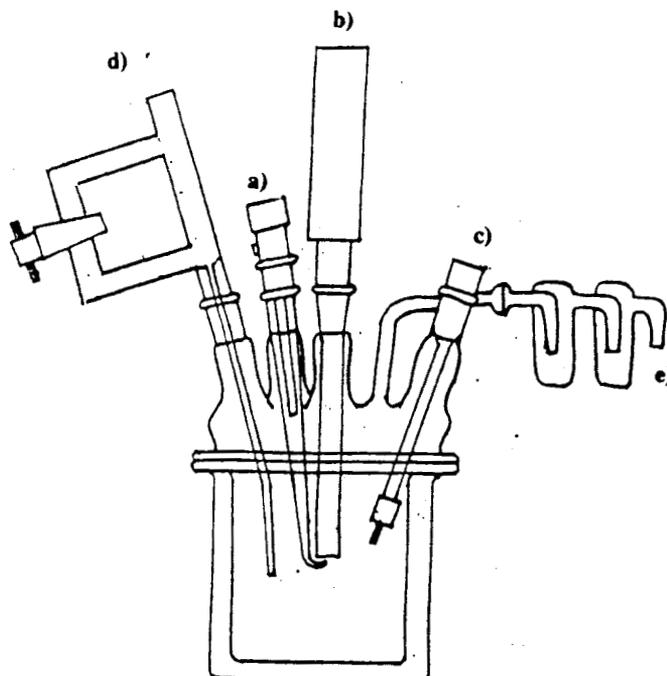


Fig. 2. Celda de trabajo utilizada. a) Electrodo de Referencia, b) Electrodo de Trabajo, c) Electrodo auxiliar, d) entrada de Gas, e) salida del Gas

PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS

Inicialmente, los electrodos de Pt, Au y GC se devastaron hasta obtener una superficie uniforme; luego fueron pulidos a espejo con alúmina Buehler de diferente tamaño de partícula, en el siguiente orden: 1.0 mm 0.3 mm. y 0.05 mm. sobre un paño marca Buehler.

A los electrodos de Au y Pt se les aplicó un programa de potencial entre sus límites se electroactividad en H_2SO_4 1F hasta obtener el voltamperograma característico de cada metal; los mismos se muestran en la figura 3 y 4.

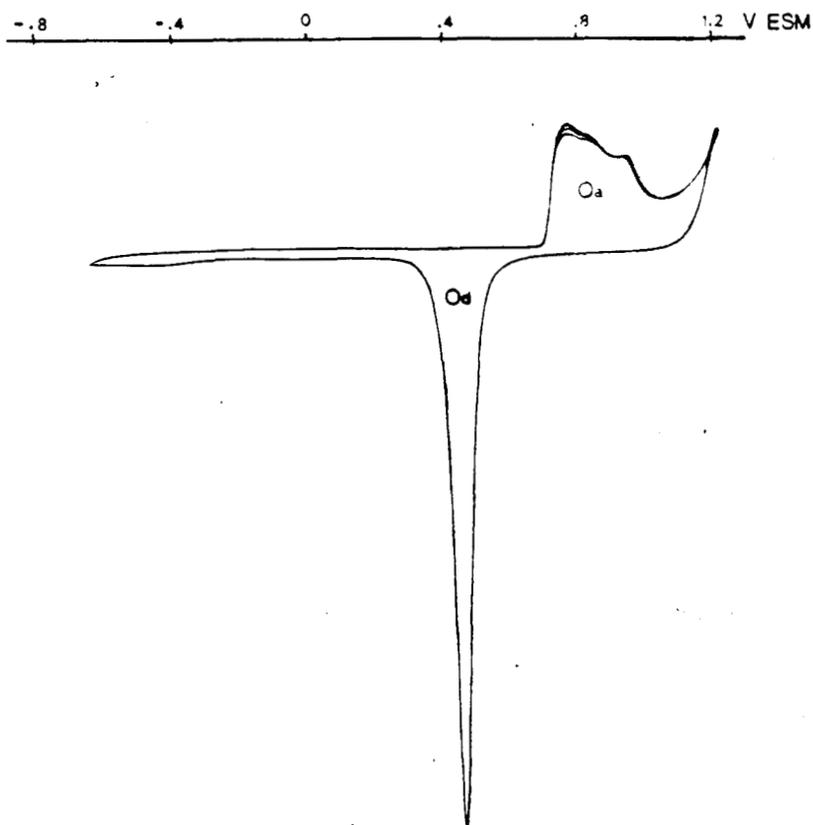


Fig. 3. Voltamperograma Cíclico característico del electrodo de Oro en H_2SO_4 1M.
 $v = 50$ mV/s.

En el voltamperograma del electrodo de Oro se observa aprecia la zona correspondiente a la adsorción de oxígeno O_a y la zona O_d que corresponde a la desorción de oxígeno. En el VC del electrodo de Platino, tenemos dos sistemas;

el que corresponde a la adsorción y desorción de oxígeno O_a y O_d y el proceso de adsorción y desorción de Hidrógeno H_a y H_d .

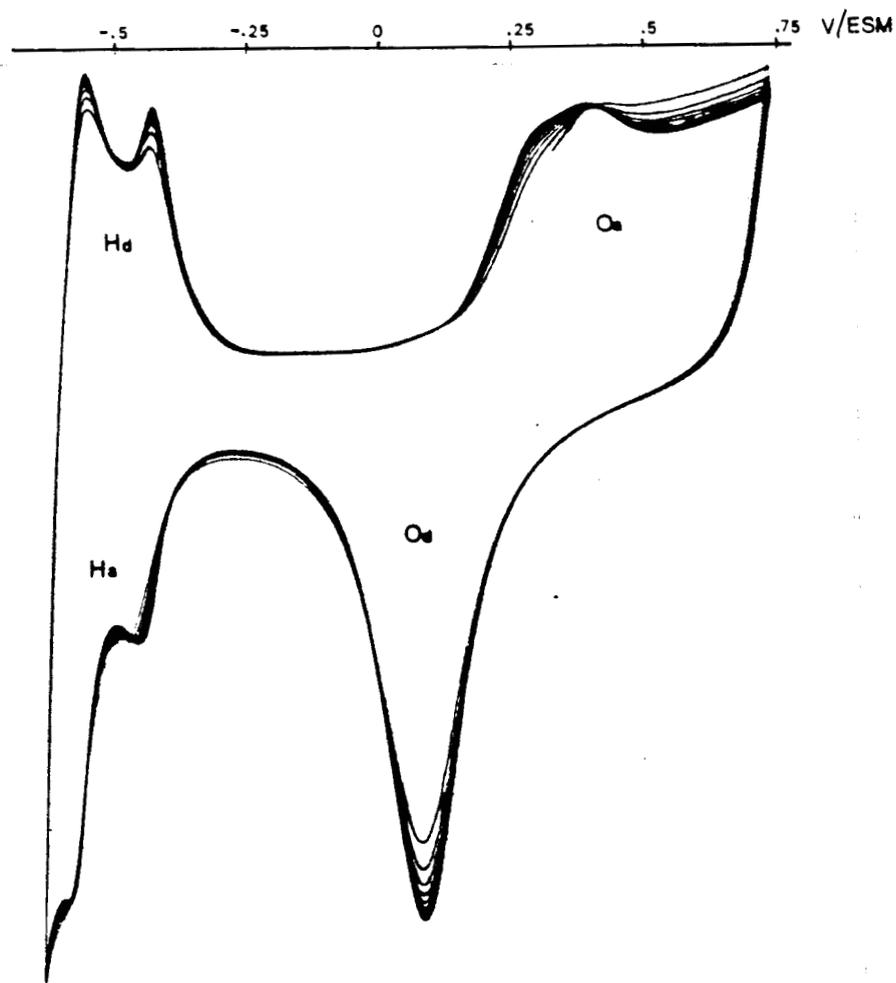


Fig. 4. Voltamperograma Cíclico característico del electrodo de Platino en H_2SO_4 1M. $v = 50$ mV/s.

Previo a cada experimento, la superficie de los electrodos fue renovada, puliendo a espejo con alúmina de tamaño de partícula 0.3 μ m y 0.05 μ m; luego de ser pulidos, los electrodos fueron sometidos a ultrasonido por 10 minutos, en un baño de agua desionizada para desprender cualquier partícula de alúmina presente.

Así mismo se obtuvo el voltamperograma cíclico del GC recién pulido para

comprobar la ausencia de especies adsorbidas y verificar los límites de electroactividad. El VC no presenta ningún cambio observable cuando fue tratado con $K_3[Fe(CN)_6]$, procedimiento recomendado para eliminar óxidos superficiales en los electrodos de GC. Puesto que estos óxidos se forman cuando el electrodo está expuesto al aire por largos períodos de tiempo, se optó por renovar su superficie con alúmina previo a cada experimento y así evitar el tratamiento con $K_3[Fe(CN)_6]$, que puede ser una fuente de contaminación.

El electrodo de pasta de carbón preparado nuevamente para cada experimento, para evitar especie adsorbida debido a la gran porosidad de este material. Al obtener un voltamperograma cíclico para este electrodo, se encontró una total ausencia de procesos redox en su intervalo de electroactividad.

ÁREA DE LOS ELECTRODOS

Electrodo de Oro: Para calcular el área activa de este electrodo, se utilizó el método de desorción de oxígeno². Por este método se obtiene una monocapa de oxígeno sobre el electrodo de Oro manteniendo el electrodo a 1.8 V/ENH en H_2SO_4 1M durante 100 segundos; luego la monocapa se desorbe al aplicar un barrido catódico de potencial y se integra la carga. Se estima que a 1 cm² de área real le corresponden 386 μC . A partir del área de desorción de oxígeno, se obtuvo un área real de 0.0956 cm²; en área geométrica de este electrodo es de 0.0314 cm². El factor de rugosidad es el cociente del área real y el área geométrica. En este caso el factor de rugosidad obtenido es 3.044

Electrodo de Platino: En el cálculo del área real de este electrodo, se utilizó en proceso correspondiente a la adsorción de hidrógeno mostrada en la figura 3b. Se calculó el área de sitios activos totales tomando $\Theta = 0.77$ y que a 1 cm²

corresponden $210\mu\text{C}$. Se obtuvo un área real de 0.0481 cm^2 el área geométrica es 0.0314 cm^2 . En consecuencia el factor de rugosidad es de 1.53

Electrodo de Carbón Vítreo: Para el electrodo de carbón vítreo se obtuvo únicamente el área geométrica que tiene un valor de 0.0707 cm^2 .

ANEXO 2

MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES.

En reacciones redox homogéneas el término esfera se refiere a la esfera de coordinación del centro metálico; la diferencia de ambos mecanismos es que en un proceso de esfera externa, la esfera interna de coordinación permanece intacta durante la transferencia de electrones, en cambio en un mecanismo de esfera interna, la transferencia de electrones se efectúa mediante un ligante común.

De manera análoga a los mecanismos de transferencia de electrones en las reacciones redox en solución, en las reacciones electroquímicas se distinguen dos rutas para la transferencia de electrones entre el electrodo y la especie electroactiva: Mecanismos de esfera Externa y de esfera Interna. En este caso, estos términos se refieren a si la transferencia de electrones se efectúa en el plano interno o externo de Helmholtz por lo que hablando con propiedad los mecanismos debieran designarse como de plano interno y de plano externo. En un mecanismo de Plano Externo, la transferencia de electrones se efectúa a través de las moléculas del solvente o de algún electrolito indiferente, la especie electroactiva no interacciona directamente con metal del electrodo. En cambio, si para efectuar la transferencia de electrones, la especie electroactiva interacciona directamente con el electrodo, el mecanismo se designa de plano interno, porque la especie se acerca hasta el plano interno de Helmholtz³. Por lo tanto, las reacciones con mecanismo de plano interno, se ven altamente influenciadas por el material del electrodo.

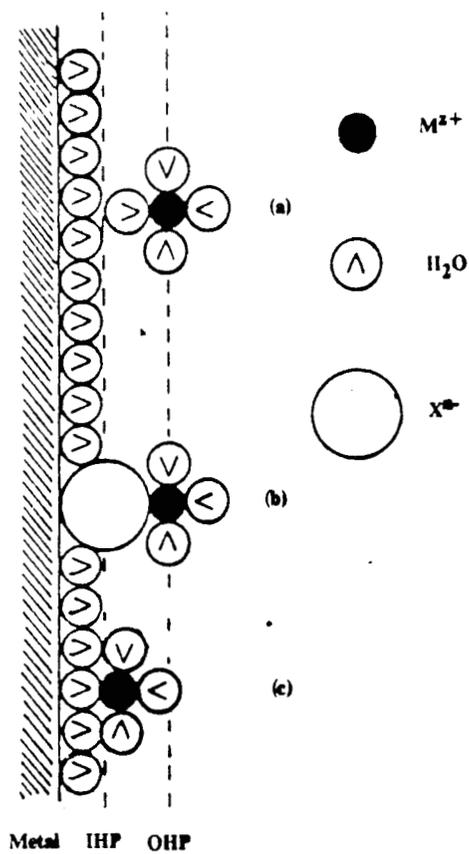


Fig. 4. Representación esquemática de la interface metal-electrolito y sitios de reacción para mecanismos de esfera externa (a, c) y mecanismos de esfera interna (b)

BIBLIOGRAFIA

- ¹ D.H. Angell y T. Dickson. *J.Electroanal. Chem.* **35** (1972) 55
- ² R.Wood, A. J. Bard, *Electroanalytical Chemistry* Vol. 9, 1976 Marcel Dekker, New York
- ³ C.H. Bamford y R.G.Compton. *Comprehensive Chemical Kinetics.* Vol 26. 1986 ELSEVIER pp 9-10