

Efecto del pH y el grado de oxidación en el volumen de recubrimientos de polímeros electroactivos

Florit, M.I.⁽ⁱⁱ⁾; Moina, C.⁽ⁱ⁾; Molina, F.⁽ⁱⁱⁱ⁾; Posadas, D.⁽ⁱⁱ⁾; Ybarra, G.⁽ⁱ⁾

⁽ⁱ⁾INTI-Procesos Superficiales

⁽ⁱⁱ⁾INQUIMAE-DQIAQF, FCEN, UBA

⁽ⁱⁱⁱ⁾INIFTA, FCE, UNLP

Introducción

Los polímeros rédox, tales como el $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{pvp})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$, tienen aplicaciones en biosensores y elementos de electrónica molecular. Se caracterizan por tener centros rédox ($\text{Os}^{2+/3+}$) en una matriz electroinactiva (pvp) que posibilitan la conducción eléctrica mediante un mecanismo de salto de electrones entre sitios rédox. En las anteriores Jornadas^[1] presentamos una caracterización de la morfología y el espesor de las películas poliméricas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), que se completa^[2] con el presente trabajo, cuyo objetivo es determinar el efecto del pH y el potencial de electrodo sobre el volumen de las películas.

Los cambios de volumen de los polímeros electroactivos, referidos a veces como *swelling*, son importantes no sólo por su interés intrínseco, sino también porque afectan transporte de carga y tienen potenciales aplicaciones en actuadores mecánicos. La poli(4-vinilpiridina) o pvp es una base débil y al protonarse puede aumentar su volumen debido a la incorporación de solvente y a la repulsión electrostática entre los sitios cargados. Mediante la técnica de AFM resulta posible la observación directa de los efectos del pH sobre la morfología del polímero.

Un efecto similar puede ser provocado por cambios en el estado de oxidación de un polímero como el $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{pvp})_{10}\text{Cl}]^{2+/3+}$, induciendo un cambio en el volumen de equilibrio, cuya magnitud puede seguirse mediante una observación de microscopía óptica.

Descripción experimental

Para las medidas de AFM, se depositaron películas poliméricas por *drop coating* y *spin coating* sobre silicio monocristalino, sustrato que aporta una superficie atómicamente plana. Las medidas de AFM fueron llevadas a cabo con un microscopio Surface Imaging System, en modo no-contacto. Los cambios de volumen durante la conmutación rédox fueron medidos *in situ* con un microscopio óptico con captura digital de imagen, empleando en este caso un electrodo cilíndrico (\varnothing 0.5 mm) de grafito recubierto con el polímero.

Resultados

En la Fig. 1 se muestra la imagen AFM de un recubrimiento polimérico *drop coating* luego de estar en contacto con una solución de pH 7 (Fig. 1a) y pH 0 (Fig. 1b). Las escalas para ambas imágenes son idénticas, por lo que resulta evidente que el recubrimiento ocupa un volumen mayor después de la inmersión en la solución ácida. Esto puede interpretarse como producto de una absorción considerable de solución que conduce a la formación de una estructura tipo gel.

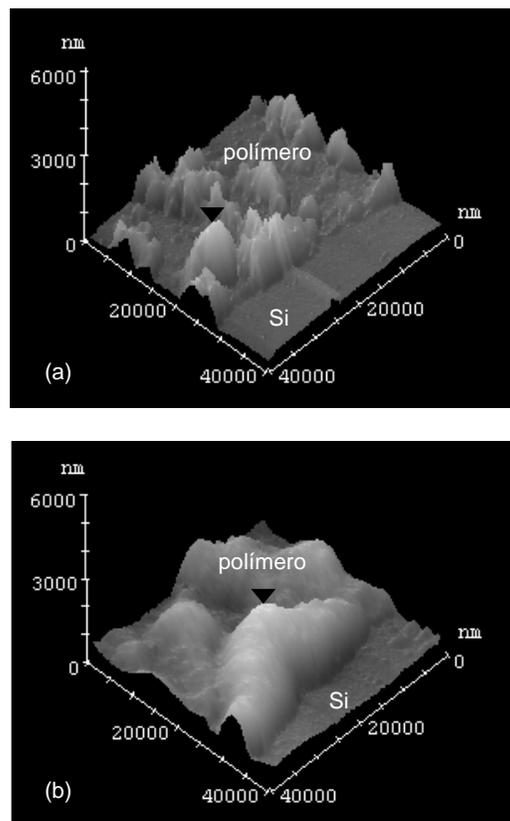


Figura 1: Imágenes AFM de películas depositadas sobre Si monocristalino: (a) pH 7; (b) pH 0. Los triángulos negros son puntos de referencia.

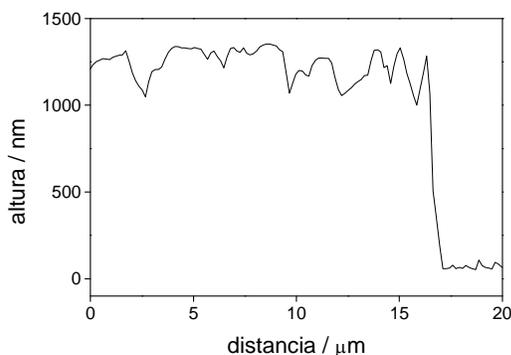
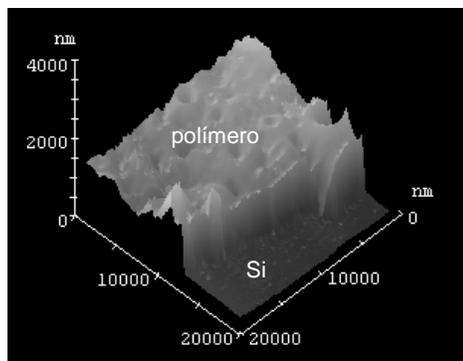
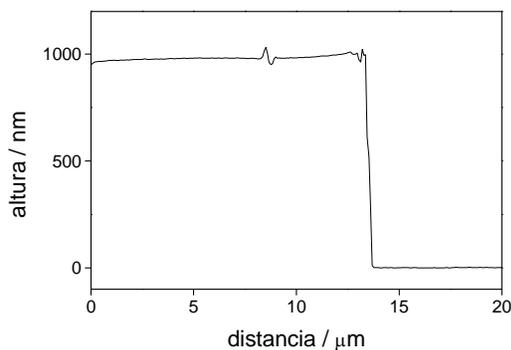
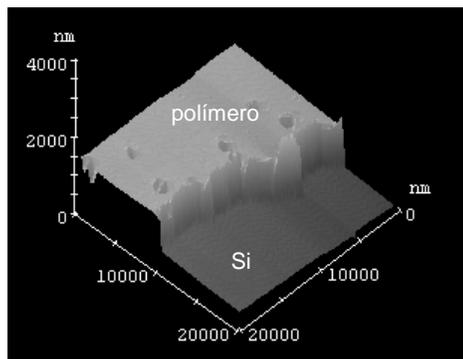


Figura 2: Imágenes AFM junto con un perfil típico de películas depositadas sobre Si monocristalino ($20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$, $\Delta z = 4\ \mu\text{m}$) luego de equilibrar su volumen con una solución de pH 7 (arriba) y pH 4 (abajo).

Para una determinación cuantitativa del aumento de volumen del polímero se emplearon películas *spin coating* de espesor constante (Fig. 2). En los casos en que resulta posible conseguir un escalón bien definido entre la película y un sustrato liso, pueden hacerse determinaciones precisas de espesores por microscopía de fuerza atómica a través de medición de la altura del escalón.^[3]

Para estudiar la dependencia del volumen del polímero con su estado de oxidación, el polímero fue depositado en una barra de grafito, cuya área proyectada fue medida digitalmente. El volumen del polímero varía en forma aproximadamente sigmoideal con el potencial de electrodo.

Los resultados fueron interpretados mediante modelos termodinámicos desarrollados para polielectrolitos. En particular, se propuso^[2] un modelo simple que permite ajustar los resultados experimentales de aumento de volumen con la acidificación del medio o la oxidación de los sitios rédox. Como parámetros de ajuste es posible obtener la constante de acidez del piridonio ($pK = 3.4$, en buen acuerdo con valores obtenidos por otros métodos) y el aumento del volumen molar tanto de los sitios rédox al ser oxidados como de las unidades monoméricas al protonarse.

Conclusiones

En este trabajo se investigó el *swelling* de recubrimientos de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{pvp})_{10}\text{Cl}]\text{Cl}$ mediante observación directa mediante microscopía de fuerza atómica y microscopía óptica. Se encontró que el polímero aumenta su volumen cuando es puesto en contacto con soluciones de pH decreciente y que estos cambios son reversibles. El *swelling* del polímero reducido puede atribuirse a la protonación de los grupos piridilo de la poli(4-vinilpiridina). Por otro lado, al ser oxidado el polímero también aumenta su volumen, debido al aumento de carga del polímero. Los resultados experimentales fueron explicados en base a un modelo termodinámico simple.

Referencias

- [1] G. Ybarra, C. Moína, M.I. Florit, D. Posadas, "Morfología y electroquímica de polímeros redox", 4^{as} Jornadas de Desarrollo e Innovación, 11/2002, INTI.
- [2] G. Ybarra, C. Moína, F.V. Molina, M.I. Florit, D. Posadas, "Morphology and Swelling of Os(II) Polyvinyl Bypyridile Films. The Influence of pH and Applied Potential", *Electrochimica Acta*, en prensa.
- [3] D.A. Egidi, C.B. Mendive, P.A. Corengia, M.O. Quinteiro, G.O. Ybarra, C.A. Moína, "Caracterización mediante AFM de películas delgadas depositadas por PVD", Congreso Regional de Ensayos No Destructivos, 10/2000, Mar del Plata, Argentina

Para mayor información contactarse con:
Gabriel Ybarra – gabriel@inti.gov.ar