

Morfología y electroquímica de polímeros redox

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

⁽ⁱ⁾ Centro de Investigación y Desarrollo sobre Electrodeposición y Procesos Superficiales (CIEPS)

⁽ⁱⁱ⁾ Instituto Nacional de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)

INTRODUCCIÓN

Los polímeros redox son un tipo de polímeros conductores con aplicaciones en electrocatalisis, biosensores y elementos de electrónica molecular. Se caracterizan por tener centros redox en una matriz electroinactiva; el transporte de carga ocurre por *hopping*, un mecanismo que involucra el *salto* de electrones de un sitio redox a otro. En este trabajo, se empleó el polímero redox $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{pvp})_x\text{Cl}]\text{Cl}$. En la Figura 1 puede observarse que los sitios redox (complejos de osmio) quedan unidos a la cadena de polivinilpiridina (pvp) por coordinación. La fracción de grupos piridilo que actúa como ligante es $1/x$ y puede ser establecida durante la síntesis. En este trabajo se presentan algunos aspectos de la caracterización morfológica y electroquímica de este polímero.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y métodos

Se sintetizó el complejo $\text{cis-Os}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ ^[1], cuya identidad fue confirmada por espectroscopia uv-visible. La coordinación de la polivinilpiridina (pvp) con el complejo para formar $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{pvp})_x\text{Cl}]\text{Cl}$ fue llevada a cabo por calentamiento a reflujo de una solución de complejo con pvp. Se usaron soluciones de polímero con diferente relación de vinilpiridina a Os ($5 < x < 20$). Con estas soluciones se prepararon dos tipos de películas: (i) *drop coating*: se depositó una gota de volumen conocido sobre la superficie de un electrodo en reposo; (ii) *spin coating*: se procedió de forma similar, con la diferencia que el electrodo fue sometido a una rotación de 3000 rpm.

Instrumental

Las medidas de AFM fueron realizadas con un microscopio Surface Imaging Systems GmbH. El espesor de las películas fue determina-

do mediante la medición de la altura del escalón formado entre el depósito y el sustrato de Si al remover mecánicamente parte del polímero. Las mediciones electroquímicas fueron realizadas con un potenciostato PAR 273A. Los espectros infrarrojos fueron adquiridos en un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) Nicolet 550 Series II.

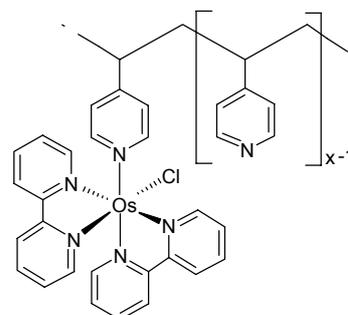


Figura 1. Estructura esquemática del polímero redox $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{pvp})_x\text{Cl}]\text{Cl}$.

RESULTADOS

Espectroscopia infrarroja

Se adquirieron los espectros infrarrojos de polímeros con diferente contenido de sitios redox. Se encontró que la relación de áreas de bandas atribuidas a la pvp y a los ligandos del complejo de osmio pueden ser empleadas para determinar el contenido de sitios redox (ver Figura 2).

Microscopía de Fuerza Atómica

Las imágenes AFM de las películas formadas por *drop coating* y por *spin coating* muestran diferencias de importancia. En las primeras, se encontraron variaciones significativas en espesor y características morfológicas, aún dentro de un mismo filme. Las segundas, en cambio, son mucho más reproducibles y homogéneas en espesor. En la Figura

3, se muestra una imagen AFM de una película depositada por spin coating sobre Si monocristalino, donde parte del filme fue removido mecánicamente, dejando expuesto al Si base.

Por otro lado, se estudió el efecto del pH sobre el espesor de las películas. El piridilo es una base débil y por lo tanto se protona en medio ácido, provocando un ingreso de contraiones y agua. Como consecuencia, la película se hincha y aumenta de espesor. Se encontró que el espesor de las películas no varía más del 10 % en el rango alcalino o cercano a la neutralidad, pero crece considerablemente a $\text{pH} < 4$.

Mediciones electroquímicas

Se hicieron mediciones de voltametría cíclica con electrodos modificados con películas de polímero redox. Según la velocidad de barrido v empleada, se observó difusión acotada (a baja v , la corriente de pico es proporcional a v) y difusión semiinfinita (a alta v , la corriente de pico es proporcional a $v^{1/2}$), con comportamiento reversible.

La cinética y el mecanismo de la mediación redox (reacciones de transferencia de carga con especies en solución) está siendo actualmente estudiada.

CONCLUSIONES

Se presentó un método de determinación de contenido de sitios redox para películas formadas con el polímero redox sintetizado mediante espectroscopía infrarroja. Mediante la microscopía de fuerza atómica, se observaron las diferencias morfológicas que resultan según las técnicas de preparación de películas más usuales. Adicionalmente, se observó el efecto de hinchamiento (*swelling*) a pH ácido. Las mediciones electroquímicas efectuadas en electrodos modificados con estas películas muestran el comportamiento correspondiente a especies redox inmovilizadas en equilibrio termodinámico con el potencial de electrodo^[2].

Agradecimientos

A Leo Slep y Mario Feliz por sus sugerencias en las síntesis; a Pablo Rouge por los espectros uv-visible.

Referencias

- [1] E. M. Kober, J. V. Caspar, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 4587.
 [2] A.P. Doherty, M.A. Stanley, J.G. Vos, *Analyst*, Sept. 1995, vol. 120, 2371.

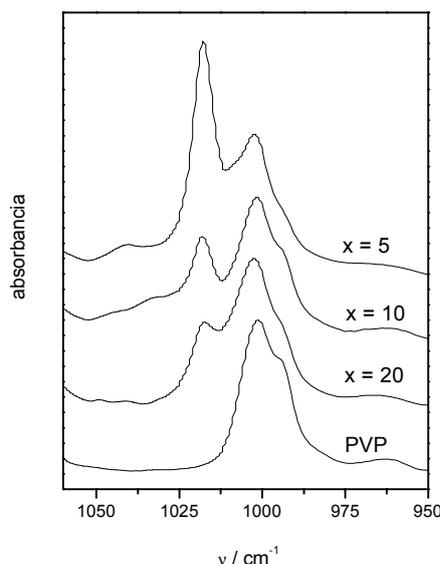


Figura 2. Detalle de los espectros infrarrojos para películas de $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{pvp})_x\text{Cl}]\text{Cl}$. La relación de las áreas de las bandas es proporcional al contenido de sitios redox.

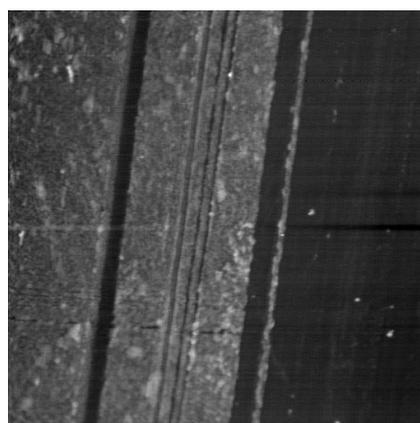


Figura 3. Imagen AFM de una película depositada por spin coating sobre Si monocristalino ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, $\Delta z = 42 \text{ nm}$). El espesor medio de la película fue estimado en $6.7 \text{ nm} \pm 0.5 \text{ nm}$. Parte del film fue removido mecánicamente, dejando expuesto al Si base.

Para mayor información contactarse con:

Gabriel Ybarra – gabriel@inti.gov.ar

[Volver a página principal](#) ◀