



Universitat Autònoma de Barcelona



ICMAB



Consell Superior
d'Investigacions Científiques

**MATERIALS HÍBRIDS FUNCIONALS DE TIPUS
MOLECULAR. HEXACIANOFERRAT INTEGRAT EN
POLÍMERS CONDUCTORS COM A ELÈCTRODES EN
BATERIES RECARREGABLES DE LITI**

Glòria Torres Gómez

MEMÒRIA PRESENTADA PER A OPTAR AL GRAU DE DOCTOR EN CIÈNCIES
QUÍMIQUES

Juliol 2001

A la meva família

AGRAÏMENTS

Vull agrair de tot cor l'ajut que he rebut de totes les persones que han fet possible, directament o indirecta, que finalment pugueu tenir aquesta Tesi a les vostres mans. Són tants els amics que he fet durant la Tesi i tantes les persones que m'han recolzat i aconsellat, que si intentés nomenar-les una per una segur que m'oblidaria d'algú, i això seria imperdonable. Per això només us puc dir: Moltes gràcies a tots!

PEDRO GÓMEZ ROMERO, Investigador Científic de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC).

CERTIFICA

Que Glòria Torres Gómez, Llicenciada en Ciències Químiques, ha portat a terme sota la seva direcció el treball que porta per títol "Materials híbrids funcionals de tipus molecular. Hexacianoferrat integrat en polímers conductors com a elèctrodes en bateries recarregables de liti", i que queda recollit en aquesta memòria per optar al grau de Doctora en Ciències Químiques.

I perquè així consti, signa aquest certificat.

Bellaterra, 27 de juliol del 2001

Dr. Pedro Gómez Romero

ÍNDIX GENERAL

I. INTRODUCCIÓ

II. PART EXPERIMENTAL

III. PRIMERA PART: EXPERIMENTS FOTOELECTROQUÍMICS

IV. SEGONA PART: L'HÍBRID PPI-HCF

V. TERCERA PART: L'HÍBRID PAni-HCF

VI. CONCLUSIONS

VII. ABREVIACIONS

VIII. PUBLICACIONS DERIVADES D'AQUEST TREBALL DE RECERCA

I. INTRODUCCIÓ

ÍNDIX DE LA INTRODUCCIÓ

1. POLÍMERS ORGÀNICS CONDUCTORS (POCs)

1.1. Dopatge i conductivitat electrònica en els Polímers Orgànics Conductors

1.2. Els Polímers Orgànics Conductors com a elèctrodes en cel·les electroquímiques

2. CEL·LES ELECTROQUÍMIQUES REVERSIBLES DE LITI

3. HÍBRIDS ORGÀNIC-INORGÀNICS

4. OBJECTIUS

5. BIBLIOGRAFIA

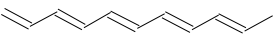
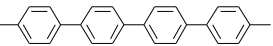
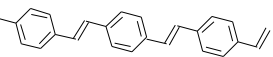
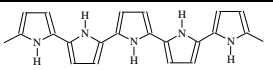
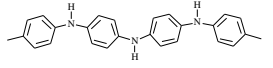
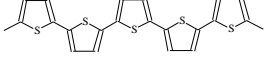
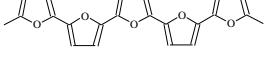
I.INTRODUCCIÓ

I.1. ELS POLÍMERS ORGÀNICS CONDUCTORS

Els polímers conductors han generat en els darrers anys un gran interès, tot i que els seus orígens són força antics. Aquests materials, malgrat ser polímers orgànics, es caracteritzen per posseir una conductivitat electrònica alta i poden mostrar una sèrie de propietats que van des del comportament semiconductor a una conductivitat gairebé metàl·lica.

A la taula I.1 es representen les estructures ideals d'alguns dels polímers orgànics conductors més representatius i la data en la qual es va publicar per primera vegada la seva obtenció com a materials conductors.

Taula I.1. Estructures esquemàtiques i cronologia dels polímers orgànics conductors més rellevants.

Nom		Any ^a	Estructura ^b	Ref
Poliacetilè	PAC	1977		1-3
Poli(<i>p</i> -fenilè)	PFP	1979		4
Poli(<i>p</i> -fenilenvinilidè)	PFV	1979		5
Polipirrol	PPi	1979		6
Polianilina	PAni	1980		7
Politiofè	PT	1981		8
Polifurà	PF	1981		8

^a Any de la primera publicació com a polímer conductor. ^b Estructures lineals idealitzades

El polímer conductor per excel·lència, el poliacetilè, es va sintetitzar per primera vegada el 1958, tot i que fins als anys setanta¹⁻³ no es va descobrir que les seves propietats elèctriques podien ser modificades radicalment mitjançant un tractament amb agents oxidants, en el procés anomenat “dopatge”. Des de llavors els avenços fets en aquesta àrea de la química s’han succeït ràpidament, amb el descobriment de nous polímers orgànics conductors i les seves propietats que els han fet aplicables en camps tant diversos com catalisi, sensors, fotoconductivitat, cel·les reversibles de liti, etc. Les seves aplicacions comercials es basen en la combinació de diverses propietats com són el seu baix pes, la seva processabilitat (especialment en el cas de derivats solubles), la seva conductivitat electrònica o el seu comportament com a semiconductors.

I.1.1.Dopatge i conductivitat electrònica en els polímers orgànics conductors

En general els polímers conductors es poden dopar amb portadors de càrrega positius (forats, dopatge tipus *p*) mitjançant una reacció química d’oxidació, o bé amb portadors de càrrega negatius (electrons, dopatge tipus *n*) mitjançant un procés de reducció. El poliacetilè és un bon exemple de polímer conductor que pot sofrir ambdós tipus de dopatge. Tanmateix, són els polímers amb dopatge de tipus *p* els més abundants i els que més sovint han estat estudiats i descrits a la literatura.

En la seva forma oxidada, els polímers conductors de tipus *p* estan dopats amb anions (es a dir, els anions s’incorporen a l’estructura per tal de compensar les càrregues positives del dopatge) i posseeixen forats deslocalitzats en una banda de conducció de tipus π^* . El procés de dopatge (oxidació) introdueix solitons, polarons o bipolarons en l’estructura del polímer, que són els principals portadors de càrrega. Per exemple, en el cas del polipirrol s’ha proposat la formació de polarons i bipolarons com a espècies conductores, tal i com es representa a la Figura I.1⁹.

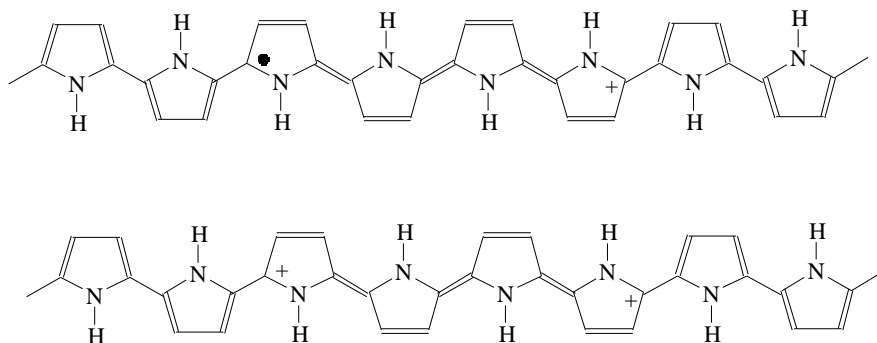


Figura I.1. Espècies conductores proposades per al polipirrol: polaró (a la part superior de la figura) i bipolaró. Es representen per a quatre unitats monomèriques.

Idealment les cadenes monodimensionals són infinites, alineades en la direcció de la conducció. Però a la pràctica tenen una mida finita i la conducció té lloc en les tres dimensions. Per tant, la conductivitat sovint bé limitada pels salts entre cadenes més que no pas per la resistència a la conducció al llarg de les cadenes. Si s'obtingués un material químicament i estructuralment perfecte s'ajudaria als processos de conducció tant pel fet d'haver creat una mobilitat dels portadors de càrrega a llarg terme i no impedida al llarg dels segments com per haver permès un empaquetament més regular i compacte de les cadenes, en existir menys ramificacions i defectes químics.

La reducció dels polímers conductors de tipus p té lloc amb la consegüent expulsió dels anions i provoca la pèrdua de la conductivitat electrònica per a donar lloc a la forma neutra del polímer, no dopada i aïllant elèctricament.

Els polímers conductors també poden, en principi, ser dopats catòdicament amb inserció de cations per a aconseguir la compensació de càrregues negatives al polímer (dopatge de tipus n). Tanmateix, les formes n -dopades són menys estables que les dopades de tipus p , i a la pràctica només s'ha aconseguit el dopatge de tipus n en un nombre limitat de polímers entre els que destaquen el poliacetilè i el poli(p -fenilè)¹⁰.

I.1.2.Els polímers conductors com a elèctrodes en cel·les electroquímiques

A més de les seves interessants propietats de transport, els polímers orgànics es caracteritzen per la seva capacitat de donar i acceptar els electrons de dopatge de forma reversible. Aquesta característica els converteix en sistemes redox adients per a l'emmagatzematge d'energia en cel·les electroquímiques reversibles.

Els valors teòrics de càrrega específica* dels polímers conductors són comparables a aquells dels elèctrodes d'òxids metàl·lics, però no són tan alts com els d'elèctrodes metàl·lics normalment emprats en cel·les reversibles. Per tant, un avantatge en el disseny de cel·les electroquímiques convencionals seria emprar el polímer conductor com a elèctrode positiu en combinació amb un elèctrode negatiu com Li, Na, Mg, Zn, etc.

En general els elèctrodes de liti han sigut els preferits per a ser usats com a ànodes en cel·les electroquímiques reversibles amb polímers, ja que tenen una càrrega específica teòrica molt alta, tot i que la seva recàrrega pot ser limitada per processos de creixement dendrític. De tota manera, també es podrien utilitzar polímers insertadors de cations (de tipus n) com a ànodes juntament amb un càtode polimèric amb un dopatge de tipus p , sempre i quan els seus potencials d'oxidació i reducció relatius fossin suficientment diferents¹¹.

Les propietats que han de caracteritzar un polímer orgànic conductor per a que pugui ser emprat com a elèctrode en una cel·la reversible es poden esquematitzar de la següent manera¹²:

1. Alt nivell de dopatge per unitat de pes i de volum
2. Bona reversibilitat dels processos de dopatge i desdopatge (per a bateries recarregables)
3. Difusió ràpida dels ions dopants en el polímer

*La càrrega específica, amb unitats d'A·h/kg, indica la càrrega que un material és capaç d'emmagatzemar per unitat de massa

4. Alt potencial per als polímers amb dopatge de tipus *p*; baix potencial per als polímers amb dopatge de tipus *n*
5. Estabilitat química, electroquímica i tèrmica ; facilitat de manipulació
6. Estabilitat respecte a la solució d'electròlit
7. Elevada conductivitat

Els polímers conductors de tipus *p* (normalment emprats com a càtodes) intercanvien anions durant els processos de càrrega i descàrrega. Això fa que la concentració de sal en l'electròlit canviï durant el ciclatge (la sal es forma durant la descàrrega a partir dels cations de l'elèctrode negatiu i els anions de l'elèctrode positiu, de manera que s'ha d'emprar suficient dissolvent per a mantenir-la dissolta), fenomen desfavorable per a la càrrega específica i per al funcionament de la cel·la reversible (veure Figura I.2.). Però fins i tot en aquests sistemes, s'han aconseguit cel·les reversibles amb elevades energies específiques i potencials de cel·la superiors a 3.5V¹¹.

Dins de la gamma de polímers orgànics conductors que actualment estan en estudi per a la seva aplicació en cel·les recarregables es troben el poliacetilè, el poli(*p*-fenilè), el polipirrol i la polianilina. Tanmateix, les cel·les reversibles basades en elèctrodes de polímers conductors presenten diversos problemes com el baix voltatge útil, el mecanisme d'acumulació de càrrega esmentat abans, així com valors limitats de densitat d'energia o problemes d'autodescàrrega ràpida que els han fet perdre terreny front a materials inorgànics com els òxids de valència mixta, els quals, malgrat no presentar els problemes anteriors en tenen d'altres com la seva baixa conductivitat electrònica, la lenta difusió dels ions i la seva baixa processabilitat degut al seu caràcter ceràmic, a més d'un límit de descàrrega reversible sovint reduït front al teòric degut a l'existència de transicions de fase.

I.2. CEL·LES ELECTROQUÍMIQUES REVERSIBLES DE LITI

Una bateria és un dispositiu amb una o més cel·les electroquímiques que constitueixen un sistema d'emmagatzematge d'energia capaç de convertir en electricitat l'energia produïda per una reacció química.

Existeixen dos tipus de cel·les electroquímiques, les primàries o no recarregables i les secundàries o recarregables. A diferència de les primàries, les secundàries es caracteritzen perquè són sistemes reversibles que durant la descàrrega es comporten com a cel·les galvàniques mentre que durant la càrrega es comporten com a cel·les electrolítiques.

Les cel·les electroquímiques estan formades per dos elèctrodes, càtode i ànode, separats per un conductor iònic. Tot i que aquests termes només serien estrictament correctes en ser aplicats en la descàrrega, els elèctrodes negatius d'aquestes cel·les s'anomenen en general ànodes, mentre que els elèctrodes positius són coneguts com a càtodes.

Les cel·les electroquímiques reversibles o bateries secundàries més conegudes són les de plom, emprades en els cotxes, i les níquel-cadmi, d'aplicació en l'alimentació d'articles electrònics portàtils. Malgrat l'ampli desenvolupament d'aquestes cel·les reversibles, s'ha de tenir en compte que tant el plom com el cadmi són metalls pesants d'elevada toxicitat¹³. Aquests i altres inconvenients d'aquests sistemes van impulsar el desenvolupament d'altres tipus de cel·les reversibles, entre les quals es troben les cel·les electroquímiques reversibles de liti.

La investigació en cel·les electroquímiques basades en el liti com a ànode va començar als anys 50 quan la comunitat científica es va adonar que el liti metall, un material molt atractiu per a cel·les d'alta densitat degut al seu baix pes equivalent i el seu elevat potencial estàndard, era estable en contacte amb diversos electròlits no aquosos com ara sals foses, SO₂ líquid o electròlits orgànics com LiClO₄ en carbonat de propilè. Aquesta estabilitat es va atribuir a la formació d'una capa de passivació que impedeix la reacció química directa entre el liti metall i l'electròlit però que, tanmateix, permet que el liti accedeixi a la dissolució durant la descàrrega de la cel·la. A finals dels anys 60 i principis dels 70 va començar la comercialització de les primeres cel·les primàries de liti¹⁴.

De tota manera, el desenvolupament de les cel·les recarregables de liti va ser molt més lent. Un dels problemes que es van observar en aquests sistemes va ser que, en ciclar l'ànode de liti en presència d'electròlits orgànics, part d'aquest liti no era reversible sinó que es perdia degut a la corrosió i a la passivació¹⁵. Això va obligar a construir cel·les

amb un excés de liti relativament gran comparat amb la quantitat estequiomètrica que hauria sigut necessària.

A finals de la dècada dels anys 80 es va començar a produir un moviment d'alerta sobre el risc associat amb les cel·les de liti, degut al fet que es van produir diversos incidents amb cel·les que es van rebentar amb la formació de flames. El problema de la seguretat és més greu en el cas de les cel·les recarregables de liti, ja que aquestes han d'incorporar un excés de liti, com s'ha comentat anteriorment, i a més el dipòsit de liti que es forma durant la recàrrega de la cel·la és molt porós, amb una elevada àrea superficial i per tant amb una reactivitat més elevada front a l'electròlit. La reacció entre el liti i l'electròlit és altament exotèrmica¹⁶ i pot provocar la inflamació de la cel·la si aquesta s'escalfa, ja sigui per mecanismes interns degut a un abús en el seu ús, o si s'escalfa externament. D'altra banda, sovint les cel·les d'aquest tipus pateixen curtcircuits interns degut a la formació de dendrites de liti que poden penetrar en la membrana separadora¹⁷.

A finals dels anys 80 es van proposar diverses solucions per a aquests problemes de seguretat. La primera proposta va ser l'ús d'un separador que perdi la seva porositat a temperatures relativament baixes de manera que interrompi el transport iònic en el cas que es produeixi un escalfament. També s'ha proposat l'ús de sistemes electrolítics que tinguin una gran estabilitat tèrmica front al liti o afegir certs complexos de transferència de càrrega a l'electròlit per a formar una barrera electroquímica al voltatge just a partir del qual es produeix el final de la recàrrega de la cel·la. Un altre desenvolupament per millorar la seguretat va ser l'ús de circuits electrònics per tal de monitoritzar la recàrrega de les cel·les, sobretot en bateries formades per diverses cel·les electroquímiques, de manera que es finalitza la recàrrega abans de que es produeixi una sobrecàrrega en alguna de les cel·les. Però probablement la major contribució en el camí de desenvolupament de bateries recarregables de liti segures va ser la introducció ja fa més d'una dècada del nou concepte de cel·les d'ió liti. Cel·les que, en lloc de liti metàl·lic a l'ànode, fan servir materials d'intercal·lació de liti amb potencials baixos que permeten l'acoblament de dos elèctrodes d'inserció amb potencials molt diferents per produir una cel·la pràcticament amb el mateix voltatge però més segura i amb millor ciclabilitat. Les bateries recarregables de liti comercials (Sony amb ànodes de carbó) es basen en aquest concepte¹³.

I.3.HÍBRIDS ORGÀNIC-INORGÀNICS

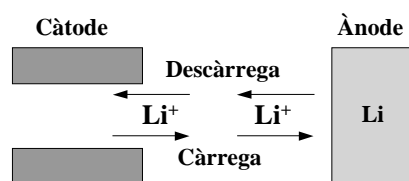
Des del descobriment dels polímers conductors i de la necessitat de la incorporació d'anions o cations (segons siguin polímers de tipus *p* o de tipus *n* respectivament) a la seva estructura durant el procés de dopatge, l'interès s'havia centrat bàsicament en les característiques i propietats dels polímers orgànics, deixant de banda la naturalesa del ió introduït, que era només una mena de convidat de pedra.

Tanmateix, la incorporació d'espècies moleculars electroactives a l'interior de matrius polimèriques obre grans possibilitats en combinar la naturalesa polimèrica i la bona conductivitat del polímer amb l'activitat de les espècies inorgàniques. Recentment s'ha desenvolupat el concepte de materials híbrids orgànic-inorgànics¹⁸, segons el qual els components orgànics i inorgànics del material interaccionen a nivell molecular. En aquesta línia s'han desenvolupat tota una sèrie d'híbrids funcionals basats en polímers orgànics conductors que incorporen compostos actius¹⁹ que van des d'òxids magnètics²⁰ a ful·lerens^{21,22}, passant per molècules bioactives²³⁻²⁵ o catalitzadors²⁶⁻²⁸.

Com s'ha avançat al començament d'aquest capítol, una de les aplicacions dels polímers orgànics conductors ha sigut el seu ús com a elèctrodes gràcies a la seva reversibilitat redox. El seu baix pes i la seva processabilitat els fa uns bons candidats per a la millora de les característiques tècniques de les cel·les reversibles de liti.

Tanmateix, el mecanisme d'aquests polímers és força diferent al dels sòlids inorgànics usats normalment com a elèctrodes d'inserció²⁹, que incorporen cations (normalment Li^+ o H^+) a l'interior de la seva estructura durant la reducció i els eliminen durant l'oxidació de manera reversible. Com s'ha esmentat abans, les cadenes conjugades es formen per polimerització oxidativa amb la incorporació d'anions dopants, però la reducció dels polímers conductors, durant la descàrrega de la cel·la electroquímica, té lloc amb la desintercalació dels anions. La transferència de massa neta dels anions des de l'elèctrode a l'electròlit afecta negativament les densitats d'energia de les cel·les que usen els polímers conductors com a materials actius, ja que es fa dependent de la quantitat d'electròlit dissolt el qual, per tant, esdevé un factor limitant

a) Mecanisme de tipus “source-sink” (òxids)



b) Mecanisme en els polímers orgànics conductors

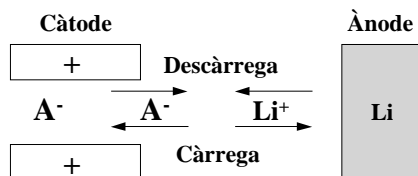


Figura I.2. Diagrama esquemàtic dels mecanismes d'inserció que tenen lloc en diferents tipus de cel·les reversibles de Liti. a) Mecanisme característic de càtodes òxids b) Mecanisme de tipus “dipòsit salí” amb migració d'anions present als polímers orgànics conductors.

Al nostre grup a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona es treballa des de fa uns anys en l'obtenció de materials híbrids orgànic-inorgànics amb espècies electroactives insertades per tal de desenvolupar elèctrodes plàstics per a l'emmagatzematge d'energia²⁹⁻³⁴.

Amb aquest objectiu s'han sintetitzat els híbrids PAni-PMo12^{29,31-34} i PPI-PMo12^{29-31,33,34}, en els quals l'anió electroactiu molecular queda ancorat a l'interior de la matriu polimèrica gràcies al seu gran volum i elevada càrrega, de manera que són els cations presents en l'electròlit els que s'introdueixen en la matriu polimèrica com a contraions durant el procés de reducció. Els estudis realitzats han permès obtenir híbrids que mantenen la bona conductivitat i la naturalesa plàstica de la matriu polimèrica mentre que afegeixen l'electroactivitat específica del component inorgànic. Tanmateix, l'elevat pes molecular juntament amb una limitada capacitat per ciclar un nombre elevat d'electrons per molècula de PMo12 (es a dir un equivalent electroquímic efectiu massa reduït) va limitar la possible aplicació d'aquests híbrids en cel·les reversibles de liti. D'altra banda s'ha comprovat que, malgrat que l'activitat electroquímica d'aquests materials és millor en electròlits àcids degut a la simultània protonació dels clústers, cosa que limita la seva aplicació en cel·les reversibles de liti, que usen necessàriament electròlits orgànics, la seva ciclabilitat ràpida i reversible fan d'ells bons candidats per a d'altres aplicacions d'emmagatzematge d'energia com els supercondensadors.

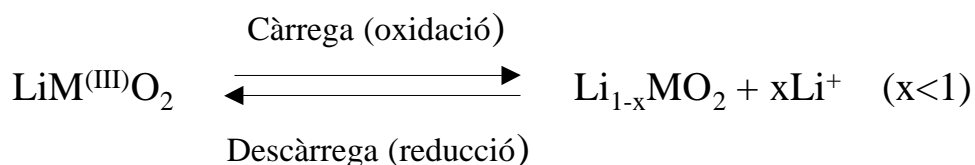
També s'ha obtingut l'híbrid PANi-V₂O₅^{29, 35, 36} amb un òxid electroactiu polimèric com a part inorgànica, de forma que el material final presenta una millor càrrega específica i ciclabilitat que el xerogel V₂O₅ sol. Aquest sistema treballa molt bé fins i tot en les condicions habituals de les cel·les reversibles de liti, incloent dissolvents orgànics i electròlits de sals de liti i presenta valors molt elevats de càrrega específica. Tanmateix, la seva ciclabilitat ha de ser millorada.

I.4.OBJECTIUS

Tot i continuant la línia d'investigació de materials híbrids moleculars, aquest treball té com a objectiu principal la síntesi, caracterització i estudi de les propietats electroquímiques de nous híbrids basats en l'anió ferricianur (hexacianoferrat, [Fe(CN)₆]³⁻) com a espècie inorgànica electroactiva en materials amb polipirrol (PPI) o polianilina (PANi) com a matriu polimèrica conductora.

L'elecció del ferricianur respon a nombroses consideracions que descriurem breument a continuació.

Molts dels òxids electroactius emprats com a materials actius d'elèctrode veuen limitada la seva capacitat de càrrega reversible degut a transicions de fase. En lloc de la seva capacitat teòrica d'un electró per àtom metàl·lic, tan sols arriben a intercanviar de 0.5 a 0.8 electrons (i ions Li⁺).



El ferricianur és un complex molecular molt ben conegut que en dissolució és capaç d'intercanviar reversiblement i fàcil un electró per àtom de ferro. El seu ús com a material actiu d'elèctrode, però, ha estat impossible precisament degut a la seva naturalesa molecular i solubilitat. La nostra línia de desenvolupament de nous materials híbrids moleculars representa doncs una oportunitat d'aprofitar les propietats

electroquímiques reversibles d'una espècie molecular com ara el ferricianur i fer-les servir en materials sòlids que es pugin utilitzar com a elèctrodes en bateries plàstiques.

A més, el ferricianur presenta un millor equivalent electroquímic que el fosfomolibdat PMo12 i tenint en compte que es tracta d'un complex relativament voluminós i amb tres carregues negatives, podríem preveure una difusió lenta al si del polímer conductor i per tant un probable ancoratge a l'estructura polimérica. A més, el seu potencial redox (0.36V vs ENH) fa possible que actui com a agent oxidant tant del pirrol com de l'anilina sense necessitat d'afegir oxidants externs. Finalment, quant a les condicions de síntesi, caldria destacar que es pretén obtenir aquests nous materials híbrids de manera massiva, químicament i, a ser possible, en medi aquós per tal de reduir l'impacte econòmic i ecològic de la seva síntesi.

D'altra banda, un altre objectiu que seria continuació dels treballs duts a terme anteriorment pel nostre grup seria l'estudi fotoelectroquímic dels híbrids a base de polianilina o polipirrol amb polioxometalats com ara el fosfomolibdat, incloent-hi la síntesi de nous híbrids amb d'altres heteropolianions juntament amb l'estudi de tots aquests híbrids per avaluar la seva possible aplicació com a molècules fotoactives a més d'electroactives.

Malgrat que aquest darrer objectiu ha estat secundari en el desenvolupament d'aquesta Tesi i malgrat la limitació dels resultats obtinguts, hem considerat oportú incloure'l tenint en compte que es tracta d'un treball radicalment nou amb noves possibles implicacions a llarg termini.

I.5. BIBLIOGRAFIA

- (1) H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 578-580
- (2) C.K. Chiang, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Phys.*, **1978**, *69*, 5098-5104
- (3) C.K. Chiang, C.R. Fisher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, *39*, 1098-1101
- (4) D.M. Ivory, G.G. Miller, J.M. Sowa, L.W. Shacklette, R.R. Chance, R.H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **1979**, *71*, 1506-1507
- (5) G.E. Wnek, J.C.W. Chien, F.E. Karasz, C.P. Lillja, *Polymer*, **1979**, *20*, 1441-1443
- (6) A.F. Díaz, J.I. Castillo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 397-398
- (7) A.F. Díaz, J.A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, *111*, 111-114
- (8) G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, **1981**, *135*, 173-178
- (9) S. Skaarup, M. Careem, K. West, *Solid State Ionics*, **1992**, 219-228
- (10) L.W. Shacklette, M. Maxfield, S. Gould, J.F. Wolf, T.R. Jow, R.H. Baughman, *Synth. Met.*, **1987**, *18*, 611-618
- (11) P. Novák, K. Müller, K.S.V. Santhanam, O. Haas, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 207-281
- (12) N. Furukawa, K. Nishio, "Lithium batteries with polymer electrodes" in "Applications of electroactive polymers", Chapman & Hall Pub., London, **1993**
- (13) F. Garcia-Alvarado, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, **1996**, *35*, 327-336
- (14) K. Brandt, *Solid State Ionics*, **1994**, *69*, 173-183
- (15) R. Selim, P. Bro, *J. Electrochem. Soc.*, **1974**, *121*, 1467
- (16) V. von Sacken, J.R. Dahn, Ext. Abstr. ECS Fall Meeting, Seattle, Washington, Oct. 14-19, **1990**
- (17) K. Brandt, F.C. Laman, *J. Power Sources*, **1989**, *25*, 265
- (18) P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6*, 511-525
- (19) P. Gómez-Romero, *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 163-174
- (20) G. Bidan, O. Jarjayes, J.M. Fruchart, E. Hannecart, *Adv. Mater.*, **1994**, *6*, 152-155
- (21) T. Matsunaga, H. Daifuku, T. Kawagoe, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1990**, 1-11
- (22) G. Yu, J. Gao, J.C. Jummelen, F. Wudl, A. Heeger, *Science*, **1995**, *270*, 1789-1794
- (23) P.N. Barlett, P.R. Birkin, *Synth. Met.*, **1993**, *61*, 15-21
- (24) M. Hiller, C. Kranz, J. Huber, P. Bäuerle, W. Schuhmann, *Adv. Mater.*, **1996**, *8*, 219-222

- (25) M.Pyo, J.R.Reynolds, *Chem.Mater.*, **1996**, 8, 128-133
- (26) A.Deronzier, J.C.Moutet, *Acc.Chem.Res.*, **1989**, 22, 249-255
- (27) B.X.Wang, F.Y.Song, S.J.Dong, *J.Electroanal.Chem.*, **1993**, 353, 43-55
- (28) M.Hasik, A.Pron, I.Kulszewiczbajer, J.Pozniczek, A.Bielanski, Z.Piwowarska, R.Dziembaj, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, **1994**, 90, 2099-2106
- (29) M.Lira-Cantú, P.Gómez-Romero in “Recent Research Development in Physical Chemistry”, S.G.Pandalai Ed., Transworld Research Network, **1997**
- (30) P.Gómez-Romero, M.Lira-Cantú, *Adv.Mater.*, **1997**, 9, 144-147
- (31) P.Gómez-Romero, N.Casañ-Pastor, M.Lira-Cantú, *Solid State Ionics*, **1997**, 101-103, 875-880
- (32) M.Lira-Cantú, P.Gómez-Romero, *Chem.Mater.*, **1998**, 10, 698-704
- (33) M.Lira-Cantú, P.Gómez-Romero, *Ionics*, **1997**, 3, 194-200
- (34) M.Lira-Cantú, P.Gómez-Romero in Lithium Polymers Batteries, B.Scrosati Ed, Proceedings of the Electrochem.Soc.Symp., **1997**
- (35)) M.Lira-Cantú, P.Gómez-Romero, *J.Electrochem.Soc.*, **1999**, 146, 2029
- (36)) M.Lira-Cantú, P.Gómez-Romero, *J.Solid State Chem.*, **1999**, 147, 601

II. PART EXPERIMENTAL

ÍNDIX DE LA PART EXPERIMENTAL

1. REACTIUS

2. SÍNTESI DELS HÍBRIDS PPI-HCF

2.1. Síntesi química

2.2. Síntesi electroquímica

3. SÍNTESI DELS HÍBRIDS PAni-HCF

3.1. Síntesi química

3.2. Síntesi electroquímica

4. SÍNTESI DELS HÍBRIDS PPI-Polioxometal·lats

4.1. Síntesi química

4.1.a. Síntesi de PPI-PMo₁₂

4.1.b. Síntesi de PPI-PW₁₂O₄₀

4.2. Síntesi electroquímica sobre elèctrodes d'ITO

4.2.a. Síntesi de PPI-PMo₁₂

4.2.b. Síntesi de PPI-PW₁₂O₄₀

4.2.c. Síntesi de PPI-SiW₁₂O₄₀

4.2.d. Síntesi de PPI-ClO₄

5. SÍNTESI DELS HÍBRIDS PAni- Polioxometal·lats

5.1. Síntesi química

5.1.a. Síntesi de PAni-PMo₁₂

5.1.b. Síntesi de PAni-PW₁₂O₄₀

5.2. Síntesi electroquímica sobre elèctrodes d'ITO

5.2.a. Síntesi de PAni-PMo₁₂

5.2.b. Síntesi de PAni-PW₁₂O₄₀

5.2.c. Síntesi de PAni-SiW₁₂O₄₀

6. TÈCNiques DE CARACTERITZACIÓ QUÍMICA

6.1. Anàlisi per absorció atòmica

6.2. Anàlisi elemental

7. TÈCNiques DE CARACTERITZACIÓ ELECTROQUÍMICA

8. ALTRES TÈCNiques DE CARACTERITZACIÓ FÍSICO-QUÍMICA

8.1. Mesures de resistivitat

8.2. Microscòpia Electrònica d'Escombrat (SEM)

8.3. Anàlisi Termogravimètrica (ATG)

8.4.Espectroscòpia Infraroja per Transformada de Fourier (FT-IR)

8.5.Espectroscòpia UV-Vis

9.MESURES DE TRANSPORT

9.1.Càlcul del Coeficient de Difusió Efectiu

9.2.Mesures d'Impedància-AC

10.CEL·LES REVERSIBLES DE LITI

10.1.Cel·les analitzades a l'ICMAB

10.2. Cel·les analitzades a la DTU

11.BIBLIOGRAFIA

II.PART EXPERIMENTAL

II.1. REACTIUS

El pirrol i l'anilina, subministrats per la casa Aldrich, es van purificar prèviament al seu ús per destil·lació al buit. Posteriorment es van conservar en atmosfera de nitrogen a 4°C i en un recipient opac. Els àcids perclòric (HClO₄ 70%), clorhídric (HCl 35%) i sulfúric (H₂SO₄ 96%) es van utilitzar segons les especificacions d'entrega. Les sals K₃Fe(CN)₆ i K₄Fe(CN)₆ es van usar sense purificació prèvia

II.2. SÍNTESI DELS HÍBRIDS PPI-HCF

II.2.1. Síntesi química

El pirrol es va polimeritzar químicament en medi aquós usant dos mètodes diferents de preparació, que es descriuen tot seguit:

a) S'afegeixen lentament 25 mL d'una dissolució 1.8M de HClO₄ en aigua a una dissolució agitada mescla de 25 mL de pirrol 0.2M en aigua i 3.790 g de K₃Fe(CN)₆ en aigua (amb una relació molar Fe(CN)₆³⁻/pirrol de 2.3¹) i que es manté termostatada a la temperatura desitjada. En pocs segons precipita un sòlid negre que es filtra immediatament, es renta amb aigua abundant fins que el precipitat blanc de KClO₄ format simultàniament amb el polímer s'elimina completament i aleshores es renta amb alcohol etílic. S'asseca al buit almenys durant 12 hores.

En una altra sèrie d'experiments en els quals es pretenia estudiar l'efecte de la temperatura i del temps de reacció es va continuar l'agitació de la mescla de reactius termostatada durant 30 min abans de filtrar el sòlid.

b) S'afegeixen lentament 25 mL d'una dissolució 1.8M de HClO_4 en aigua sobre una dissolució de 3.790 g de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ en aigua. Es filtra el precipitat blanc de KClO_4 que es forma, mentre que la dissolució groga resultant s'afegeix sobre 25 mL d'una dissolució agitada de pirrol 0.2M en aigua mantinguda a la temperatura desitjada. El sòlid negre format es filtra, es renta amb aigua i alcohol etílic i s'asseca de la mateixa manera que en el mètode a), immediatament després de l'addició de l'àcid o després de 30 min d'agitació.

Com a variants d'aquest mètode (b) es va repetir el mateix procediment però afegint el pirrol sobre l'àcid, o bé bombollejant argó durant tot el procés de polimerització. En aquest cas es va mantenir sempre l'agitació en el medi de reacció durant 30 minuts i es va termostatar la dissolució a 0°C , per ser aquestes condicions les que havien donat un millor resultat en les sèries anteriors.

c) En un tercer mètode, emprat en les proves prèvies, es va utilitzar una reïna de bescanvi iònic (Dowex 50WX2-100, Sigma, forma iònica:hidrogen) per tal d'obtenir l'àcid $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ a partir de la sal $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. En aquest cas es va carregar una columna cromatogràfica amb 35 g de reïna, que es va rentar amb una dissolució de HCl 0.5M i després amb aigua. Es van eluir a través de la columna 25 mL de dissolució de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0.2M obtenint-se un líquid groc, una alíquota del qual es va valorar amb NaOH 0.45M. A partir de la quantitat d'àcid obtingut es va calcular la quantitat estequiomètrica de pirrol necessària per a la polimerització i es va procedir de la mateixa manera que al mètode b).

II.2.2. Síntesi electroquímica

Per a la síntesi electroquímica de pel·lícules de l'híbrid PPI-HCF els millors resultats s'han obtingut per cronoamperometria aplicant un potencial constant de 0.7-0.8V vs Ag/AgCl . L'elèctrode de treball (placa o fil de platí) s'ha d'activar abans de la síntesi per

aplicació d'un potencial oxidant de 3V durant uns 5 min en una dissolució al 10% en H_2SO_4 . L'electròlit per a la síntesi electroquímica és una dissolució aquosa 0.1M en $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ i 0.1M en pirrol, que *no* s'ha d'agitar durant la cronoamperometria si es vol aconseguir un dipòsit del polímer sobre l'elèctrode de treball. Això s'atribueix a l'existència d'espècies solubles, potser oligòmers, que són necessàries per a la nucleació i el creixement del polímer. Miller *et al.*² van observar que no es formava polipirrol a partir de dissolucions agitada. En aquest cas no hi havia cap evidència de formació de films de polímer sobre l'elèctrode, cosa que indicava que durant el procés de nucleació es devien formar espècies oxidades lliures en la dissolució que podien ser arrossegades lluny de l'elèctrode per l'agitació. També van observar que si es començava el creixement del film en una dissolució no agitada i aleshores s'iniciava l'agitació el corrent decreixia, fet que indicava que el creixement del film s'havia fet més lent.

II.3. SÍNTESI DELS HÍBRIDS PAni-HCF

II.3.1. Síntesi química

S'afegeixen 25 mL d'una dissolució 2.1M en HClO_4 sobre 5.679 g de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ dissolts en 25 mL d'aigua. S'obté un precipitat blanc de KClO_4 que es filtra i la dissolució groga obtinguda es goteja sobre 25 mL d'una dissolució d'anilina 0.2M mantinguda a 0°C o a temperatura ambient. Aquesta barreja es manté agitada i termostatada entre 0 i 4°C o a temperatura ambient durant 3, 4 o 5 dies. S'obté un sòlid verd fosc que es renta amb abundant aigua i alcohol etílic i s'asseca al buit al menys durant 12 hores.

II.3.2. Síntesi electroquímica

La síntesi electroquímica de pel·lícules de l'híbrid PAni-HCF es va dur a terme utilitzant múltiples cicles de voltamperometria, amb Pt com a elèctrode de treball, un elèctrode de referència de Ag/AgCl i un contraelèctrode de Pt. Es van preparar 50 mL d'elèctrolit 0.35M en $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ i 0.18M en anilina i es va bombollear argó abans d'iniciar l'experiment electroquímic. Per a preparar el $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ es van dissoldre 3.785 g de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ en 20 mL d'aigua i 4.7 mL de HClO_4 en 10 mL d'aigua, es van barrejar les dues dissolucions i es va filtrar el precipitat format. El material híbrid es va obtenir fent 25 cicles de voltamperometria cíclica entre 0.85 i -0.2V (vs Ag/AgCl) a una velocitat d'escombrat de 50 mV/s.

II.4. SÍNTESI DELS HÍBRIDS PPI-POLIOXOMETAL·LATS

II.4.1. Síntesi química

II.4.1.1. Síntesi de PPI-PMo12

Es dissolen 9.12 g de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ en 50 mL d'aigua (dissolució 0.1M) i 2 mL de pirrol en 50 mL d'aigua (dissolució 0.5M). Sobre la dissolució agitada de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ es va afegint lentament el pirrol. La barreja passa de groga a verda i finalment a color blau fosc. S'agita la barreja durant 2 hores, passades les quals es filtra el sòlid obtingut, es renta amb molta aigua i s'asseca al buit.

II.4.1.2. Síntesi de PPI-PW₁₂O₄₀

Es dissolen 6.68 g de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ en 50 mL d'aigua i 0.8 mL de pirrol en 50 mL d'aigua. Sobre la dissolució agitada de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ es va afegint lentament el pirrol. La barreja passa d'incolora a marró-vermellós. S'agita la barreja durant 2 dies, passats els quals es filtra el sòlid obtingut, es renta amb molta aigua i s'asseca al buit.

II.4.2. Síntesi electroquímica sobre elèctrodes d'ITO

II.4.2.1. Síntesi de PPI-PMo12

Es dissolen 0.227 g de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ en 12.5 mL d'aigua i 0.175 mL de pirrol en 12.5 mL d'aigua. Sobre la dissolució agitada del pirrol es va afegint lentament el $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. La barreja es torna verd fosc. Aquesta dissolució es fa servir com a electròlit en una cel·la electroquímica de tres elèctrodes amb Pt com a contraelèctrode i elèctrode de referència i un film d'aproximadament 2x1cm de ITO sobre plàstic com a elèctrode de treball. Es diposita l'híbrid PPI-PMo12 sobre l'ITO mitjançant 2 cicles de voltamperometria cíclica entre -0.3 i 0.25 V a 1 mV/s.

II.4.2.2. Síntesi de PPI-PW₁₂O₄₀

Es dissolen 0.362 g de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ en 12.5 mL d'aigua i 0.175 mL de pirrol en 12.5 mL d'aigua. Sobre la dissolució agitada del pirrol es va afegint lentament el $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. La barreja, que és 0.1M en pirrol i 0.005M en $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, es torna groguenca. Aquesta dissolució es fa servir com a electròlit en una cel·la electroquímica de tres elèctrodes amb Pt com a contraelèctrode i elèctrode de referència i un film d'aproximadament 2x1cm de ITO sobre plàstic com a elèctrode de treball. Es diposita l'híbrid PPI-PW₁₂O₄₀ sobre l'ITO mitjançant 2 cicles de voltamperometria cíclica entre -0.35 i 0.35 V a 1 mV/s.

II.4.2.3. Síntesi de PPI-SiW₁₂O₄₀

Es dissolen 0.36 g de $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ en 12.5 mL d'aigua i 0.175 mL de pirrol en 12.5 mL d'aigua. Sobre la dissolució agitada del pirrol es va afegint lentament el $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$. La barreja, que és 0.1M en pirrol i 0.005M en $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, es torna de color groc fosc. Aquesta dissolució es fa servir com a electròlit en una cel·la electroquímica de tres elèctrodes amb Pt com a contraelèctrode i elèctrode de referència i un film d'aproximadament 2x1cm de ITO sobre plàstic com a elèctrode de treball. Es diposita l'híbrid PPI-SiW₁₂O₄₀ sobre l'ITO mitjançant 2 cicles de voltamperometria cíclica entre -0.6 i 0.45 V a 1 mV/s.

II.4.2.4. Síntesi de PPI-ClO₄

També es va dur a terme la síntesi del material PPI-ClO₄ per tal de fer-lo servir com a referència d'un polipirrol conductor obtingut en condicions similars a les utilitzades en els híbrids PPI-POM però sense la presència d'un anió actiu electroquímicament i fotoquímica.

Es preparen dues dissolucions amb 0.2 mL de HClO₄ en 12.5 mL d'aigua i 0.175 mL de pirrol en 12.5 mL d'aigua. La barreja, que és 0.1M en pirrol i 0.005M en HClO₄, es fa servir com a electròlit en una cel·la electroquímica de tres elèctrodes amb Pt com a contraelèctrode i elèctrode de referència i un film d'aproximadament 2x1cm de ITO sobre plàstic com a elèctrode de treball. Es diposita el material PPI-ClO₄ sobre l'ITO mitjançant 2 cicles de voltamperometria cíclica entre -0.15 i 0.5 V a 1 mV/s.

Per a les mesures de fotoconductivitat es fan servir els mateixos procediments però utilitzant com a elèctrode de treball una placa d'ITO sobre plàstic la superfície de la qual s'ha ratllat de dalt a baix de manera que no hi hagi contacte elèctric entre la banda dreta i la banda esquerra de la placa d'ITO. Aleshores, en el moment de la deposició electroquímica, es connecta aquesta placa a l'elèctrode de treball de manera que estigui en contacte a la vegada amb les dues bandes de la placa d'ITO per a que el dipòsit d'híbrid tingui lloc en ambdues a la vegada. Si el dipòsit és prou gruixut, es produeix el contacte elèctric entre les dues plaques de ITO *només a través del film d'híbrid conductor que acabem de dipositar*.

II.5. SÍNTESI DELS HÍBRIDS PAni-POLIOXOMETAL·LATS

II.5.1. Síntesi química

II.5.1.1. Síntesi de l'híbrid PAni-PMo12

Aquesta síntesi es porta a terme per addició directa d'anilina pura sobre H₃PMo₁₂O₄₀·14H₂O sòlid. Concretament s'afegeixen gota a gota 1 mL d'anilina sobre 5.0 g de H₃PMo₁₂O₄₀ i la barreja s'agita de forma constant amb una vareta de vidre. Durant la

reacció s'observa la formació d'una pasta de color verd fosc i una petita quantitat de dissolució de color blau fosc. En continuar l'agitació es produeix l'absorció d'aquesta dissolució per part de la pasta, que es transforma en minuts en un sòlid negre verdós fàcilment pulveritzable (S1). Es van dissoldre 5.0 g de S1, probablement una sal d'anilini de l'anió fosfomolibdat però no encara el polímer desitjat³ en 100 mL d'aigua i es va sotmetre a un bombolleig d'oxigen i agitació constant per tal d'aconseguir la formació de la polinilina. La reacció finalitza després d'un mínim de 24 hores. Els sòlid obtingut es filtra i es renta amb aigua abundant i alcohol etílic i s'asseca al buit.

II.5.2. Síntesi electroquímica sobre elèctrodes d'ITO

II.5.2.1. Síntesi de l'híbrid PAni-PMo12

Es dissolen 1.25 g del sòlid S1 obtingut tal i com s'indica al punt anterior (síntesi química) en 25 mL d'aigua i es filtra la part no soluble. La dissolució obtinguda s'utilitza com a electròlit en una cel·la electroquímica de tres elèctrodes amb Pt com a contraelèctrode i elèctrode de referència i un film d'aproximadament 2x1cm de ITO sobre plàstic com a elèctrode de treball. Es diposita l'híbrid PAni-PMo12 sobre l'ITO mitjançant 4 cicles de voltamperometria cíclica entre 0 i -1.3 V a 1 mV/s.

II.5.2.2. Síntesi de PAni-PW₁₂O₄₀

Es dissolen 0.32 g de H₃PW₁₂O₄₀·12H₂O en 12.5 mL d'aigua i 0.2 mL d'anilina en 12.5 mL d'aigua. Sobre la dissolució agitada d'anilina es va afegint lentament el H₃PW₁₂O₄₀. Aquesta dissolució es fa servir com a electròlit en una cel·la electroquímica de tres elèctrodes amb Pt com a contraelèctrode i elèctrode de referència i un film d'aproximadament 2x1cm de ITO sobre plàstic com a elèctrode de treball. Es diposita l'híbrid PAni-PW₁₂O₄₀ sobre l'ITO mitjançant 4 cicles de voltamperometria cíclica entre -0.3 i 1.4 V a 1 mV/s.

II.5.2.3. Síntesi de PAni-SiW₁₂O₄₀

Es dissolen 0.36 g de $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ en 12.5 mL d'aigua i 0.2 mL d'anilina en 12.5 mL d'aigua. Sobre la dissolució agitada d'anilina es va afegint lentament el $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$. La barreja és torna de color groc. Aquesta dissolució es fa servir com a electròlit en una cel·la electroquímica de tres elèctrodes amb Pt com a contraelèctrode i elèctrode de referència i un film d'aproximadament 2x1cm de ITO sobre plàstic com a elèctrode de treball. Es diposita l'híbrid PANi-SiW₁₂O₄₀ sobre l'ITO mitjançant 7 cicles de voltamperometria cíclica entre -0.25 i 1.25 V a 1 mV/s.

II.6. TÈCNiques DE CARACTERITZACIÓ QUÍMICA

Les diferents mostres d'híbrids obtingudes es van caracteritzar químicament mitjançant l'anàlisi elemental i l'anàlisi per absorció atòmica del ferro, ambdues dutes a terme al Servei d'Anàlisi de la Universitat Autònoma de Barcelona

II.6.1. Anàlisi per absorció atòmica

Per a l'anàlisi del ferro va ser necessari un tractament previ de la mostra que va consistir en l'escalfament dels híbrids en un forn tubular (que permet l'eliminació dels gasos formats durant la combustió del material) durant 8 hores a 550°C en atmosfera d'aire sintètic. D'aquesta manera es va eliminar la matèria orgànica, quedant un residu d'òxids de ferro que es va dissoldre en HCl 0.5M. Sobre aquesta dissolució es va dur a terme l'anàlisi per absorció atòmica del ferro, podent-se calcular d'aquesta manera la quantitat de $\text{Fe}(\text{CN})_6$ present a les mostres. Per a les anàlisi es va emprar un aparell de flama Perkin Elmer Model 2100.

II.6.2. Anàlisi elemental

L'anàlisi elemental per a conèixer la composició de C,H i N de les mostres es va realitzar en un Analitzador Elemental Carlo Erba CHN EA 1108 a una temperatura de combustió

màxima de 1800°C. Les mostres a analitzar es van assecar prèviament al buit durant un període mínim de 12 hores.

II.7. TÈCNiques DE CARACTERITZACIÓ ELECTROQUÍMICA

Per a la caracterització electroquímica dels híbrids sintetitzats tan químicament com electroquímica i per a la síntesi dels obtinguts electroquímicament s'han emprat les tècniques de voltamperometria cíclica, cronoamperometria i potenciometria mitjançant un potenciostat/galvanostat EG&PAR 273A amb software EG&PAR 270.

Els experiments s'han realitzat bombollejant prèviament argó en la dissolució electrolítica durant uns minuts abans de l'experiment i mantenint en la major part dels casos un flux d'argó sobre la superfície de l'electròlit. S'ha utilitzat una cel·la electroquímica de tres elèctrodes esquematitzada a la figura II.1.:

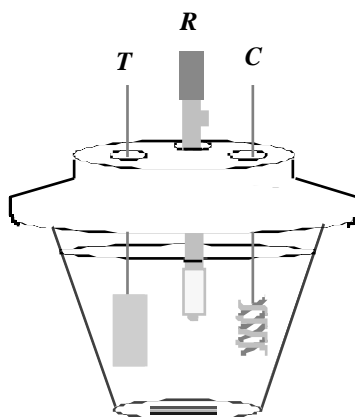


Figura II.1. Cel·la de tres elèctrodes, on T indica l'elèctrode de treball, C, el contraelèctrode i R, l'elèctrode de referència.

Els elèctrodes emprats es descriuen a continuació:

-Elèctrode de Referència:

-Ag/AgCl/LiCl 1M (0.197V vs NHE), tant en medis aquosos com orgànics en atmosfera d'aire

-Li metàl·lic en cinta per a l'anàlisi de l'híbrid en medi orgànic i en atmosfera inert

-Fil de platí

-*Contraelèctrode:*

Fil de platí en espiral per als sistemes en els quals es va utilitzar Ag/AgCl o un fil de platí com a elèctrode de referència

Cinta de Li metàl·lic quan l'elèctrode de referència era del mateix material.

-*Elèctrode de treball:*

-Placa (1 cm^2 i 0.01 mm de gruix) o fil de platí (0.5 mm de diàmetre) tant per a la síntesi com a la caracterització dels híbrids obtinguts electroquímicament. Per a la caracterització, els elèctrodes recoberts del material es van rentar amb aigua abundant i es van analitzar directament en una nova dissolució electrolítica.

-Material actiu en pastilles (obtingudes a 10Tm) per a la caracterització electroquímica dels híbrids obtinguts químicament. Les pastilles es van preparar únicament amb els materials híbrids o bé afegint diferents additius, com grafit o DBP que posteriorment va ser eliminat mitjançant un rentat amb éter, per tal de millorar el seu comportament electroquímic.

II.8. ALTRES TÈCNiques DE CARACTERITZACIÓ FÍSICO-QUÍMICA

II.8.1. Mesures de Resisitivitat

Les mesures de resistivitat es van fer emprant el mètode de Van der Pauw⁴. Aquest mètode utilitza quatre contactes sobre pastilles obtingudes per pressió, de manera que aquestes poden tenir qualsevol geometria però s'han de complir les següents característiques:

-els contactes s'han de col·locar a la circumferència de la mostra

-els contactes han de ser molt petits

- el gruix de la mostra ha de ser homogeni
- la superfície de la mostra ha d'estar totalment interconnectada

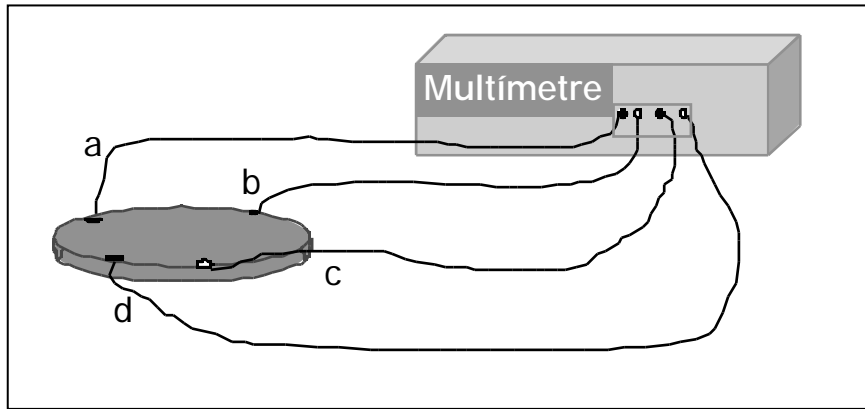


Figura II.2. Geometria utilitzada i punts de contacte a l'aplicació del mètode de Van der Pauw per a les mesures de resistivitat.

Si els contactes s'anomenen **a, b, c i d**, el mètode consisteix en mesurar el voltatge entre **d i c** quan es fa circular un corrent entre **a i b** i el voltatge entre **a i d** quan circula corrent entre **b i c**. A partir d'aquests voltatges i corrents s'obtenen les resistències R_{abcd} i R_{bcda} respectivament, les quals s'utilitzen en la següent equació per a calcular la resistivitat .

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{abcd} + R_{bcda}}{2} f \frac{R_{abcd}}{R_{bcda}}$$

Només s'han dut a terme mesures sistemàtiques de resistivitat en els híbrids PPI-HCF degut a la petita quantitat de mostra obtinguda en la síntesi dels híbrids PAni-HCF i que la feia insuficient per a fer un estudi sistemàtic de la conductivitat en totes les mostres.

II.8.2. Microscòpia Electrònica d'Escombrat (SEM)

Per tal de realitzar una caracterització morfològica i microestructural de les mostres de PPI-HCF es van realitzar estudis de Microscòpia Electrònica d'Escombrat utilitzant

microscopis Hitachi S-570 i Jeol JSM-840 amb una tensió d'acceleració de 20 kV. Per tal d'assegurar una bona conducció, les mostres es van cobrir amb or.

II.8.3. Anàlisi Termogravimètrica

Es va emprar una balança Perkin Elmer ATG 7 amb una sensibilitat màxima de 0.1 µg en atmosfera d'argó. Les mostres es van assecar al buit un mínim de 12 hores abans de ser analitzades.

II.8.4. Espectroscòpia Infraroja de Transformada de Fourier (FT-IR)

Es va utilitzar un espectrofotòmetre Nicolet 710 FTIR o bé un espectrofotòmetre Shimadzu FTIR-8300 (P/N 206-70300) sobre pastilles de les mostres prèviament assecades al buit i diluïdes en KBr sec.

II.8.5. Espectroscòpia UV-Vis

Per a les anàlisis per espectroscòpia UV-Vis es va utilitzar un espectrofotòmetre VARIAN model CARY 5, en cubetes de quars de 1 cm..

II.9. MESURES DE PROPIETATS DE TRANSPORT

II.9.1. Càlcul del coeficient de difusió efectiu

Per al càlcul del coeficient de difusió efectius es preparen cel·les electroquímiques idèntiques a les utilitzades per a l'anàlisi dels híbrids com a càtodes en cel·les reversibles a la DTU (Technical University of Denmark). Per tant s'utilitza un film de material

híbrid com a càtode, Li metàl·lic com a ànode i elèctrode de referència i LiPF_6 1M en EC:DEC com a electròlit. Els voltamperogrames es realitzen a diferents velocitats d'escombrats en un marge de potencial que depèn de l'híbrid analitzat⁵.

II.9.2. Mesures d'impedància AC

Per a les mesures d'impedància AC es van utilitzar un Analitzador d'Impedància HP 4192ALF 5 Hz-13 MHz o un Analitzador de la Resposta de Freqüència Solartron Schlumberger 1250. El rang de freqüència estudiat va ser des de 10^{-2} fins a 10^7 Hz. Les mostres es van preparar en forma de pastilles de 1 cm de diàmetre i 1.55 mm de gruix per aplicació de 0.5 T de pressió i es va utilitzar una aleació In/Ga (60/40% en pes) com a contacte amb els elèctrodes d'or (veure la figura II.3.).

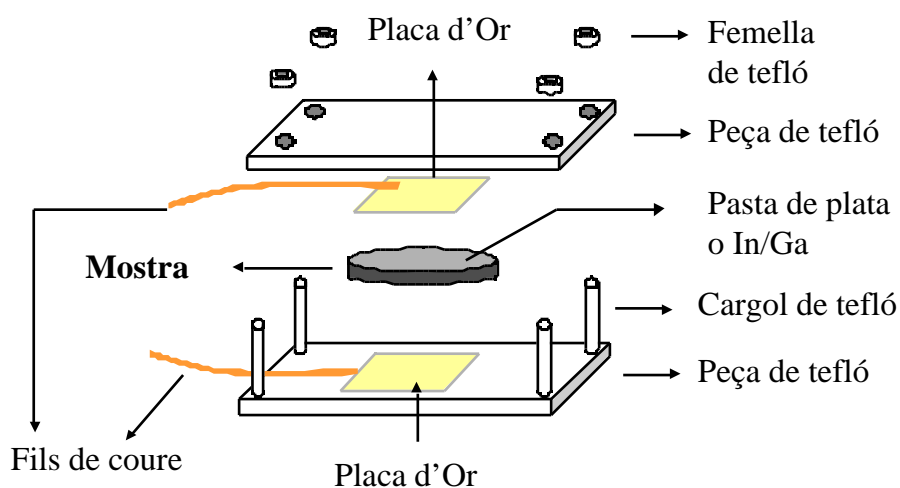


Figura II.3. Esquema de l'utillatge emprat per a les mesures d'impedància AC.

II.10. CEL·LES REVERSIBLES DE LITI

II.10.1. Cel·les analitzades a l'ICMAB

Per a l'anàlisi del comportament dels híbrids PPI-HCF i PANi-HCF com a càtodes en cel·les reversibles de Liti es van emprar cel·les del tipus Swagelok, tal i com s'esquematitza a la figura II.4. El cos d'acer inoxidable té les parets internes aïllades per tal d'evitar curtcircuits.

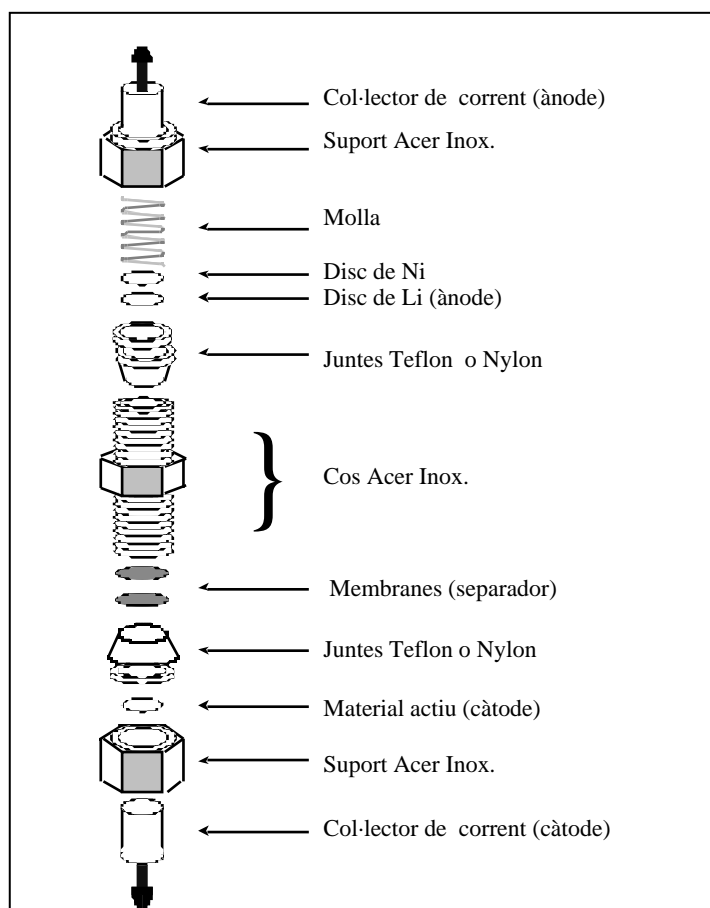


Figura II.4. Esquema de la cel·la de tipus Swagelok emprada per al muntatge de les cel·les reversibles de liti.

El muntatge de les cel·les es va dur a terme en una caixa seca marca LABCONCO model 20702, amb purificador d'atmosfera per a l'eliminació de l'oxigen i l'aigua fins a nivells de 1 ppm i 5 ppm respectivament i amb regulador automàtic de pressió. L'anàlisi es va dur a terme mitjançant cicles de càrrega i descàrrega en un aparell ARBIN model BT2042 amb vuit canals de sortida, circuit potenciostat-galvanostat i tres rangs de corrent que es poden seleccionar a cadascun dels canals per separat: 1A (H), 10 mA (M) i 100 μ A (L).

Com a ànode es va utilitzar cinta de Liti Goodfellow tallada en cercles de 13 mm de diàmetre (amb un pes aproximat de 0.03 g per cercle). Els càtodes es van preparar a partir de les diferents mostres d'híbrids, ja sigui en pols, amb un 20% en pes de carboni Súper P, o en forma de films. Els films es van preparar barrejant en un morter 44 mg de l'híbrid, 20 mg de PVDF i 10 mg de carboni Súper P i afegint 4 gotes de DBP i suficient acetona a la mescla, que es va agitar durant unes 2 hores. A continuació es va deixar evaporar el dissolvent fins que es va obtenir una pasta que es va estendre fins a formar una fina pel·lícula. Aquesta es va rentar amb éter dietílic (Panreac) dues vegades, es va assecar i es va tallar en cercles que es van usar com a càtodes.

L'electròlit emprat va ser una dissolució de LiPF_6 1M en EC:DMC 1:1 subministrat per la casa Merck. Aquest mullava un o dos cercles de fibra de vidre del tipus Whatmman N° 1823070.

Les cel·les s'han analitzat en mode galvanostat, és a dir, amb corrent constant, tant per a la càrrega com per a la descàrrega. Els règims de descàrrega es van calcular en base a la capacitat esperada del material a analitzar segons l'equació:

$$Q(\text{Ah}) = 26.806 \cdot n \cdot m / \text{PM}$$

on 26.806 és una constant que s'obté a partir de la constant de Faraday i el canvi d'unitats de Culombs a Amperis-hora ($1\text{C} = 1/3600 \text{ Ah}$), m és la massa, en mg, del material actiu utilitzat en el càtode, n és el número d'electrons per fórmula unitat que són transferits i PM és el pes fórmula del material.

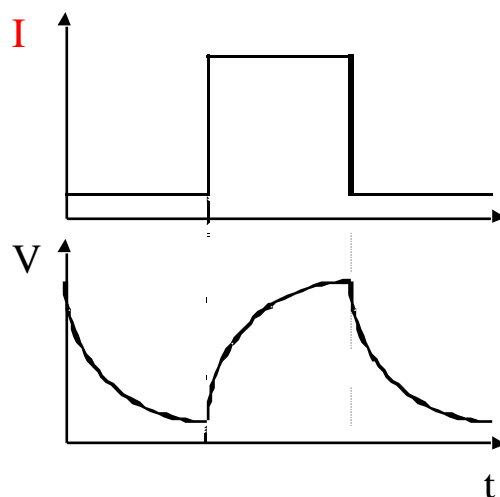


Figura II.5. Esquema del corrent i el voltatge aplicat en una cel·la electroquímica quan s'analitza en mode galvanostat. Consisteix a mantenir constant el valor de la intensitat fins que s'assoleix el voltatge màxim o mínim, moment en que es canvia el signe del corrent.

L'equació anterior permet calcular la càrrega teòrica que es pot obtenir si el material es descarrega totalment. Per a trobar el règim de treball es divideix aquest valor pel número d'hores en les que es descarregarà el material per tal de saber la intensitat a la qual s'ha de ciclar. Totes les cel·les que empraven PPI-HCF com a càtode es van descarregar a un règim C/30, és a dir, durant 30 hores, mentre que les cel·les que empraven PANi-HCF es van carregar i descarregar a C/15, C/5 o C/1.

II.10.2. Cel·les analitzades a la DTU

Les cel·les reversibles de liti muntades al Departament de Química-Física de la Technical University of Denmark, sota la direcció dels doctors Keld West i Steen Skaarup, es van fer sobre un altre tipus de suport, esquematitzat a la figura II.6.

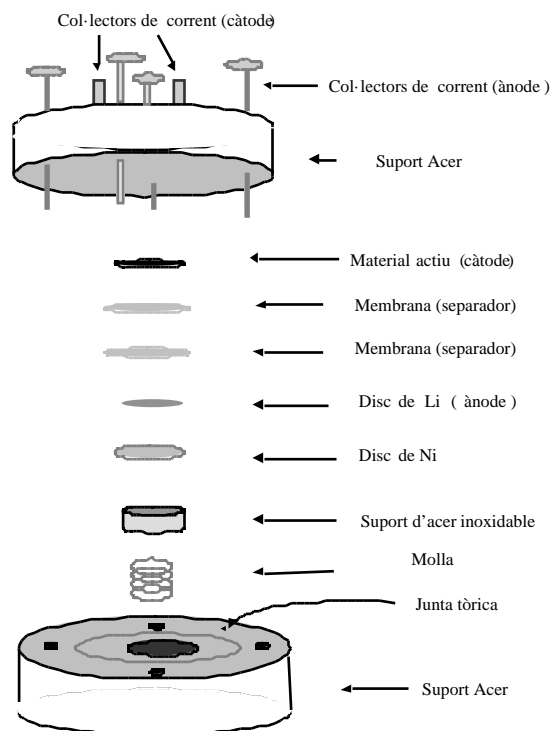


Figura II.6. Esquema del suport emprat per al muntatge de les cel·les reversibles de liti al departament de Química-Física de la Technical University of Denmark.

En aquestes cel·les l'electròlit emprat va ser LiPF_6 1M en EC:DEC 1:1, que es va preparar manualment seguint un procés delicat que implica tenir en compte les següents consideracions:

1. L'electròlit ha de ser totalment anhidre. Per tant el procés de preparació s'ha de dur a terme a l'interior de la caixa seca, en atmosfera d'argó.
2. S'ha d'evitar al màxim l'evaporació dels components més volàtils (DEC) per tal de que la composició final de l'electròlit sigui el més propera possible a la teòrica.
3. S'ha de tenir en compte que el procés de dissolució del LiPF_6 en EC:DEC es força exotèrmic, de manera que l'addició de la sal als dissolvents ha de ser lenta per a impedir que un escalfament provoqui l'evaporació de DEC.

Tenint en compte aquests paràmetres, l'electròlit es va preparar seguint els següents passos:

1. Es pesen quantitats iguals en pes de EC i de DEC i es barregen. La barreja s'introdueix a l'interior de la caixa seca.
2. S'afegeixen zeolites a la barreja EC:DEC i es deixen actuar durant una hora amb agitació intermitent.
3. Es decanta la barreja EC:DEC i es mesura el seu volum. Es pesa la quantitat de LiPF_6 adient per a preparar una dissolució 1M. Es va afegint la sal als dissolvents en petites quantitats i amb agitació, esperant a la dissolució complerta de la sal afegida abans de fer una nova addició.
4. Es munta una columna segons la figura II.7. i s'omple de Al_2O_3 . Es fa passar l'electròlit pel muntatge dues vegades, per tal d'assegurar l'eliminació total de l'aigua que hi pugui ser present.

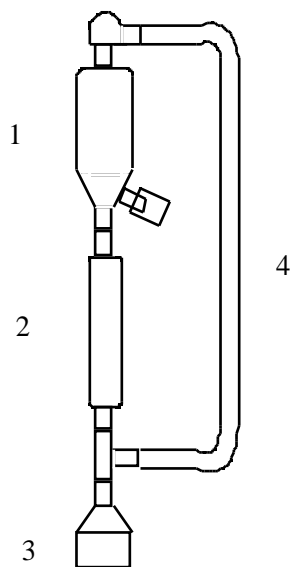


Figura II.7. Esquema del muntatge utilitzat per a l'eliminació total de l'aigua en l'electròlit EC:DEC LiPF_6 1M. 1)embut d'addició 2)columna cromatogràfica plena de Al_2O_3 3)recipient per a recollir l'electròlit un cop sec 4)tub de goma que connecta els dos extrems del muntatge per a afavorir la saturació en el dissolvent més volàtil i impedir la seva evaporació excessiva.

Les cel·les que es van estudiar en el Departament de Química-Física de la Technical University of Denmark es van ciclar en mode potenciostat amb corrent limitat, és a dir, mantenint el corrent sempre per sota d'un valor màxim per tal d'evitar el problema de la

formació de dendrites a elevades densitats de corrent. Aquest mètode es basa en mantenir els potencials màxim i mínim de les càrregues i descàrregues durant un cert temps, fins que la intensitat mesurada a aquest potencial disminueix per sota d'un determinat valor preestablert (50 o 25 % del valor inicial), de manera que s'assegura que s'assoleix l'equilibri en aquests punts, cosa que no succeïa en el mode galvanostat.

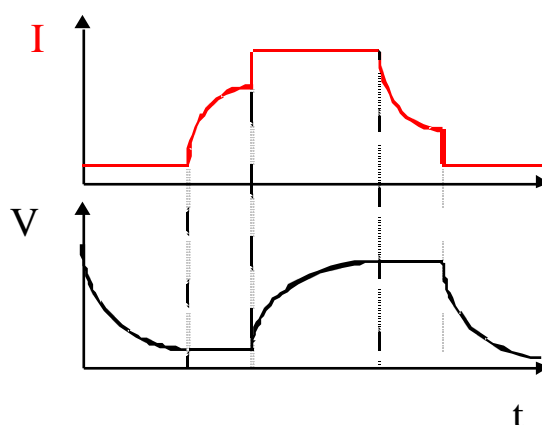


Figura II.8. Esquema del corrent i el voltatge aplicat en una cel·la electroquímica quan s'analitza en mode potenciostat amb corrent limitat. Es mantenen els voltatges màxim i mínim fins que la intensitat assoleixi un determinat valor (normalment el 50% del valor inicial).

II.11.BIBLIOGRAFIA

- (1)N.Mermilliod, J.Tanguy, F.Petiot, *J.Electrochem.Soc.*, **1986**, 133, 1073-1079
- (2)L.L.Miller, B.Zinger, Q.Zhou, *J.Am.Chem.Soc.*, **1987**, 109, 2267-2272
- (3)P.Gómez-Romero, N.Casañ-Pastor, M.Lira-Cantú, *Solid State Ionics*, **1997**, 101-103, 875-880
- (4)L.J. van der Pauw, *Phillip Res.Reports*, **1958**, 13, 1-9
- (5)K.West, T.Jacobsen, B.Zachau-Christiansen, S.Atlung, *Electrochim.Acta*, **1983**, 28, 97-107

**III.PRIMERA PART.
EXPERIMENTS FOTOELECTROQUÍMICS**

ÍNDIX DE LA PRIMERA PART

1.INTRODUCCIÓ

2.SÍNTESI QUÍMICA I CARACTERITZACIÓ DELS HÍBRIDS PPI-POM I PAni-POM

3.SÍNTESI ELECTROQUÍMICA I CARACTERITZACIÓ DELS HÍBRIDS PPI-POM I PAni-POM

4.ESTUDIS D'ELECTROCROMISME

5.ESTUDIS DE FOTOCORRENT I FOTOELECTROQUÍMICA

6.CONCLUSIONS

7.BIBLIOGRAFIA

III. PRIMERA PART. HÍBRIDS PPI-POM I PAni-POM

El treball que es descriurà en aquest capítol representa un primer intent d'ampliar els treballs realitzats fins a la data en el tema dels materials híbrids i assajar noves possibles aplicacions dels mateixos. En aquest sentit, cal destacar que el polioxometalats no tan sols presenten interessants propietats electroquímiques sinó que són a més a més fotoquímicament actius. Tenint això en compte, és evident l'interès de dissenyar híbrids amb polioxometalats per tal d'intentar aprofitar les seves propietats fotoquímiques moleculars en materials amb possibles propietats fotofísiques col·lectives, com ara fotoconductivitat, fotocromisme o fotoconversió.

En treballs anteriors al nostre grup es va fer un plantejament similar amb les propietats electroquímiques dels polioxometalats i el disseny de materials híbrids electroactius¹. En aquests treballs es varen sintetitzar els híbrids PAni-PMo12 i PPI-PMo12 i es van aplicar com a elèctrodes en cel·les reversibles de liti.

Com a part de la present tesi hem ampliat la família d'híbrids basats en polioxometalats explorant altres anions com ara el fosfotungstat ($[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, PW12) i el silicotungstat ($[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$, SiW12) així com les possibles aplicacions d'aquests materials.

Vam considerar que seria especialment interessant i factible fer un estudi del comportament electrocròmic i de fotocorrent dels híbrids PAni-polioxometal·lat (PAni-POM) i PPI-polioxometal·lat (PPI-POM). Amb aquesta intenció es van fer els experiments que es descriuen a continuació, la major part dels quals es van realitzar al Departament de Química de la Universitat di Roma "La Sapienza", sota la direcció del Dr. Franco Decker. Els experiments de fotocorrent es van dur a terme al centre ENEA (Ente per le Nuove Tecnologie, l'Energia e l'Ambiente) amb la col·laboració d'Enrico Masetti i Francesca Varsano.

III.1. INTRODUCCIÓ

Un material electrocròmic és aquell que canvia de color de manera persistent però reversible degut a una reacció electroquímica. Segons aquesta definició, els polímers conductors que poden canviar repetidament mitjançant una reacció electroquímica des de l'estat aïllant (sense color) a l'estat conductor (colorejat) amb un marcat canvi de color són materials amb potencial per a ser usats en dispositius de tecnologia electrocròmica.

Normalment, els canvis de color en els materials electrocròmics tenen lloc entre un estat no colorejat, en el qual el cromòfor només absorbeix en la regió de l'UV, i un estat amb color, o bé entre dos estats colorejats. Quan el material electrocròmic pot presentar diversos colors s'anomena polielectrocròmic².

Les aplicacions dels materials electrocròmics són molt nombroses, i van des de les ulleres de sol fins a les anomenades finestres intel·ligents, per ser usades tant en vehicles com en edificis. Per exemple, ja són comercials els miralls retrovisors electrocròmics³.

Un dispositiu electrocròmic és essencialment una cel·la electroquímica reversible en la qual l'elèctrode electrocròmic se separa del contraelèctrode mitjançant l'electròlit sòlid o líquid, de manera que els canvis de color tenen lloc quan es carrega i descarrega la cel·la. A la figura III.1. es mostra l'esquema bàsic d'un d'aquests dispositius electrocròmics.

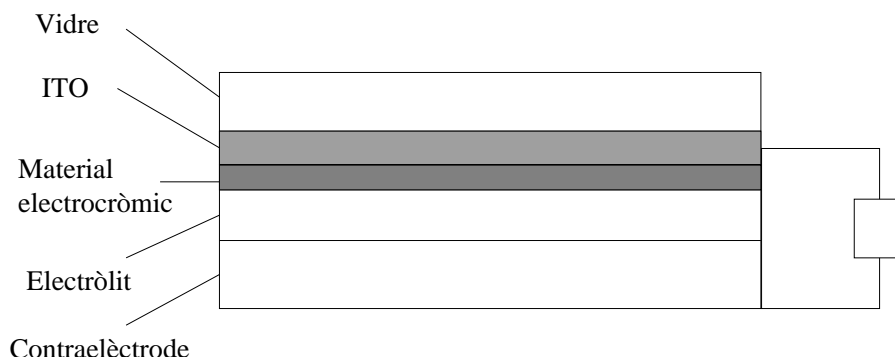


Figura III.1. Esquema d'un dispositiu electrocròmic. ITO=*Indium Tin Oxide* (conductor transparent)

Aquesta mena de dispositius poden funcionar en mode reflectiu o en mode transmissiu i està formats per un vidre transparent recobert d'una pel·lícula conductora, generalment d'òxid d'indi dopat amb estany (ITO, *indium tin oxide*), que és transparent a l'UV, a sobre de la qual es diposita el material electrocròmic. En els dispositius que operin en mode reflectiu el contraelèctrode pot ser de qualsevol material que posseeixi una reacció electroquímica reversible. En canvi, en dispositius amb transmissió variable de la llum (com podrien ser les finestres electrocròmiques) el contraelèctrode ha de ser incolor tan en l'estat oxidat com en l'estat reduït, o bé ser complementari electrocròmicament al material electrocròmic primari, ja que el sistema sencer es troba en el camí òptic. Per aquesta mateixa raó l'electròlit ha de ser transparent en el darrer tipus de dispositius.

El procés de dopatge-desdopatge electroquímico que té lloc en els polímers orgànics conductors i que provoca el canvi reversible entre un estat reduït aïllant i un estat oxidat conductor és també el responsable del canvi de color.

Per tal d'estudiar el comportament electrocròmic dels polímers orgànics conductors es fa una mesura de la llum transmesa a través d'una capa de polímer dipositada sobre ITO conductor quan se l'irradia amb llum d'una determinada longitud d'ona i se li apliquen diferents potencials a la mostra. La figura III.2. mostra un esquema del sistema necessari per a dur a terme l'estudi.

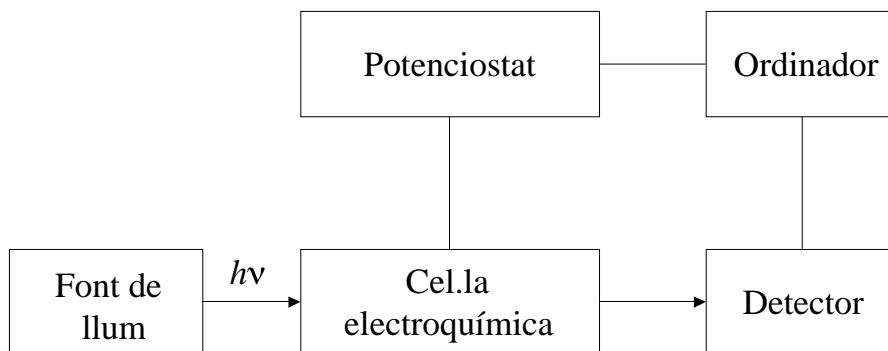


Figura III.2. Diagrama esquemàtic de l'aparell necessari per a les mesures de "switching" electrocròmic

Malgrat que els processos redox del polipirrol han sigut àmpliament estudiats per al seu ús com a elèctrode en cel·les reversibles de liti, hi ha pocs estudis sobre el seu comportament electrocròmic. Això és degut a que, tot i que el canvi de color del

polipirrol de groc a blau-violetat és molt atractiu per a aquesta aplicació, el color groc és inestable en presència d'oxigen, que oxida espontàniament el polímer³.

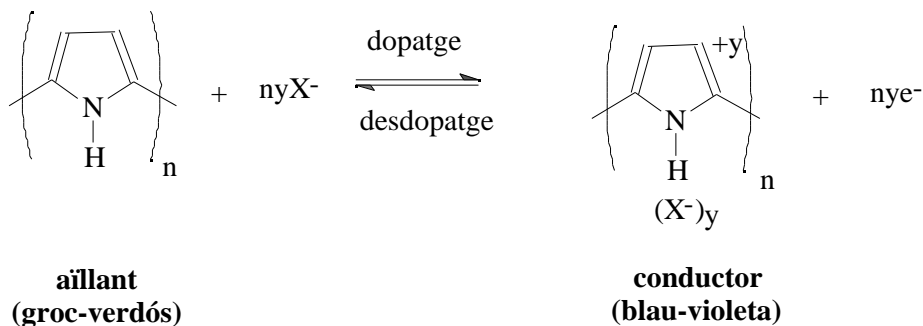


Figura III.3. Canvi de color del polipirrol en el procés de dopatge-desdopatge.

Pel que fa a la polianilina, les seves propietats elèctriques i electrocròmiques no depenen només del seu estat d'oxidació sinó també de la seva protonació i, per tant, del pH de l'electròlit que s'utilitzi³. Les pel·lícules de polianilina són polielectrocròmiques ja que presenten dos processos redox diferents en els quals es produeix un canvi de color des del groc transparent al verd-blavós i finalment al blau fosc (figura III.4.).

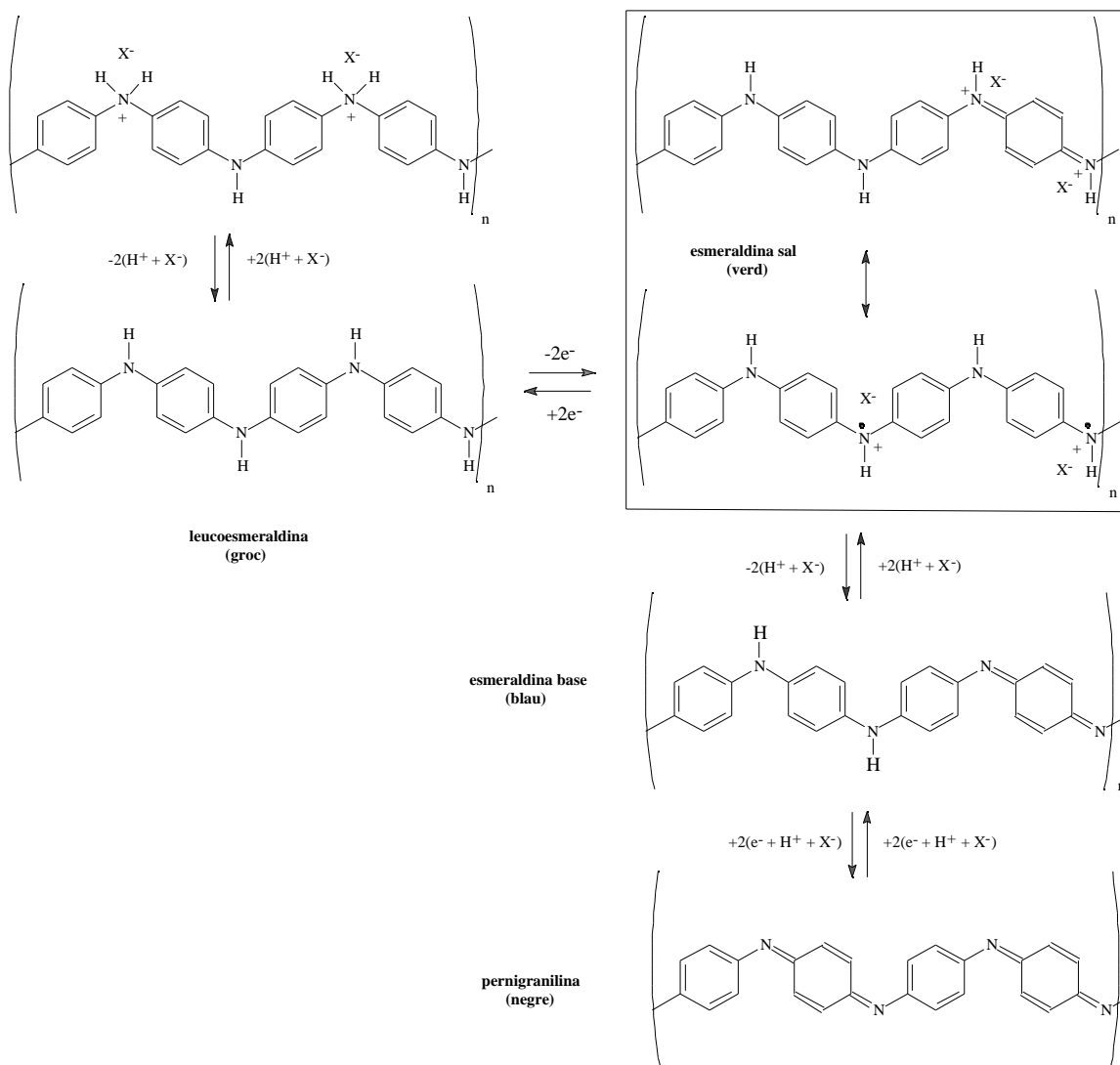


Figura III.4. Canvis de color de la polianilina depenent del seu estat d'oxidació i protonació.

Els dos polímers, per tant, són interessants des del punt de vista electrocròmic.

D'altra banda, els polioxometalats (POMs) són molècules complexes amb diferents ions metàl·lics coordinats per ions oxigen compartits, formant una estructura altament simètrica. Presenten propietats moleculars molt interessants, que van des de l'activitat redox a les propietats magnètiques⁴⁻⁶ i catalítiques⁷⁻¹⁰, passant per l'electrocromisme¹¹ i la fotoactivitat¹²⁻¹⁵. Els POMs poden ser reduïts electroquímicament o fotoquímicament per a formar espècies de color blau fosc que contenen electrons addicionals sotmesos a un procés de deslocalització per transferència de càrrega activada tèrmicament dins de la molècula com si fossin "quantum dots" d'òxids semiconductors^{16,17}. Aquesta

transferència dóna lloc a una banda d'absorció a l'infraroig proper (IVCT, *intervalence charge transfer*) la cua de la qual s'estén fins a la regió del visible (roig) donant lloc al característic color blau. Els polioxometalats formen una àmplia família de compostos alguns dels quals es mostren a la figura III.5.

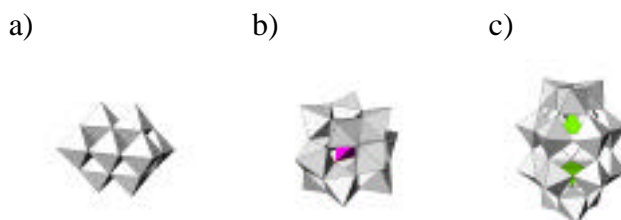


Figura III.5. Estructures d'exemples representatius d'isopolianions (a, $[V_{10}O_{28}]^{6-}$) i heteropolianions (b, $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$, estructura de Keggin i c, $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$, estructura de Wells-Dawson)

Tenint en compte la fotoactivitat dels polioxometalats i les propietats electrocròmiques de polianilina i polipirrol, es va considerar molt interessant l'estudi del comportament fotoelectroquímic dels híbrids PAni-POMs i PPI-POMs. En aquest sentit s'han dut a terme dos tipus d'experiments:

-Enregistrament de l'espectre d'UV-Vis dels diferents híbrids durant l'aplicació simultània de diferents potencials.

-Mesura de la variació en el corrent que passa a través d'una cel·la electroquímica on els híbrids amb POMs són l'elèctrode de treball en aplicar sobre ells irradiacions de diferents longituds d'ona.

El primer tipus d'experiment permet estudiar el canvi en les propietats òptiques d'aquests materials en aplicar diferents potencials (electrocromisme com a tal), mentre que el segon pretén determinar si és possible un augment del corrent desenvolupat en irradiar amb una font lluminosa (fotoconductivitat).

III.2. SÍNTESI QUÍMICA I CARACTERITZACIÓ DELS HÍBRIDS PPI-POM I PAni-POM

Els híbrids PPI-PW₁₂O₄₀ i PAni-PW₁₂O₄₀ s'han sintetitzat a partir dels respectius monòmers orgànics i l'àcid H₃PW₁₂O₄₀. També s'han obtingut químicament els híbrids PPI-PMo12 i PAni-PMo12, reproduint la síntesi ja descrita a diversos articles publicats pel nostre grup d'investigació amb anterioritat¹⁸⁻²³. En canvi, no ha estat possible obtenir mitjançant síntesi química els híbrids derivats de l'àcid H₄SiW₁₂O₄₀ ja que el potencial redox d'aquest anió polioxometalat no és suficientment oxidant com per a formar cap dels dos polímers orgànics objecte d'estudi en aquest treball²⁴.

Els mètodes emprats per a la síntesi química d'aquests materials es descriuen detalladament a la part experimental d'aquest treball de recerca, però totes elles s'han dut a terme partint dels corresponents àcids en medi aquós i en absència total de qualsevol altre anió.

A les figures III.6.-III.8. es reproduïxen els espectres FT-IR per als híbrids PPI-PW₁₂O₄₀, PPI-PMo12 i PAni-PMo12, que són els que s'ha pogut sintetitzar químicament. A més a més de les bandes corresponents al PPI es poden observar les bandes característiques dels anions polioxometalats, que es destaquen amb un asterisc, confirmant la seva incorporació al material híbrid.

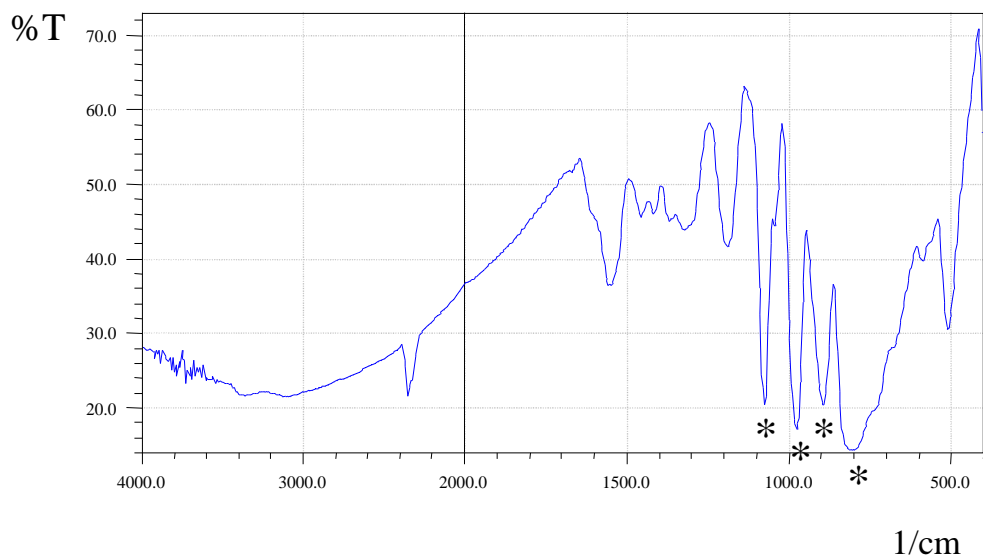


Figura III.6. Espectre FT-IR per a l'híbrid PPI-PW₁₂O₄₀ obtingut químicament

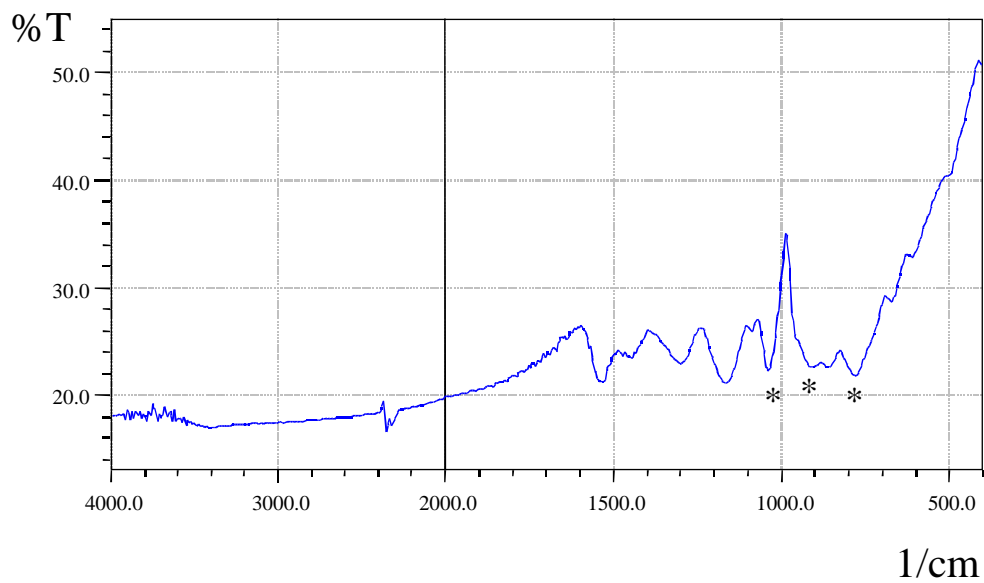


Figura III.7. Espectre FT-IR per a l'híbrid PPI-PMo12 obtingut químicament

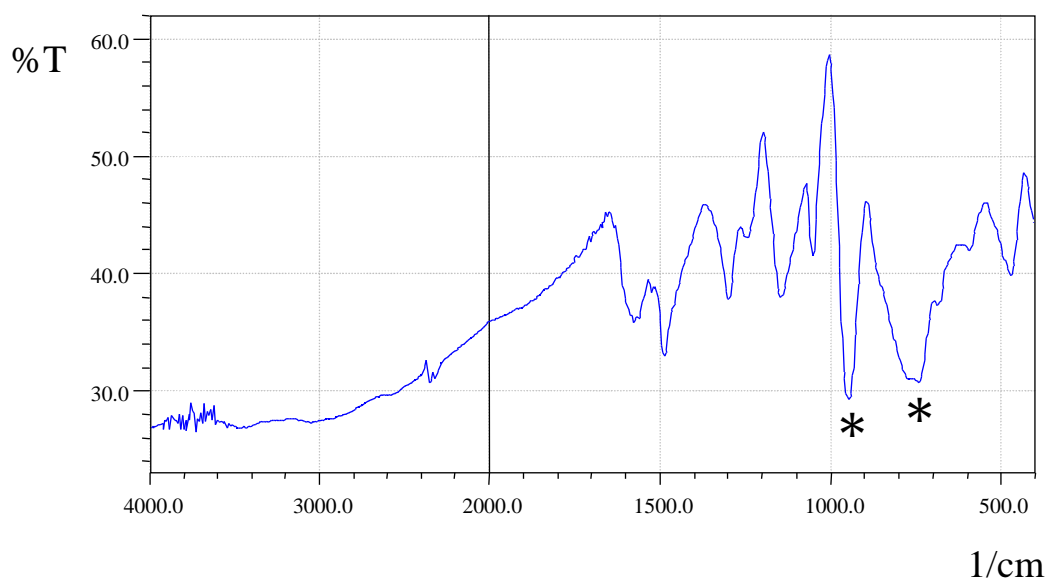


Figura III.8. Espectre FT-IR per a l'híbrid PAni-PMo12 obtingut químicament

III.3. SÍNTESI ELECTROQUÍMICA I CARACTERITZACIÓ DELS HÍBRIDS PPI-POM i PAni-POM

La síntesi electroquímica ha permès l'obtenció de totes les combinacions possibles amb PAni i PPI com a polímers conductors i PMo12, SiW12 i PW12. En tots els casos s'ha emprat la voltamperometria cíclica com a tècnica sintètica en una cel·la de tres elèctrodes amb Pt com a elèctrode de referència i contraelèctrode i una placa d'ITO dipositat sobre plàstic com a elèctrode de treball. Com a mostra del treball realitzat, es presenten els voltamperogrames cíclics corresponents a la síntesi dels híbrids PPI-PW12 i PAni-SiW12 (figures III.9. i III.10.).

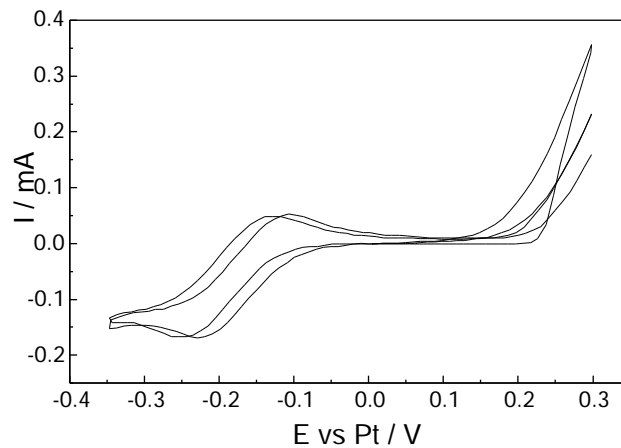


Figura III.9. Síntesi electroquímica de PPI-PW12 per voltamperometria cíclica durant 2 cicles a 1 mV/s

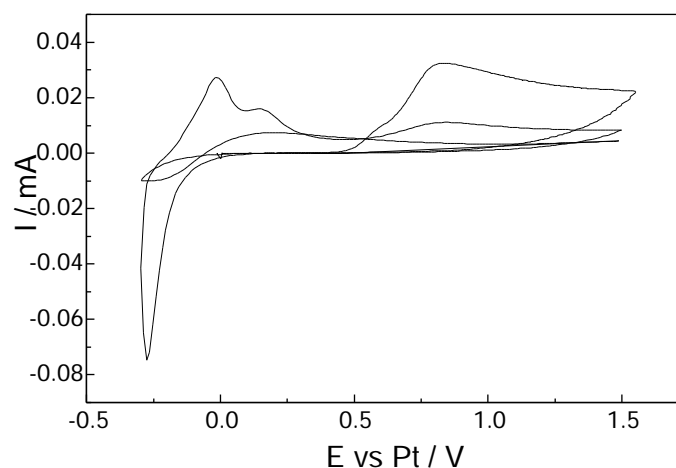


Figura III.10. Síntesi electroquímica de PAni-SiW12 per voltamperometria cíclica durant 2 cicles a 1 mV/s.

La síntesi s'ha fet en tots els casos a una velocitat de 1mV/s, essent necessari un nombre de cicles més gran en el cas dels híbrids de polianilina. En aquest cas, tot i que s'han obtingut capes d'híbrid sobre l'elèctrode d'ITO, aquestes no han acomplert els requisits necessaris per poder dur a terme estudis de fotocorrent com s'explicarà més endavant en detall. En general la síntesi electroquímica dels híbrids de polipirrol ha estat més senzilla i ha donat lloc a materials més homogenis i amb millors característiques de cara al seu estudi.

La caracterització dels híbrids PPI-POM obtinguts electroquímicament no és senzilla, ja que, en primer lloc, es disposa de molt poca quantitat de mostra (insuficient, per exemple, per a enregistrar un espectre FT-IR). A la vegada, aquesta capa està dipositada sobre un film d'ITO/plàstic que és transparent a l'UV només per a longituds d'ona superiors a 300 nm. A la figura III.11. es reproduïxen els espectres d'absorció d'UV de mostres de $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$ i $H_4SiW_{12}O_{40}$ i es pot observar com les bandes característiques dels POM es troben entre 200 i 300 nm, que és justament la zona de l'espectre en què l'elèctrode de ITO/plàstic absorbeix la radiació.

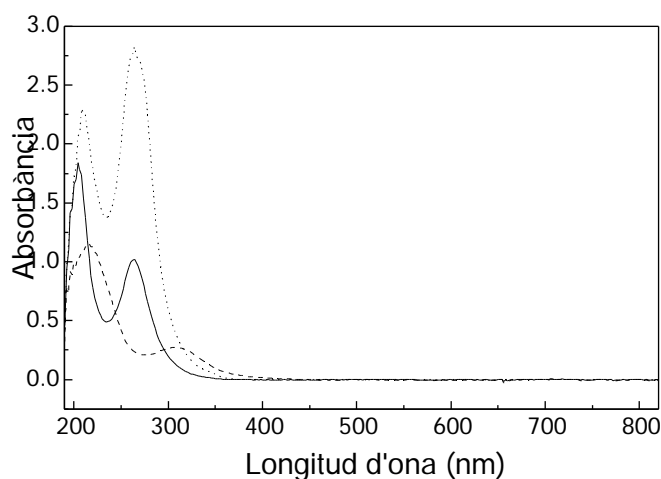


Figura III.11. Espectres d'absorció en l'UV per a les mostres $H_3PMo_{12}O_{40}$ (línia de ratlles), $H_3PW_{12}O_{40}$ (línia de punts) i $H_4SiW_{12}O_{40}$ (línia sòlida)

És per això que s'han enregistrat els espectres de reflectància difusa d'aquestes mostres. Amb aquesta tècnica, que no es basa en l'absorció de la mostra sinó en propietats de reflexió i per tant s'evita que l'ITO del substrat interfereixi. Aquests espectres es

reproduïxen a la figura III.12., on en els tres casos s'observen unes bandes entre 200 i 300 nm que atribuïm als polioxometalats incorporats en els híbrids.

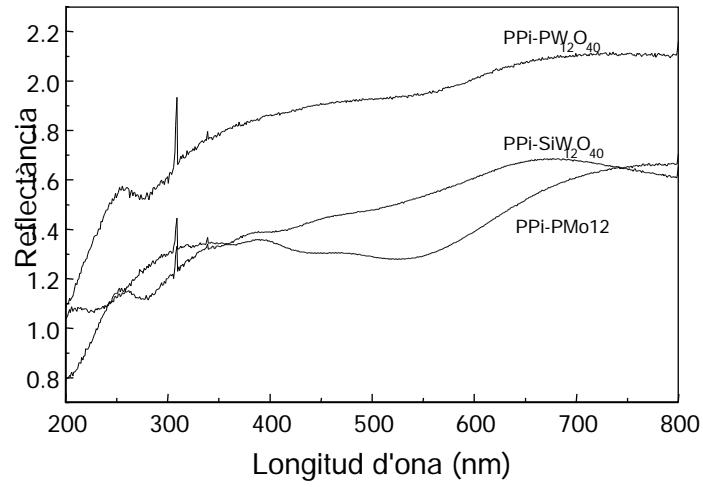


Figura III.12. Espectres de reflectància difusa de les mostres de PPI-POM sintetitzades electroquímicament sobre ITO.

III.4. ESTUDIS D'ELECTROCROMISME

El primer requisit necessari per tal de realitzar qualsevol estudi de fotoactivitat és l'obtenció de capes molt primes i homogènies dels materials híbrids sobre ITO dipositat en vidre o plàstic. L'ITO és un material conductor i transparent en l'UV-Vis i que, per tant, no interfereix en els experiments d'UV-Vis a longituds d'ona superiors a 300 nm.

Degut a la insolubilitat de les mostres obtingudes químicament, la formació de pel·lícules de les mateixes va donar lloc a dipòsits heterogenis i granulosos. Això va fer impracticable l'estudi d'aquests materials i només es va poder estudiar l'activitat fotoquímica de mostres obtingudes electroquímicament.

Els experiments es van preparar de forma molt similar a qualsevol altre experiment electroquímic amb aplicació de potencial constant, en una cel·la amb dos fils de Pt com a elèctrode de referència i contraelèctrode respectivament i LiClO_4 1M (aq.) com a electròlit. En aquest cas, però, es van enregistrar *in situ* els espectres d'UV-Vis de les mostres obtingudes sobre ITO/poliéster a la vegada que s'aplicaven diversos potencials sobre l'elèctrode de treball.

A la figura III.13 es recullen els espectres d'UV-Vis d'algunes de les mostres enregistrats aplicant els potencials que s'indiquen, juntament amb els espectres d'una mostra de PPI- HClO_4 , que es va sintetitzar com a "referència", per poder comparar millor les diferències degudes als anions polioxometalats. Cal destacar que la comparació s'ha de limitar a la variació d'absorció en funció de la longitud d'ona però no a la absorció de cadascuna de les mostres ja que aquest valor seria depenent del gruix de les diferents pel·lícules formades.

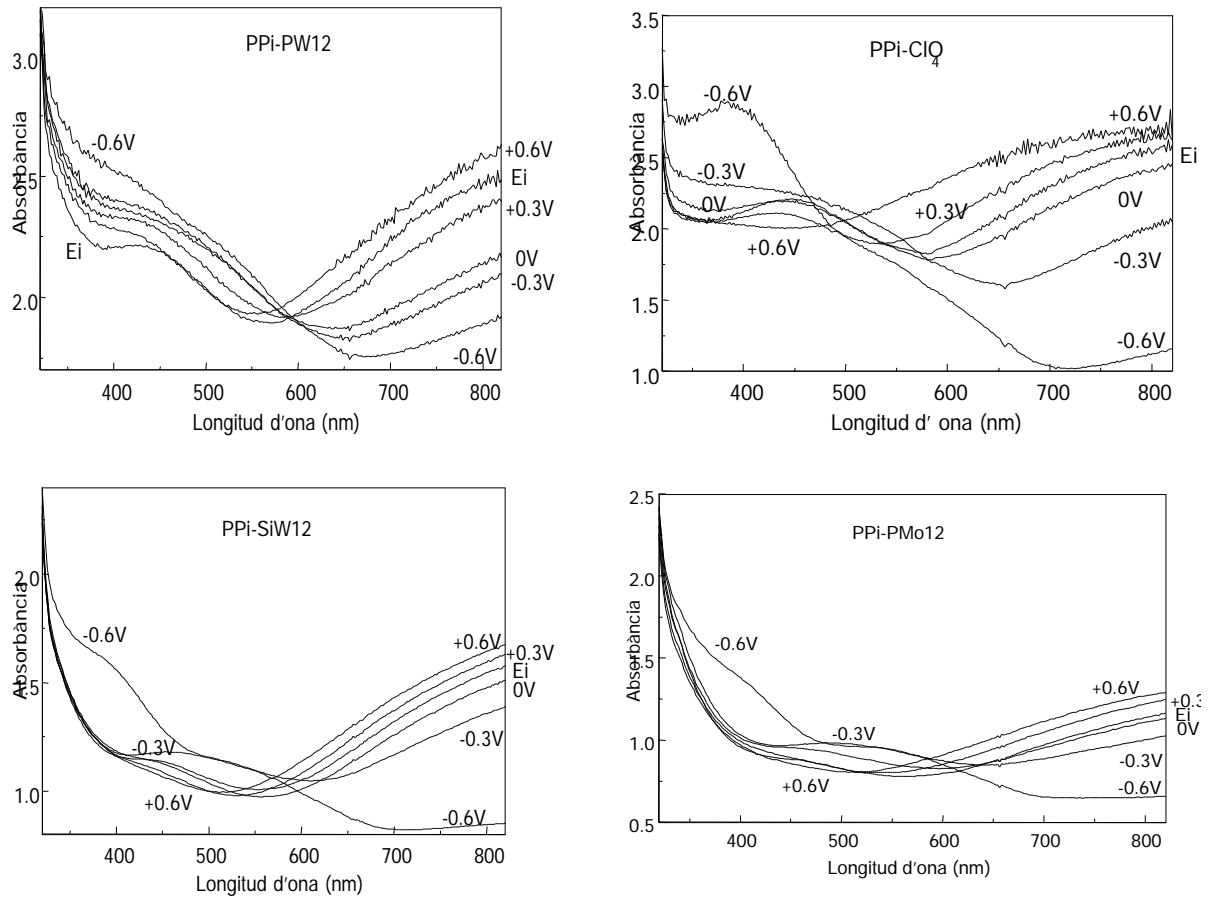


Figura III.13. Espectres d'absorbància d'UV de diverses mostres de PPI dopat amb diferents anions sobre les quals s'han aplicat diferents valors de potencial redox (indicats a cadascun dels espectres. Ei indica que s'ha aplicat el potencial de descans de l'elèctrode de treball.

La primera conclusió que es pot treure de la figura anterior és que, malgrat les expectatives que hi hagués diferències en el comportament dels híbrids amb polioxometalats degut a l'electrocromisme que aquests presenten, el cert és que no es pot assignar un comportament fotoelectroquímic específic a aquests anions fotoactius. Segurament l'activitat observada és deguda al polipirrol i les diferències entre els materials deuen ser atribuïbles a les diferències sintètiques d'aquest polímers, que ja s'ha comentat que poden afectar molt al seu comportament.

Pel que fa als híbrids de polianilina, aquests materials presenten una variació més gran en els seus espectres d'UV (Figura III.14.), la qual cosa era d'esperar donada la major activitat fotocromica de la polianilina front al polipirrol.

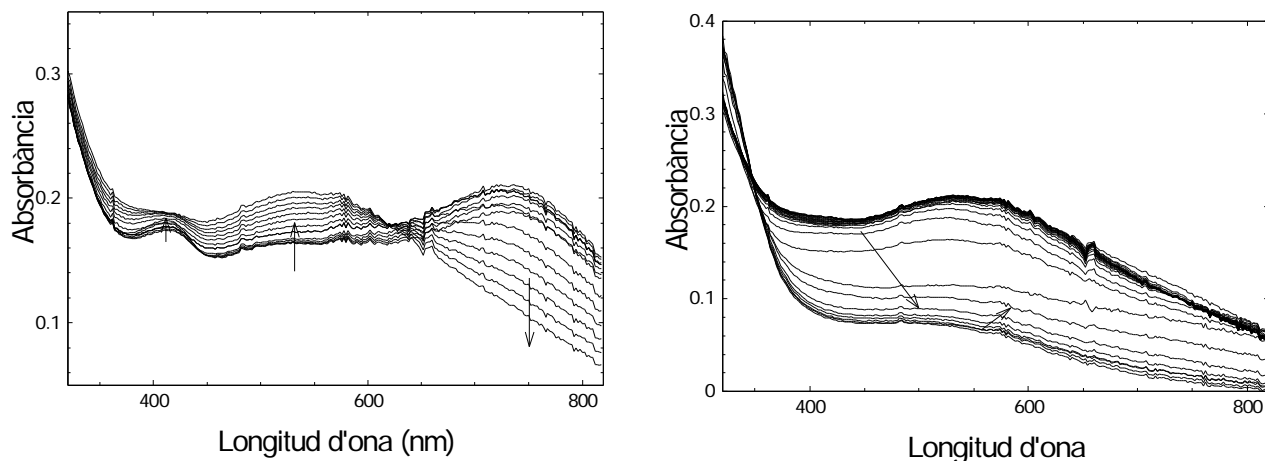


Figura III.14. Espectres d'UV d'una mostra de PANi-SiW₁₂O₄₀ dipositada sobre ITO/Plàstic, enregistrats durant un voltamperograma cíclic a 1mV/s en una cel·la amb Pt com a elèctrode de referència i contraelèctrode i LiClO₄ 1M com a electròlit. Els espectres es van registrar a intervals de 100 mV. El voltatge inicial va ser -0.115 V. a) Espectres enregistrats entre -0.115V (voltatge inicial) i 1.2V b) Espectres enregistrats entre 1.2V i -0.1V. Les fletxes indiquen la tendència de les corbes en aplicar potencials més oxidants (a) o reductors (b)

Malgrat que, en principi, el comportament fotoelectroquímic d'aquest sistema semblava indicar un equilibri entre dues formes amb diferent color durant el procés d'oxidació (figura III.14.a), el procés invers de reducció mostra la irreversibilitat de la reacció redox estudiada ja que en tornar al potencial de partida, l'espectre és totalment diferent de l'inicial.

III.5. ESTUDIS DE FOTOCORRENT I FOTOELECTROQUÍMICA

Amb l'objectiu de comprovar si els híbrids POC-POM presenten fotocorrent es va dipositar electroquímicament una capa del material sobre un elèctrode d'ITO/poliéster sobre el qual s'havia ratllat transversalment la superfície (tal i com s'indica a la figura III.15.). D'aquesta manera s'aconsegueix eliminar la capa d'ITO en aquesta zona, de forma que l'únic contacte elèctric entre les dues superfícies d'ITO té lloc a través de la capa d'híbrid conductor dipositada a sobre.

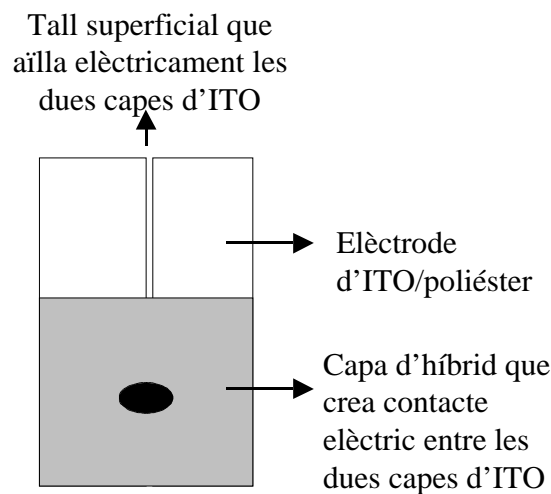


Figura III.15. Esquema de la capa d'híbrid obtinguda electroquímicament sobre un elèctrode d'ITO/poliéster per a la determinació de fotocorrent de la mostra. L'oval negre de l'interior representa la zona irradiada amb llum UV durant l'experiment.

Es van connectar dos elèctrodes, un a cadascuna de les capes d'ITO, i es va irradiar la mostra amb un feix de llum provinent d'una làmpada de mercuri-xenó just en el punt central (veure figura) de manera que si es mesurava pas de corrent entre les dues plaques d'ITO havia de ser degut exclusivament al fotocorrent de la capa d'híbrid. A més, per poder determinar amb més claredat si es produïa o no pas de corrent al mateix temps que s'irradiava, el feix de llum que incidia sobre la mostra era intermitent gràcies a l'acció d'un "chopper" sobre el feix.

Cal esmentar que, a diferència dels materials a base de PPI, les capes d'híbrids de PAni-POM no van ser adequades per realitzar els experiments de fotocorrent degut al fet que el tall fet sobre l'ITO no es va arribar a omplir amb el material híbrid. Per tant, és

necessari continuar amb l'optimització de la síntesi d'aquests materials derivats de la polianilina fins a aconseguir capes que permetin el seu estudi en les condicions òptimes.

Pel que fa als experiments de fotoelectroquímica, van consistir en l'aplicació d'un determinat potencial sobre les mostres d'híbrid a la vegada que se les irradiava amb el feix de llum UV i es mesurava el corrent desenvolupat. Per tal de dur a terme els experiments es va muntar una cel·la electroquímica amb dos fils de Pt com a elèctrode de referència i contraelèctrode respectivament, LiClO₄ 1M en acetonitril com a electròlit i un film d'híbrid dipositat sobre ITO/poliéster com a elèctrode de treball. En aquest cas els estudis de fotoelectroquímica es van poder realitzar tant amb els híbrids de PPI-HCF com els de PAni-HCF, ja que només calia un dipòsit prim i homogeni del material sobre ITO/poliéster. Es van aplicar potencials reductors (-0.4V) i oxidants (+0.9V) sobre l'elèctrode de treball a la vegada que se l'irradiava amb el mateix feix intermitent de llum UV a una determinada longitud d'ona. Cap de les mostres de PPI-POM va donar lloc a un pas de corrent superior en la cel·la electroquímica en irradiar el material amb llum UV. En canvi, si que es va observar un petit pas de corrent quan es van irradiar les mostres de PAni-PMo12 i PAni-SiW12 amb llum de 269 nm mentre s'aplicava un potencial oxidant de +0.9V. A més a més, es va comprovar que, en tancar el feix de llum aplicat, aquest corrent passava a ser nul.

III.6. CONCLUSIONS

Els resultats negatius obtinguts tant als experiments de caracterització fotoelectroquímica com a les mesures de fotocorrent no han de ser considerats com una prova de la inexistència de propietats fotofísiques en aquest tipus de materials híbrids. La limitació de temps per a la realització d'aquests estudis va fer impossible la continuació dels experiments per tal de dur a terme una optimització dels processos de deposició. Tanmateix, es va decidir incorporar aquests resultats a la memòria de la tesi per una banda per descriure l'assoliment de la síntesi de nous híbrids basats en polioxometalats i, d'altra banda, per tal de descriure unes tècniques i resultats preliminars que esperem puguin ser útils per al futur desenvolupament d'aplicacions d'aquests materials.

III.7. BIBLIOGRAFIA

- (1) M.Lira-Cantú, Tesis Doctoral, UAB, **1997**
- (2) R.J.Mortimer, *Chem.Soc.Rev.*, **1997**, 26, 147-156
- (3) R.J.Mortimer, *Electrochim.Acta*, **1999**, 44, 2971-2981
- (4) L.C.W.Baker, V.S.Baker, S.H.Wasfi, G.A.Candela, H.Kahn, *J.Am.Chem.Soc.*, **1972**, 92, 1391
- (5) N.Casañ-Pastor, J.Bas-Serra, E.Coronado, L.C.W.Baker, *J.Am.Chem.Soc.*, **1992**, 114, 10380
- (6) N.Casañ-Pastor, L.C.W.Baker, *J.Am.Chem.Soc.*, **1992**, 114, 10384
- (7) R.Akid, J.R.Darwent, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, **1985**, 395-399
- (8) C.L.Hill, D.A.Bouchard, *J.Am.Chem.Soc.*, **1985**, 107, 5148
- (9) R.F.Renneke, C.L.Hill, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **1988**, 27, 1526-1527
- (10) S.F.Jen, A.B.Anderson, C.L.Hill, *J.Phys.Chem.*, **1992**, 96,
- (11) B.Tell, *J.Electrochem.Soc.*, **1980**, 127, 2451
- (12) E.Papaconstantinou, D.Dimotikalli, A.Politon, *Inorg.Chim.Acta*, **1980**, 46, 155-158
- (13) T.Yamase, R.Watanabe, *Inorg.Chim.Acta*, **1983**, 77, L193-195
- (14) A.Ioannidis, E.Papaconstantinou, *Inorg.Chim.Acta*, **1985**, 24, 439-441
- (15) E.Papaconstantinou, *Chem.Soc.Rev.*, **1989**, 18, 1-31
- (16) P.Gómez-Romero, N.Casañ-Pastor, *J.Phys.Chem.*, **1996**, 100, 12448
- (17) P.Gómez-Romero, *Solid State Ionics*, **1997**, 101-103, 243
- (18) M.Lira-Cantú, P.Gómez-Romero in "Recent Research Development in Physical Chemistry", S.G.Pandalai Ed., Transworld Research Network, 1997
- (19) P.Gómez-Romero, M.Lira-Cantú, *Adv.Mater.*, **1997**, 9, 144-147
- (20) P.Gómez-Romero, N.Casañ-Pastor, M.Lira-Cantú, *Solid State Ionics*, **1997**, 101-103, 875-880
- (21) M.Lira-Cantú, P.Gómez-Romero, *Chem.Mater.*, **1998**, 10, 698-704
- (22) M.Lira-Cantú, P.Gómez-Romero, *Ionics*, **1997**, 3, 194-200
- (23) M.Lira-Cantú, P.Gómez-Romero in Lithium Polymers Batteries, B.Scrosati Ed, Proceedings of the Electrochem.Soc.Symp., 1997
- (24) M.T.Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, 1983, pp 105