

V.TERCERA PART:

HÍBRIDS PAni-HCF

ÍNDIX DE LA TERCERA PART

1.INTRODUCCIÓ

- 1.1.Síntesi de polianilina
- 1.3.Morfologia i estructura
- 1.4.L' híbrid PAni-HCF

2. L' HÍBRID PAni-HCF OBTINGUT QUÍMICAMENT

- 2.1.Síntesi
- 2.2.Caracterització química
 - 2.2.1.Anàlisi elemental
- 2.3.Caracterització bàsica
 - 2.3.1.Anàlisi termogravimètrica (ATG)
 - 2.3.2.Conductivitat
 - 2.3.3.Espectroscòpia Infraroja per Transformada de Fourier (FT-IR)
- 2.4.Caracterització electroquímica
- 2.6.Mesures de transport
 - 2.6.1.Obtenció del coeficient de difusió efectiu
 - 2.6.2.Mesures d' Impedància AC

3. L' HÍBRID PAni-HCF OBTINGUT ELECTROQUÍMICAMENT

- 3.1.Síntesi
- 3.2.Caracterització bàsica
 - 3.2.1.Espectroscòpia Infraroja per Transformada de Fourier (FT-IR)
- 2.4.Caracterització electroquímica

4.APLICACIÓ DE L' HÍBRID PAni-HCF EN CEL·LES REVERSIBLES DE LITI

- 4.1.Resum d'alguns dels resultats publicats amb anterioritat a aquest treball
- 4.2.L' híbrid PAni-HCF com a càtode en cel·les reversibles de liti

5.CONCLUSIONS

6.BIBLIOGRAFIA

V.TERCERA PART: HÍBRIDS PAni-HCF

V.1. INTRODUCCIÓ

La primera síntesi del que molt més tard es coneixeria com a polianilina (PAni) es va publicar a l'any 1862, quan es va utilitzar el terme "negre d'anilina" per a designar qualsevol producte d'oxidació de l'anilina¹. Gairebé un segle més tard, Fritzsche² va dur a terme els primers intents d'analitzar els productes obtinguts per oxidació química d'aquesta amina aromàtica. Però com succeeix amb la majoria dels polímers conductors, no ha sigut fins a l'actualitat que s'ha investigat sistemàticament la seva síntesi, estructura i propietats així com les condicions òptimes per a produir pel·lícules d'alta qualitat d'aquest material. A la dècada dels anys vuitanta es va demostrar les possibilitats d'aquest material com a elèctrode en cel·les reversibles de liti³. A partir d'aquest moment van sorgir diferents sistemes que fan servir la PAni en cel·les electroquímiques, no tan sols per a l'emmagatzematge d'energia sinó també per a d'altres aplicacions, com ara sensors, actuadors o materials electrocròmics.

La PAni és un material amorf, estable per sota de 300°C i insoluble en la majoria dels dissolvents, incloent l'aigua. Tanmateix, existeixen derivats de baix pes molecular i espècies oligomèriques que poden arribar a formar polianilines "solubles". La polianilina presenta una química complexa i mostra característiques que la diferencien clarament d'altres polímers orgànics conductors, com ara la seva química àcid-base derivada de la presència dels grups amino, que li confereixen una riquesa però també una complicació addicional.

S'han fet una gran quantitat d'estudis d'aquest polímer, per la qual cosa no entrarem en detalls sobre els treballs publicats fins ara. Però sí que cal comentar que s'han escrit diverses recopilacions que donen una informació molt àmplia i detallada sobre les característiques, propietats i aplicacions d'aquest material⁴⁻⁷.

V.1.1. Síntesi de polianilina

La PANi és un polímer considerablement més complex que el PPI degut a la presència de més d'un procés redox i especialment a la possibilitat d'incorporar protons a la mateixa cadena polimèrica, a més a més dels anions dopants associats a les càrreges positives del polímer dopat. Per tant les seves propietats depenen tant del grau d'acidesa del medi com del seu estat d'oxidació.

S'han proposat diverses variacions del mecanisme de reacció bàsic de formació de la PANi, que difereixen en alguns detalls però que sempre postulen la formació d'un catió radical intermedi a partir de l'anilina. L'esquema general de la formació d'aquest polímer es representa a la figura V.1.⁷

Si s'assumeix que la polimerització té lloc a través d'un intermedi radical aleshores és possible que l'acoblament es produeixi a qualsevol de les tres posicions de l'anell aromàtic incloent els acoblaments cap-cap i cap-cua de les unitats monomèriques. Diversos experiments han demostrat que l'acoblament té lloc via les posicions *para*- de l'anell fenil a pH 1, però via les posicions *meta*- quan el pH és 7 (donant lloc, en aquest darrer cas, a un esquelet polimèric no conjugat)⁷.

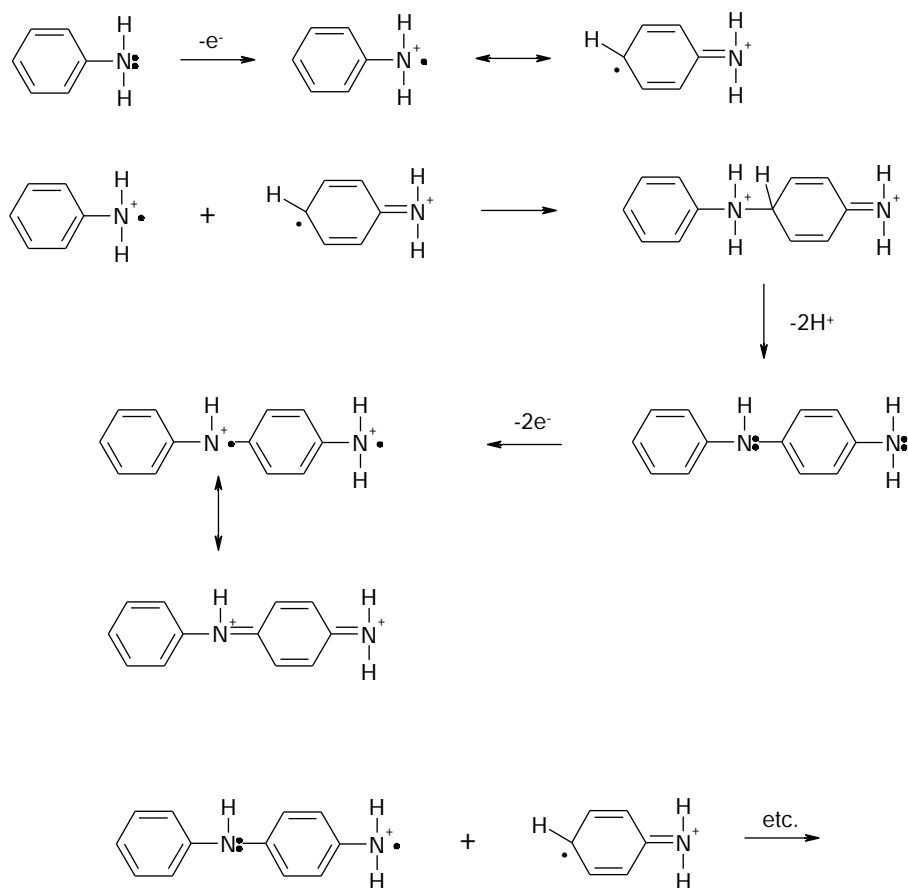


Figura V.1. Esquema del mecanisme de reacció per a la polimerització de l'anilina

La PAni s'ha sintetitzat per diversos mètodes, químics i electroquímics, en electròlits aquosos i no aquosos. En teoria, són necessaris dos electrons per a la polimerització de l'anilina i un cert número addicional més per a oxidar el polímer. Això fa que el número total d'electrons per anilina necessaris per a obtenir la PAni oxidada oscil·li entre 2.16 i 2.7 segons els autors⁸⁻¹⁰.

Quan aquest polímer s'ha obtingut químicament, s'han emprat diferents agents oxidants, com ara el persulfat¹¹ o el FeCl_3 ¹². En el moment d'escriure aquest treball només es té coneixement que Syed et al.⁶ hagin utilitzat el ferricianur com oxidant, en presència de H_2SO_4 i amb un rendiment d'únicament el 2.1%..

Geniès et al.⁵ han descrit que la reacció química d'oxidació de l'anilina per produir PAni es pot separar en dues etapes:

-una primera etapa lenta endotèrmica que és depenent de la temperatura, el pH i la concentració dels reactius i en la qual l'oxigen dissolt en la dissolució no té influència en la reacció a diferència del que succeeix amb altres agents oxidants que fan disminuir el període d'inducció

-una segona etapa ràpida i exotèrmica que depèn de la temperatura i que varia molt lleument amb la concentració de l'oxidant.

Pel que fa a la síntesi electroquímica, la literatura inclou mètodes a potencial constant (cronoamperometries) i d'altres basats en voltamperometria cíclica. Quan s'ha dut a terme aplicant un potencial constant aquest ha estat en el rang que va de 0.7 a 1.2 V vs sce, mentre que si s'ha fet per voltamperometria cíclica els potencials s'han aplicat entre -0.2V i 0.7-1.2V vs sce. S'ha comprovat que aquest darrer mètode dóna lloc a materials més homogenis¹³. D'altra banda, la velocitat d'electrodeposició de la PANi en medi aquós es troba influenciada per la concentració d'anió i no per la de l'àcid, malgrat que és necessari que el medi sigui àcid perquè es pugui dur a terme la polimerització¹⁴.

V.1.3. Morfologia i estructura

Ben aviat es va concloure que la unitat bàsica estructural més adient per a la descripció dels diversos estats d'oxidació de la PANi era un octàmer d'anilines, però a partir d'aquí es poden fer nombroses variacions de l'estructura que contenen diferents combinacions d'unitats quinoids o benzoids, segons els dímers d'anilina estiguin totalment reduïts o totalment oxidats.

La figura V.2. mostra algunes de les estructures que s'han proposat per a la PANi: leucoesmeraldina base, leucoesmeraldina sal, esmeraldina base, esmeraldina sal, pernigranilina base i pernigranilina sal. A mesura que el polímer és oxidat des de la seva forma més reduïda (leucoesmeraldina) creix el número d'àtoms de nitrògen en forma imina (hibridació sp^2) i d'anells quinoids a expenses del número de nitrògens amina (hibridació sp^3) i d'anells benzoids. Depenent de l'acidesa, les espècies poden estar parcialment o totalment protonades. Alguns d'aquests estats són aïllants, essent l'estat conductor més important la forma esmeraldina sal, que té un color verd profund, en la

forma de base (blau) es pot dissoldre en diversos dissolvents orgànics i es pot oxidar a nigranilina, que té propietats similars però és de color blau fosc. Una mostra determinada pot contenir diverses combinacions d'aquestes estructures, i les seves relacions relatives dependran de les condicions i els tractaments als quals se sotmeti el material.

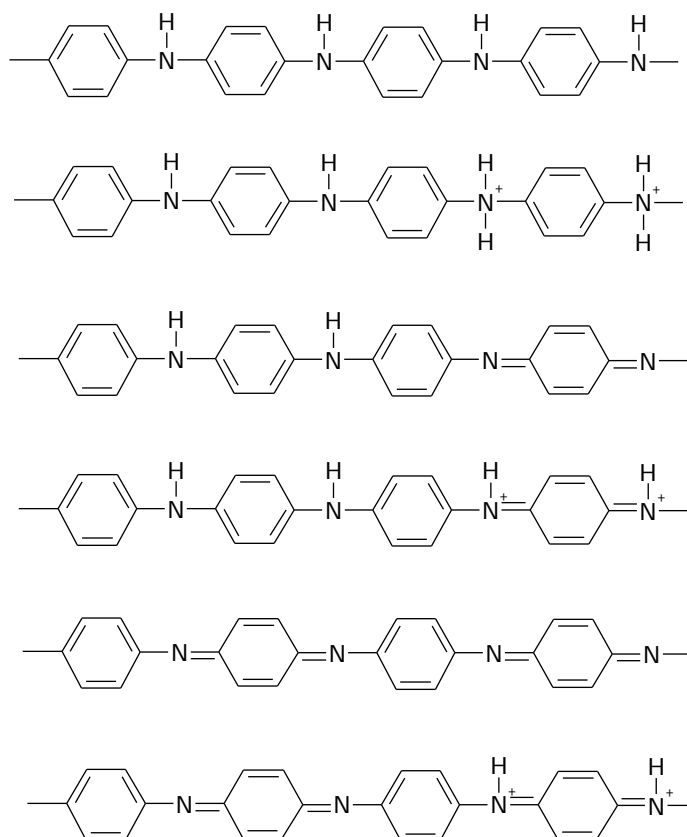


Figura V.2. Esquema dels diversos estats d'oxidació i protonació de la PAni. Des del capdamunt: leucoesmeraldina base, leucoesmeraldina sal, esmeraldina base, esmeraldina sal, pernigranilina base, pernigranilina sal.

La morfologia de la PAni depèn moltíssim del mètode sintètic emprat en la seva obtenció, així com de la temperatura. Quan s'obté a temperatures elevades es troba en forma d'aglomerats globulars més grans¹⁵. Com a conseqüència, la càrrega específica i altres propietats electroquímiques de la PAni d'interès per al nostre treball també dependran fortament de les condicions de preparació¹⁶⁻¹⁸.

Els factors cinètics relacionats amb la inserció-desinserció d'ions també són rellevants per determinar les propietats i prestacions finals d'aquests materials. Per exemple, en treballs anteriors s'ha observat com la càrrega específica de la PANi en PC-LiClO₄ en general millora en augmentar el número de cicles de càrrega i descàrrega, arribant a un màxim aproximadament després de 30 cicles. Això s'atribueix a la penetració progressiva de l'electròlit en l'interior del polímer¹⁹.

També s'ha publicat²⁰, a partir d'un estudi comparatiu de diverses cel·les electroquímiques Li/PAni, que s'obtenen valors més elevats de càrrega específica en les pel·lícules de PANi obtingudes electroquímicament, front a les mostres en forma de pols o de pastilla, un aspecte relacionat amb tota probabilitat amb la microestructura, la cinètica y la capacitat de difusió dels ions en la matriu polimèrica.

V.2. L'HÍBRID PAni-HCF OBTINGUT QUÍMICAMENT

Un cop sintetitzat i caracteritzat l'híbrid PPI-HCF, el següent objectiu del present treball ha estat l'obtenció del seu anàleg emprant polianilina com a matriu polimèrica, és a dir, l'híbrid PAni-HCF. L'ús de la PAni en lloc del PPI com a matriu conductora en els híbrids ha d'aportar, *a priori*, diversos avantatges.

En primer lloc, la PAni és un polímer més estable front a l'oxigen, i amb un potencial d'oxidació més elevat. Tot i que això ha dificultat la síntesi de l'híbrid PAni-HCF, que requereix d'un temps molt més llarg que en el cas del PPI, també ha permès superar els problemes d'envelliment i de sobreoxidació (amb presència de grups carbonils i hidroxils que interrompien la conjugació en la cadena polimèrica) que presentaven els híbrids PPI-HCF i que afectaven el seu comportament com a càtodes en cel·les reversibles de liti. D'altra banda, treballs anteriors en el nostre grup d'investigació amb híbrids PAni-polioxometalats ens havien procurat experiència en el tractament d'aquest polímer.

La filosofia a seguir en aquest cas és la mateixa que es va emprar per a la síntesi del PPI-HCF: es pretén obtenir el material de forma massiva, mitjançant una síntesi química, emprant un àcid i un agent oxidant de manera que l'híbrid obtingut contingui ferricianur com a únic anió dopant. A la vegada, però, es farà també una síntesi electroquímica per tal de dur a terme un estudi més complet del material y disposar de dades relatives a la seva possible obtenció en forma de pel·lícules.

L'experiència en la síntesi dels híbrids PPI-HCF ha sigut determinant a l'hora de treballar amb l'híbrid equivalent amb anilina com a matriu conductora. Així doncs, s'ha utilitzat com a àcid el $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ obtingut a partir de la seva sal potàssica tractada amb àcid perclòric. D'altra banda, tenint en compte la llarga síntesi que és necessària per als híbrids de polianilina (mínim 3 dies) s'han assajat només dues temperatures (0°C pels seus bons resultats en el cas del polipirrol i en treballs anteriors amb polianilina al nostre grup d'investigació, i temperatura ambient) i s'han evitat els experiments en atmosfera inert.

V.2.1.SÍNTESI QUÍMICA

El mètode sintètic ha sigut pràcticament el mateix que l'emprat en el cas del PPI-HCF, ja que s'ha obtingut l'àcid $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ a partir de la seva sal potàssica i HClO_4 , per precipitació del KClO_4 i s'ha afegit aquest àcid preparat recentment sobre una dissolució aquosa de l'anilina (Figura V.3.).

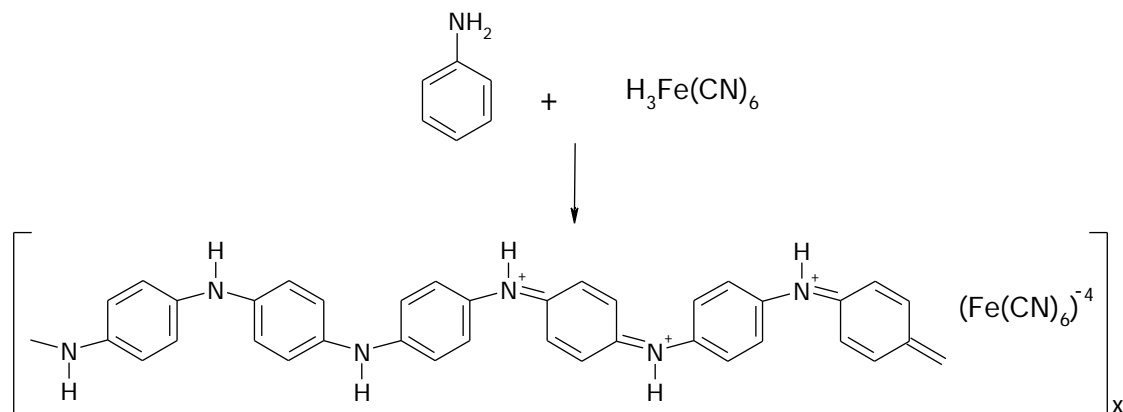


Figura V.3. Esquema de la reacció de síntesi de l'híbrid PAni-HCF a partir d'anilina i $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Tanmateix, cal dir que hi ha dues diferències fonamentals respecte a la síntesi de PPI-HCF. En primer lloc, el temps de reacció necessari és molt més llarg en el cas de l'anilina, i va dels 3 als 5 dies, degut a la major dificultat d'oxidació del monòmer anilina per a la formació de la PAni. S'ha pogut comprovar que no hi ha diferències importants en les característiques i propietats de les mostres obtingudes a diferents temps de reacció, essent el rendiment l'únic paràmetre que es veu afectat per aquest factor, ja que a temps de reacció més llargs més alt és el rendiment obtingut en l'híbrid. En segon lloc, la síntesi química només s'ha dut a terme a dues temperatures diferents: a 0°C i a temperatura ambient, ja que treballs anteriors en el nostre grup d'investigació i d'altres havien determinat que la reacció dona lloc a cadenes de polianilina amb millors propietats conductores quan la temperatura emprada és de 0°C .

La conclusió més important que es pot extreure de les diverses síntesis químiques de polianilina realitzades és que aquest polímer orgànic es veu molt menys afectat per les condicions de síntesi i que la seva estructura, tenint en compte els resultats tant similars

entre mostres obtingudes en diferents condicions un cop estudiades com a càtodes en cel·les reversibles de liti, és molt menys sensible a factors com la presència d'oxigen o la temperatura que en el cas de híbrids amb polipirrol.

V.2.2.CARACTERITZACIÓ QUÍMICA

V.2.2.1.Anàlisi elemental

De la mateixa manera que succeïa amb els híbrids de polipirrol, les anàlisis elementals de les mostres de PAni-HCF estudiades presenten continguts de C, H i N sistemàticament més baixos dels esperats per a una fórmula simple, amb PAni and HCF com a únics components (taula V.1.). En aquest cas, però, cal esmentar les dificultats trobades en realitzar les anàlisis elementals de les mostres de PAni-HCF, que van haver de ser tractades com a higroscòpiques. Sembla ser que aquestes mostres absorbeixen aigua (o algun altre element de l'ambient) cosa que fa el seu pes inestable i dificulta el seu anàlisi elemental.. Tenint en compte les diferents relacions C/N a la PAni i al HCF, de la relació C/N experimental es pot extreure una estimació de la relació PAni/HCF a l'híbrid sempre que no existeixin d'altres espècies amb C i N.

Taula V.1. Percentatges calculats i experimentals dels diferents elements presents als híbrids PAni-HCF . Les tres mostres corresponen a la mateixa preparació, realitzada a 0°C durant 4 dies tal i com es descriu a la secció II.3.1

Mostra		%C	%H	%N	%Fe*	Fórmula
1	Experimental	56.48	3.98	18.88	8.41	
	Calculat	66.53	3.82	22.23	7.42	(PAni) ₆ Fe(CN) ₆
2	Experimental	57.22	4.14	18.74	7.23	
	Calculat	67.04	3.88	21.96	7.12	(PAni) _{6.3} Fe(CN) ₆
3	Experimental	58.75	4.25	18.55	6.86	
	Calculat	67.96	3.99	21.46	6.58	(PAni) ₇ Fe(CN) ₆

*El percentatge de Ferro s'ha calculat per destrucció del polímer i anàlisi per absorció atòmica d'una dissolució en HCl del residu inorgànic, com s'indica a la part experimental.

Malgrat que aquests càlculs de composicions són tan sols aproximats, si que ens permeten extreure com a conclusió qualitativa que el nivell de dopatge és pràcticament el màxim que es pot obtenir i que correspon a una molècula de $\text{Fe}(\text{CN})_6$ per cada 6 unitats d'anilina d'acord amb el balanç de càrregues esperat, és a dir, una càrrega de +0.5 per anell front al $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Les mostres obtingudes a 0°C presenten una relació unitats d'anilina/molècula de ferricianur que oscil·la aproximadament entre 6 i 8, mentre que en les mostres sintetitzades a temperatura ambient aquesta relació augmenta i es troba entre 8 i 9. Aquest fet confirma que les millors condicions de síntesi són a baixa temperatura, on el nivell de dopatge és més elevat. De tota manera, cal comentar que les diferències entre les mostres són molt petites malgrat que hagin estat obtingudes en diferents condicions de síntesis. Les característiques analitzades de la PANi són molt més independents que el PPI respecte a les variacions de les condicions sintètiques assajades.

V.2.3.CARACTERITZACIÓ BÀSICA

V.2.3.1.Anàlisi Termogravimètrica

De la mateixa manera que es va fer en l'estudi dels híbrids PPI-HCF també s'ha comprovat per anàlisi termogravimètrica la presència d'aigua en els híbrids de PANi-HCF.

El tractament realitzat ha sigut el mateix que en el cas dels híbrids de polipirrol, és a dir, s'ha escalfat la mostra en pols mantinguda al buit durant un mínim de 12 hores des de temperatura ambient fins a 250°C a una velocitat de 1°C per minut en atmosfera d'argó. S'ha pogut establir que es produeix una pèrdua de pes que, entre temperatura ambient i 100°C s'atribueix a molècules d'aigua absorbides en el material (figura V.4.).

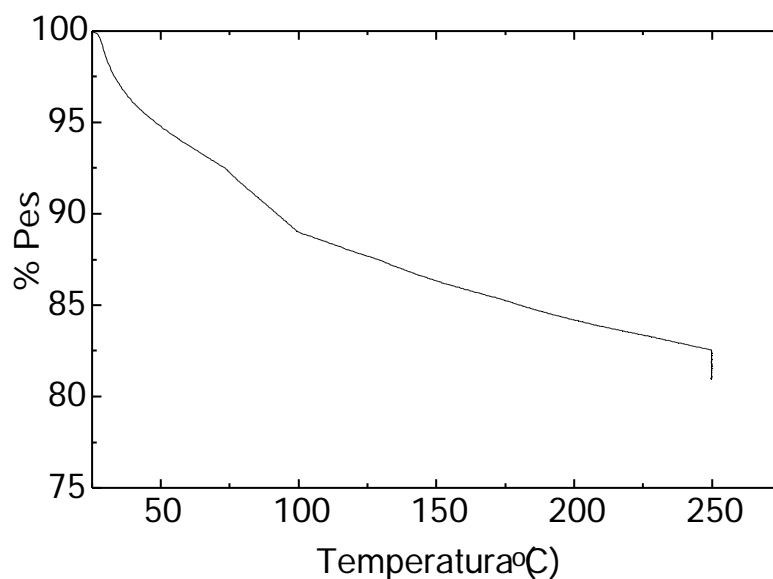


Figura V.4. Anàlisi termogravimètrica de l'híbrid PAni-HCF en atmosfera d'argó. Velocitat d'escalfament: 1°C/min. La mostra es va mantenir 2 hores més a 250°C.

Si es considera que la variació de massa que té lloc entre temperatura ambient i 100°C és deguda a l'aigua retinguda pel material, es pot obtenir una nova fórmula empírica per a l'híbrid PAni-HCF que inclogui aquest terme. La quantitat d'aigua retinguda en el polímer és independent de la temperatura de síntesi de l'híbrid i de les condicions assajades i es troba entre 3 i 6 molècules d'aigua per fórmula empírica.

Anteriorment De Surville *et al.*²¹ han descrit que la PAni té una gran afinitat per l'aigua, amb una capacitat d'absorbir-la tan gran que pot arribar al 40% en pes del polímer, depenent del mètode sintètic. Segons els autors, aquest fet pot explicar les grans discrepàncies entre les propietats físiques observades per diferents investigadors, com per exemple la conductivitat.

Tanmateix, si l'híbrid PAni-HCF té realment un caràcter higroscòpic (cosa que podria explicar la diferent quantitat d'aigua detectada en les diverses mostres, a diferència del polipirrol, on el nombre de molècules d'aigua per fórmula empírica era molt més estable) això relativitzaria molt la importància de mesurar aquesta quantitat d'aigua absorbida, que variaria molt segons les condicions ambientals, de síntesi i de manipulació de la mostra.

Taula V.2. Percentatges calculats i experimentals dels diferents elements presents als híbrids PANi-HCF considerant la presència d'aigua

Mostra		%C	%H	%N	%Fe*	Fórmula
1	Experimental	56.48	3.98	18.88	8.41	
	Calculat	59.17	4.64	19.77	6.60	(PANi) ₆ Fe(CN) ₆ ·5.2H ₂ O
2	Experimental	57.22	4.14	18.74	7.23	
	Calculat	59.65	4.69	19.53	6.33	(PANi) _{6.3} Fe(CN) ₆ ·5.4H ₂ O
3	Experimental	58.75	4.25	18.55	6.86	
	Calculat	61.09	4.72	19.29	5.92	(PANi) ₇ Fe(CN) ₆ ·5.3H ₂ O

*El percentatge de Ferro s'ha calculat per destrucció del polímer i anàlisi per absorció atòmica d'una dissolució en HCl del residu inorgànic, com s'indica a la part experimental.

A la taula V.2. s'han tingut en compte els continguts d'aigua i l'acord millora en comparació a les fórmules de la taula V.1., però tot i això es pot observar que els valors de percentatge de C i N obtinguts experimentalment són sistemàticament més baixos que els calculats per a la fórmula empírica mentre que, al contrari, els valors corresponents al percentatge de ferro són sempre superiors als calculats. Deixant de banda algun possible error sistemàtic en alguna de les anàlisis, aquest comportament ens ha portat a proposar la hipòtesi que a les mostres analitzades hi hagi en realitat un excés de ferro, probablement en forma de molècules de ferricianur extres la càrrega negativa de les quals es podria trobar compensada per cations K⁺ que s'haguessin introduït a la matriu polimèrica.

Partint d'aquesta hipòtesi, s'ha elaborat una nova taula (taula V.3.) on es reflecteixen de nou els percentatges si, a més d'aigua, es té en compte la presència de K_x[Fe(CN)₆]_x extra a les respectives fórmules empíriques.

Taula V.3. Percentatges calculats i experimentals dels diferents elements presents als híbrids PANi-HCF considerant la presència d'aigua i de KFe(CN)₆

Mostra		%C	%H	%N	%Fe*	%K	Fórmula
1	Experimental	56.48	3.98	18.88	8.41		
	Calculat	56.40	4.18	21.40	8.32	0.83	(PANi) ₆ [Fe(CN) ₆] _{1.4} ·5.2H ₂ O·K _{0.2}
2	Experimental	57.22	4.14	18.74	7.23		
	Calculat	57.26	4.38	20.03	7.10	2.07	(PANi) _{6.3} [Fe(CN) ₆] _{1.2} ·5.4H ₂ O·K _{0.5}
3	Experimental	58.75	4.25	18.55	6.86		
	Calculat	58.75	4.42	19.77	6.67	1.94	(PANi) ₇ [Fe(CN) ₆] _{1.2} ·5.3H ₂ O·K _{0.5}

*El percentatge de Ferro s'ha calculat per destrucció del polímer i anàlisi per absorció atòmica d'una dissolució en HCl del residu inorgànic, com s'indica a la part experimental.

Malgrat que aquestes modificacions ens permeten acostar una mica més els valors teòrics i els experimentals, el cert és que les discrepàncies no són despreciables. Tenint en compte el fort caràcter higroscòpic d'aquest material, descrit a la literatura amb anterioritat, i que el ferro s'ha analitzat seguint un procediment diferent al dels altres elements, podria ser que hi hagués un desfasament entre els percentatges de ferro i dels altres elements com a conseqüència de la manipulació i tractament previ de les mostres. Malgrat aquesta discrepància final, cal destacar la informació semiquantitativa que es pot extreure d'aquestes dades. Tot i que la composició exacta i les fórmules s'han de considerar com a temptatives, les anàlisis són adients per tal de mostrar l'obtenció d'híbrids PAni-HCF amb una relació Ani:HCF propera a l'esperada.

V.2.3.2. Conductivitat

La conductivitat electrònica dels híbrids de PAni-HCF s'ha mesurat emprant el mètode de Van de Pauw²² i s'han obtingut valors que oscil·len entre $8 \cdot 10^{-2}$ i $7 \cdot 10^{-3}$ S/cm sense que s'hagi pogut establir cap relació entre la temperatura de síntesi o altres variacions en les condicions sintètiques i la conductivitat electrònica.

Malgrat que els valors obtinguts són inferiors als que presentaven les mostres de PPI-HCF, també és cert que els valors de conductivitat de l'híbrid de polianilina es mantenen constants al llarg del temps mentre que la conductivitat dels polipirrols disminuïa ràpidament en poques setmanes.

A la literatura es poden trobar valors de conductivitat molt diferents per a la PAni, depenent del mètode utilitzat per a la seva síntesi i que van des de 10^{-13} fins a 100 S/cm. Syed *et al.*⁶ han publicat que la conductivitat d'aquest polímer, ja sigui sintetitzat químicament com electroquímica, depèn de la temperatura, la humitat, el contraió, l'estat de protonació (i per tant del pH) i òbviamment de l'estat d'oxidació. També la temperatura de síntesi, la pressió utilitzada i el temps d'aplicació d'aquesta pressió sobre la PAni en pols tenen una influència considerable sobre la conductivitat.

V.2.3.3. Anàlisi per espectroscòpia infraroja amb Transformada de Fourier

A la figura V.5. es presenta l'espectre infraroig de les mostres de l'híbrid PAni-HCF sintetitzat químicament. Es poden observar les bandes característiques de la PAni^{23,24}, resumides a la taula V.4. La presència de l'anió ferricianur queda confirmada per la banda que apareix a voltant de 2050 cm⁻¹ (deguda a la deformació de l'enllaç C N), tot i que queda parcialment amagada per la cua de la banda de transferència de càrrega pròpia dels polímers orgànics conductors i que dóna lloc a la característica línia base inclinada.

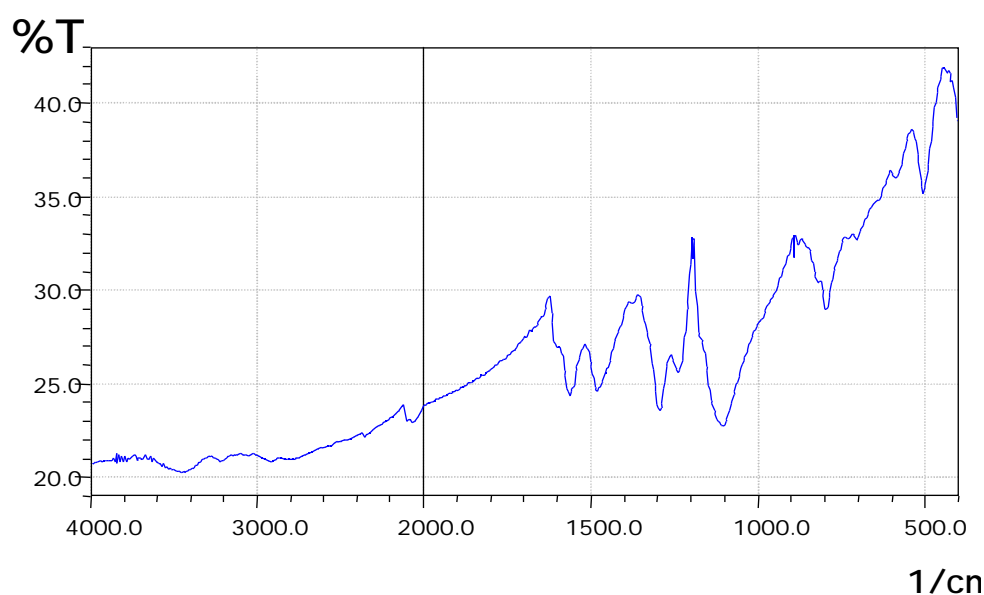


Figura V.5. Espectre FT-IR per a l'híbrid PAni-HCF sintetitzat químicament

Taula V.4. Valors de freqüència (cm⁻¹) i assignació de les bandes observades per FT-IR per a la PAni en l'híbrid PAni-HCF

Posició de la banda (cm ⁻¹)	Assignació ^{23,24}
3460, 3390	N-H amina aromàtica
3020	C-H aromàtic
1590, 1490	Deformació de l'anell benzènic o quinònic
1290	C=N amina secundària aromàtica
830	Tensió fora del pla de C-H aromàtic

De la mateixa manera que amb el PPI-HCF, tampoc no s'observen en aquest cas diferències significatives entre els espectres de FT-IR de les mostres obtingudes en les diferents condicions de reacció assajades.

V.2.4. CARACTERITZACIÓ ELECTROQUÍMICA

L'electroquímica de la PAni és més complexa que la d'altres polímers conductors. Moltes de les propietats d'aquest material depenen del pH, incloent el potencial a circuit obert, i això es veu complicat pel fet que no totes les cadenes es troben en el mateix estat en un moment determinat. El polímer es pot ciclar repetidament entre -0.2 i +0.6 V vs SCE sense que s'observi la seva degradació.

La PAni es caracteritza per presentar dues ones redox reversibles al seu voltamperograma cíclic. El potencial en el que apareixen aquestes ones redox depèn del pH, especialment en el cas de la segona, de forma que les ones esdevenen més amples i es desplacen cap a potencials menys positius conforme s'augmenta el pH de l'electròlit. Tanmateix, s'ha descrit que quan s'utilitza un electròlit neutre (0.5M LiClO₄ en PC) aquestes ones es troben aproximadament a 3.15 i 4.3 V vs Li. D'altra banda, la PAni deixa de mostrar electroactivitat quan el pH de la dissolució és superior a 4⁶.

És conegut que les propietats electroquímiques dels polímers conductors depenen del seu historial redox²⁵, és a dir, dels experiments electroquímics que s'hagin dut a terme amb ells amb anterioritat. En el cas de l'híbrid PAni/HCF es poden observar diferències molt importants entre el primer i el segon cicles de voltamperometria cíclica, com es mostra a la figura V.6. L'elevada intensitat desenvolupada a potencials oxidants en el primer cicle s'atribueix a l'oxidació de possibles oligòmers de PAni que es poden trobar a la mostra i que serien oxidats a PAni.

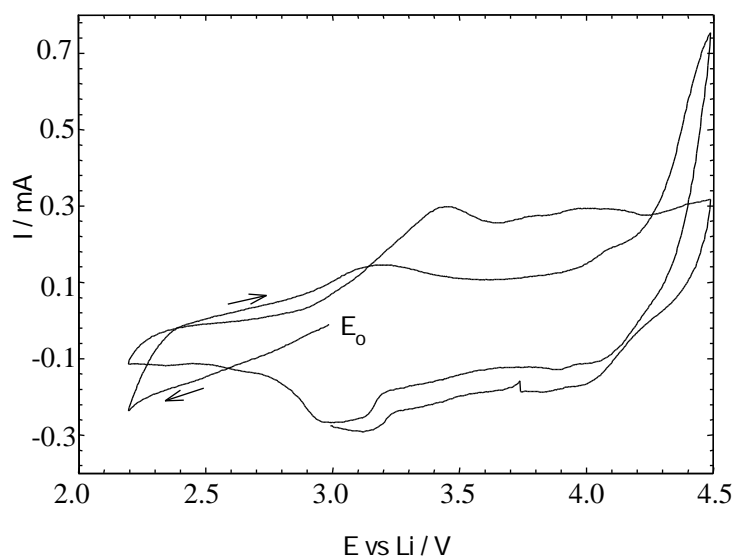


Figura V.6. Primers dos cicles de la voltamperometria cíclica dut a terme a 1 mV/s sobre una cel·la electroquímica amb PANi-HCF com elèctrode de treball, Li com a contraelèctrode i elèctrode de referència i EC:DEC LiPF₆ 1M com a electròlit.

La figura V.7. mostra el voltamperograma cíclic típic per a l'híbrid PANi-HCF enregistrat en medi orgànic. En ell es poden observar tres ones redox diferents, dues de les quals, les que es troben a 3.3 i 4.0 V vs Li, corresponen als processos electroquímics característics de la PANi. La tercera ona redox, a 3.7 V vs Li, deu correspondre a l'anió electroactiu de l'híbrid, el ferricianur, tot i que no es pot afirmar rotundament ja que amb anterioritat s'ha descrit la presència d'una tercera ona redox corresponent a la PANi a 0.5 V vs Ag/AgCl (3.47 V vs Li) i deguda a la seva sobreoxidació⁷.

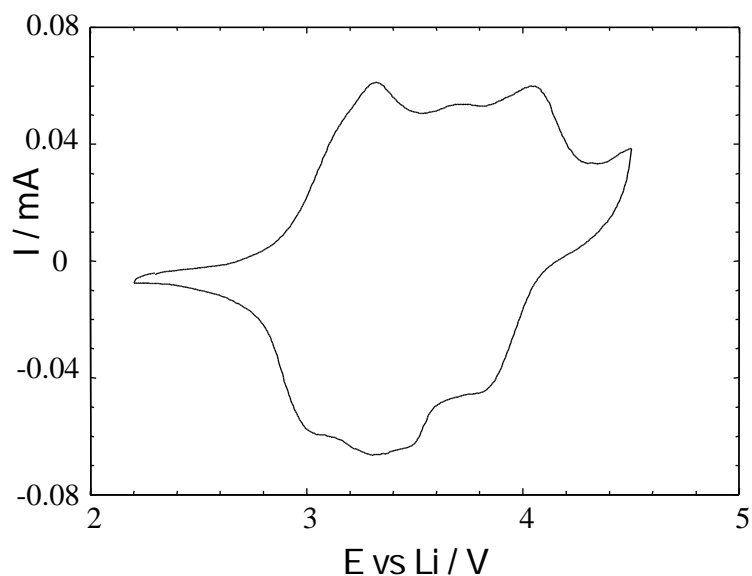


Figura V.7. Voltamperograma cíclic dut a terme a 0.2 mV/s sobre una cel·la electroquímica amb PANi-HCF com elèctrode de treball, Li com a contraelèctrode i elèctrode de referència i EC:DEC LiPF₆ 1M com a electròlit.

També s'ha dut a terme la caracterització per voltamperometria cíclica en medi aquós, essent el resultat el voltamperograma que es reproduïx a la figura V.8.

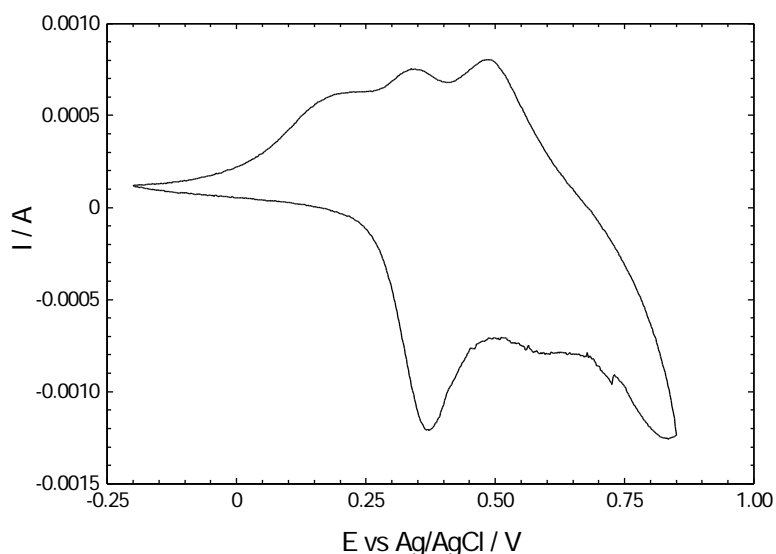


Figura V.8. Voltamperograma cíclic dut a terme a 0.4 mV/s sobre una cel·la electroquímica amb PAni-HCF com elèctrode de treball, Pt com a contraelèctrode, Ag/AgCl com a elèctrode de referència i HClO₄ 1M com a electròlit.

De nou s'observen les tres ones redox que ja es trobaven al voltamperograma en medi orgànic, dues d'elles atribuïdes a la PAni i la tercera possiblement al procés Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻, sense que es pugui descartar que sigui deguda a un procés de degradació del polímer.

V.2.6. MESURES DE TRANSPORT

V.2.6.1. Obtenció del coeficient de difusió efectiu per als híbrids PAni-HCF

La voltamperometria cíclica és una tècnica electroquímica que ens permet fer una primera aproximació al comportament cinètic i de transport dels híbrids PAni-HCF, ja que permet obtenir un coeficient de difusió efectiu per als ions en l'interior de la matriu polimèrica. Això es pot aconseguir fent diversos voltamperogrames cíclics a diferents velocitats d'escombrat, de la mateixa manera que ja s'ha fet pel seu anàleg de polipirrol, l'híbrid PPI-HCF (Figura V.9.).

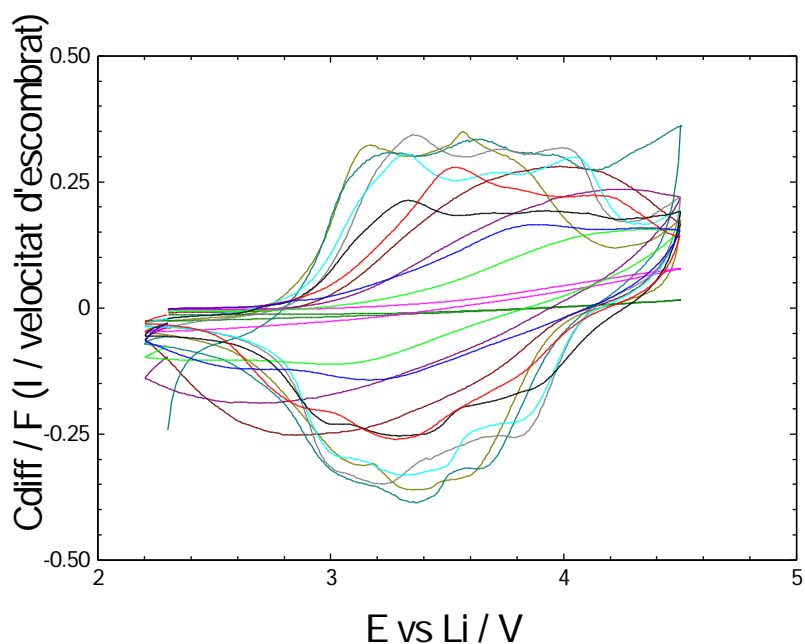


Figura V.9. Voltamperogrames cíclics realitzats a diferents velocitats d'escombrat, entre 0.02 i 50 mV/s, duts a terme sobre una cel·la electroquímica amb PAni-HCF obtingut químicament com elèctrode de treball, Li com a contraelèctrode i elèctrode de referència i EC:DEC LiPF₆ 1M com a electròlit.

En primer lloc cal normalitzar el corrent obtingut en cadascun dels voltamperogrames cíclics respecte a la velocitat d'escombrat aplicada en cada cas. Si per a cadascun d'ells es calcula després la càrrega específica per integració de l'àrea i es representa front a l'invers de l'arrel quadrada de la velocitat d'escombrat s'obtenen una sèrie de punts que mostren una transició (figura V.10.).

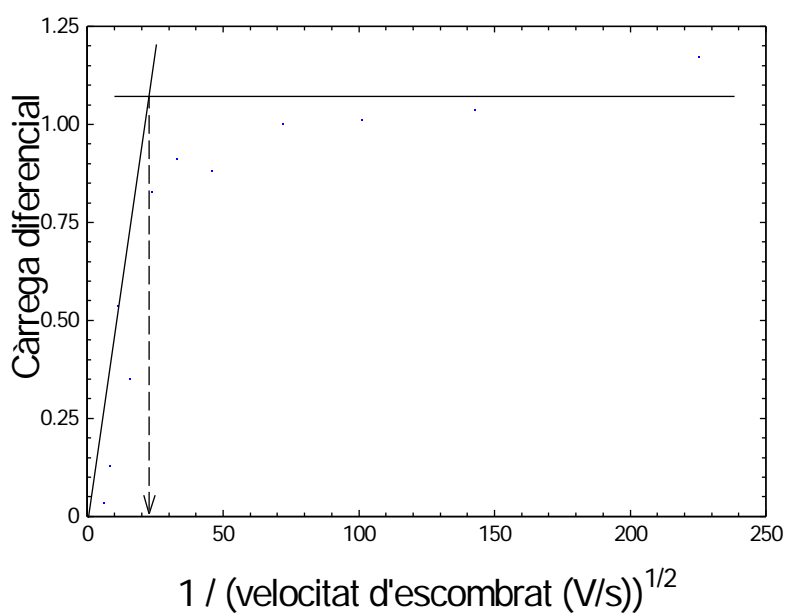


Figura V.10. Lectura de la velocitat d'escombrat crítica per al càlcul de la constant de temps.

Podem dir que hi ha una constant de temps associada a aquesta transició des de les velocitats d'escombrat més baixes a les més altes, i que aquesta constant de temps està relacionada amb un coeficient de difusió efectiu per als processos electroquímics que tenen lloc en el nostre material. S'ha descrit²⁶ que cadascuna de les dues zones de la transició ve definida per una recta, la segona de les quals ha de tenir pendent nul·la ja que a velocitats d'escombrat molt baixes els processos electroquímics no estan limitats per la difusió. L'abscissa del punt d'intersecció de les dues rectes, juntament amb el rang de potencial en el qual tenen lloc els processos electroquímics permeten calcular una constant de temps associada a la transició segons l'equació, de la mateixa manera que s'ha fet per a l'híbrid PPI-HCF. D'aquesta manera es pot trobar un valor de la constant de temps d'aproximadament 150 s. Tenint en compte que el nostre elèctrode té un gruix de 98 μm es troba un valor del coeficient de difusió d'uns $5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Cal destacar que (tot i tractar-se de mostres massives de material), aquest valor és millor que el publicat per Osaka *et al.*²⁷ per a pel·lícules de PAni obtingudes electroquímicament en dissolvent orgànic 1M en LiClO_4 i 2M en CF_3COOH . En aquestes condicions obtenen materials amb coeficients de difusió que van de $6 \cdot 10^{-9}$ a $33 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.

V.2.6.2. Mesures d'AC-Impedància

La conductivitat elèctrica d'un material policristal·lí té dues contribucions, la de la mostra pròpiament o intragranular i la contribució intergranular. L'espectroscòpia d'impedància alterna ens permet, en principi, separar aquestes dues contribucions.

Per tal d'estudiar el comportament electrònic de l'híbrid PAni-HCF i conèixer i quina és la contribució de la resistència de la unió entre grans s'han dut a terme mesures d'AC-Impedància amb aquest material. Amb aquest objectiu es van fabricar pastilles a partir de mostres de PAni-HCF en pols simplement per aplicació de pressió, ja que aquest material no pot ser sinteritzat a elevades temperatures per la seva limitada estabilitat tèrmica. Els contactes es van fer amb una aleació In/Ga i els elèctrodes emprats van ser d'or.

La conductivitat de la mostra preparada d'aquesta forma es va mesurar a diferents temperatures, des de 330 K fins a 220 K, refredant la mostra amb nitrogen líquid. A temperatures inferiors a 220 K la resistivitat de la mostra és massa elevada per a les especificacions de l'equip de mesura, mentre que entre 245 i 300 K s'observen efectes inductius²⁸.

A la figura V.11. es mostra la representació d'un dels grups de dades obtinguts a 238 K en forma de gràfiques de Bode-Bode (a) i de Cole-Cole (b). La gràfica de Bode-Bode representa el terme imaginari de la impedància front a la freqüència en escala logarítmica. La gràfica de Cole-Cole és un diagrama del terme imaginari de la impedància vs el seu terme real, corregits pel factor geomètric. En aquesta representació, la freqüència aplicada augmenta de dreta a esquerra i per tant la zona de baixes freqüències correspon a la part dreta de l'eix x.

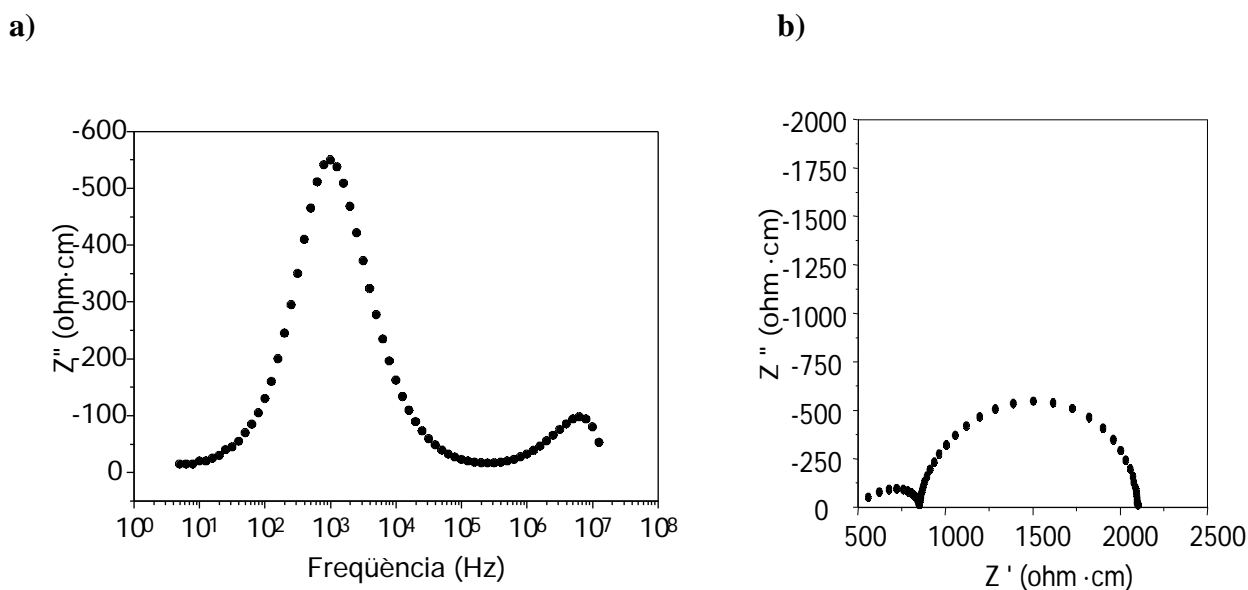


Figura V.11. Gràfiques de a) Bode-Bode i b) Cole-Cole obtingudes a partir d'una mostra de PA_{ni}/HCF a 238 K.

Aquestes gràfiques permeten distingir entre la conductivitat elèctrica assignada als processos intragranulars i als processos intergranulars gràcies al fet que cadascun d'aquests processos domina a diferents freqüències i per tant s'observa en forma de semicercles separats en la gràfica de Cole-Cole que corresponen a cadascun dels tipus de conducció. Aquest estudi es pot trobar descrit amb detall a diferents articles^{29,30}.

D'aquesta forma, el semicircle situat a la zona de baixes freqüències de la figura V.11.b. pot ser assignat al procés intergranular i el que apareix a la zona d'altres freqüències s'associa a la resposta intragranular de la mostra. Els valors de les capacitàncies d'ambdós semicercles s'obtenen a partir del màxim de cada semicircle i aplicant la relació $RC=1^{30}$ i oscil·len entre $C_{inter} = 60-200$ nF (intergranular) i $C_{intra} = 4-22$ pF (intragranular). Com era d'esperar, la resistència total de la mostra ve determinada predominantment pel factor intergranular.

A la figura V.12. es mostra una gràfica de la variació del logaritme de la conductivitat de l'híbrid amb la temperatura (gràfica d'Arrhenius) per la conductivitat total i per la contribució intergranular. Com es pot observar, les dues contribucions s'ajusten molt bé a la llei d'Arrhenius en tot el rang de temperatures estudiat.

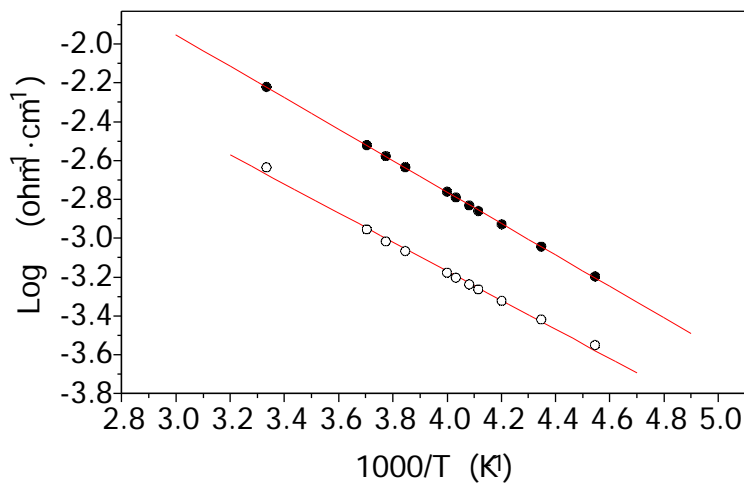


Figura V.12 .Gràfica de Arrhenius de la conductivitat total (○), i conductivitat intragranular (●) de l'híbrid PANi/HCF obtinguda a partir de mesures d'AC impedància.

A partir del pendent de la línia ajustada per la contribució del propi polímer (intragranular) i de l'equació d'Arrhenius:

$$\sigma = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

s'ha calculat l'energia d'activació i s'ha trobat un valor de 15.5 ± 0.6 KJ/mol (0.16eV). Aquest valor és similar als publicats per altres polímers conductors³¹⁻³³.

Els valors obtinguts a partir de les mesures d'AC-impedància són coherents amb aquells que s'han trobat mesurant la conductivitat pel mètode de Van der Pauw, ja que aquests darrers es troben entre $8 \cdot 10^{-2}$ to $7 \cdot 10^{-3}$ S/cm i les mesures d'AC-impedància a 300 K són $2.3 \cdot 10^{-3}$ S/cm (conductivitat total) and $6 \cdot 10^{-3}$ (intragranular).

V.3.L'HÍBRID PAni-HCF OBTINGUT ELECTROQUÍMICAMENT

V.3.1.Síntesi

De forma paral·lela a la síntesi química, també s'ha dut a terme la síntesi electroquímica de l'híbrid PAni-HCF. Cal comentar una vegada més que una de les característiques (i dificultats) dels polímers orgànics conductors és l'enorme dependència de les seves propietats amb les condicions de síntesi. Per tant no es realitza aquesta síntesi electroquímica per a comparar el material així obtingut amb el material obtingut químicament, sinó més aviat com a complement a la seva síntesi i estudi. Fins i tot, la petita quantitat de material que s'obté sistemàticament amb mètodes electroquímics impedeix una caracterització mitjançant anàlisi química. De tota manera, s'ha intentat que les condicions sintètiques fossin, dins el possible, el més semblant a les condicions emprades en la síntesi química (medi aquós, absència d'anions addicionals al ferricianur en el medi de reacció).

La síntesi electroquímica de l'híbrid PAni-HCF s'ha dut a terme mitjançant la tècnica de voltamperometria cíclica, emprant 25 cicles a una velocitat de 50 mV/s. Totes les síntesis s'han realitzat a temperatura ambient i fent servir un elèctrode de treball de platí. L'electròlit utilitzat ha sigut una dissolució aquosa de $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (obtingut a partir de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ i HClO_4 per precipitació de KClO_4) i anilina. A la figura V.13. es representen el primer i el darrer cicle (el número 25) d'aquesta síntesi.

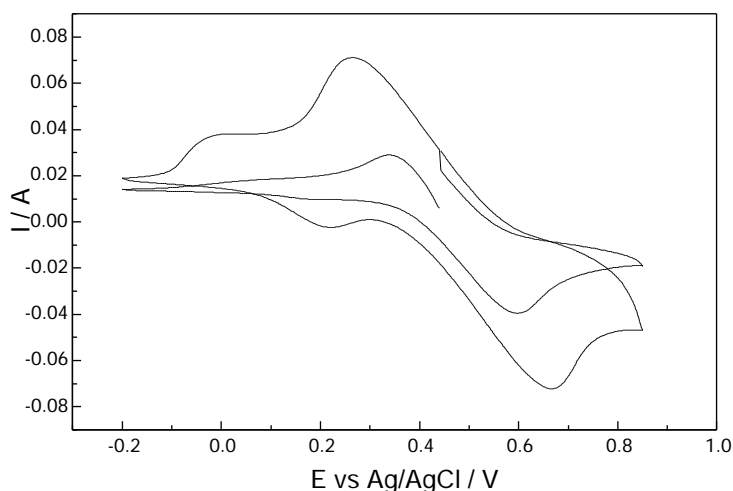


Figura V.13. Voltamperogrames cíclics obtinguts per al primer (interior) i darrer (exterior) cicles durant la síntesi electroquímica de l'híbrid PAni-HCF. Velocitat d'escombrat: 50 mV/s

Com es pot observar, l'ona redox predominant és la del parell $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, però en el darrer cicle de la síntesi ja es pot apreciar perfectament l'ona corresponent a la PAni i que apareix a potencials més reductors.

V.3.2. CARACTERITZACIÓ BÀSICA

V.3.2.1. Anàlisi per espectroscòpia infraroja amb Transformada de Fourier

Els espectres de FT-IR de l'híbrid PAni-HCF obtingut electroquímicament són pràcticament idèntics als enregistrats per als mateixos materials sintetitzats químicament, com es pot observar a la figura V.14.

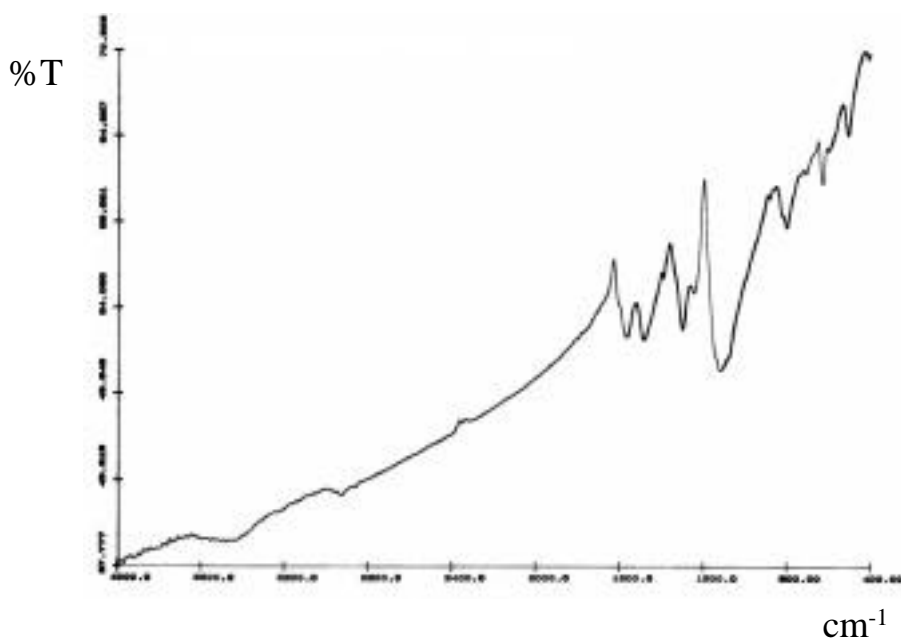


Figura V.14. Espectre FT-IR per a l'híbrid PAni-HCF sintetitzat electroquímicament

Tanmateix, la banda corresponent a la tensió C N, que tot i que dèbilment apareix en els espectres de les mostres obtingudes químicament, en aquest cas gairebé no es pot apreciar, segurament degut a que queda oculta per la gran cua de la banda de transferència de càrrega associada a la PAni.

V.3.3. CARACTERITZACIÓ ELECTROQUÍMICA

L'híbrid PAni-HCF s'obté electroquímicament en forma d'una fina capa de dipòsit negre sobre l'elèctrode de treball, que és una placa de platí. Quan aquest elèctrode es renta bé i se submergeix en una dissolució de HClO_4 1M s'obtenen els voltamperogrames cíclics que es reproduïxen a la figura V.15.

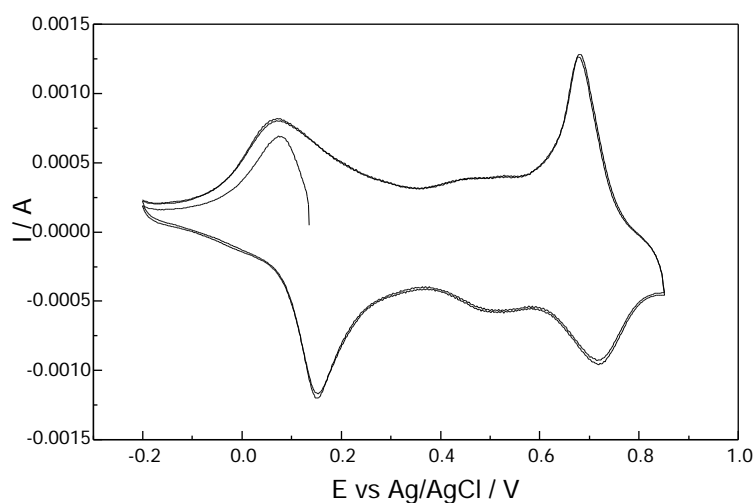


Figura V.15. Primers dos voltamperogrames cíclics obtinguts per a l'híbrid PAni-HCF sintetitzat electroquímicament i analitzat en HClO_4 1M a 5 mV/s.

A la figura V.16. es representen els voltamperogrames cíclics obtinguts en l'anàlisi de l'híbrid PAni-HCF en HClO_4 juntament amb els voltamperogrames cíclics obtinguts en l'anàlisi d'una PAni obtinguda en condicions molt similars però emprant HClO_4 com a àcid i anió dopant.

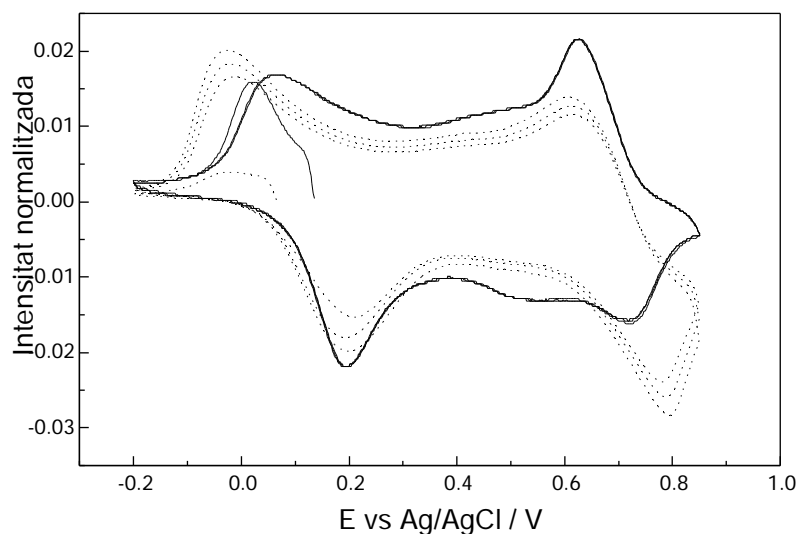


Figura V.16. Voltamperogrames cíclics realitzats en HClO_4 1M sobre l'híbrid PAni-HCF (línia, 50 mV/s) i sobre una PAni-HClO₄ (punts, 50 mV/s)

Com es pot observar, l'híbrid PAni-HCF presenta una ona addicional a les dues ones redox típiques de la PAni dopada amb un anió no electroactiu. Es repeteix així una situació similar als híbrids PAni-HCF obtinguts químicament (Figura V.8.) malgrat que en aquest cas la intensitat de l'ona addicional és inferior. A l'igual que en el cas dels híbrids massius, cal considerar la possibilitat que aquesta nova ona correspongui a l'anió ferricianur tot i que també podria ser deguda a una sobreoxidació de la PAni, tal i com descriu Evans⁷. En aquest cas, però, la sobreoxidació està descartada gràcies al control del potencial durant la síntesi (per sota de 0.8 V vs Ag/AgCl) i assignem per tant la nova ona a l'activitat electroquímica de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

V.4. APLICACIÓ DE L'HÍBRID PAni-HCF EN CEL·LES REVERSIBLES DE LITI

V.4.1. Resum d'alguns dels resultats publicats amb anterioritat a aquest treball

La polianilina ha estat analitzada com a elèctrode en cel·les reversibles de liti en nombrosos treballs anteriors a aquesta Tesi Doctoral, la majoria desenvolupats a partir de finals dels anys vuitanta. Novák *et al*³⁴ van publicar l'any 1997 un extens *review* on es recullen un gran nombre de treballs amb polímers orgànics conductors aplicats en cel·les electroquímiques reversibles i on es parla àmpliament dels bons resultats que, fins a aquella data, s'havien obtinguts amb la PAni.

En alguns d'aquests treballs s'ha comprovat que en general la càrrega específica desenvolupada per les polianilines estudiades augmenta amb el número de cicles de càrrega i descàrrega, assolint el màxim aproximadament després de 30 cicles, fet que s'atribueix a la progressiva penetració de l'electròlit a l'interior del polímer¹⁶. D'altra banda, la mateixa publicació estableix que l'augment de la temperatura durant el ciclatge de la cel·la electroquímica també rendeix una millora en la càrrega específica obtinguda. Aquest efecte cinètic es deu a l'augment de la conductivitat de l'electròlit i als majors coeficients de difusió dels ions a l'interior del polímer.

La morfologia de les pel·lícules de polianilina presenta una forta dependència del mètode sintètic utilitzat per a la seva obtenció¹⁵. Això fa que la càrrega específica i d'altres característiques de la polianilina també depenguin de les condicions de preparació. A partir d'un estudi comparatiu de diverses cel·les de polianilina i liti s'ha arribat a la conclusió que la càrrega específica més elevada s'obté amb les pel·lícules obtingudes per mètodes electroquímics, mentre que les mostres de polianilina en pols o en forma de pastilles desenvolupaven càrregues específiques més baixes¹⁷. Per exemple, a la literatura es descriuen energies específiques de fins a 352 W·h/kg en el cas de PAni obtinguda electroquímicament i valors més baixos, de 332 i 122 W·h/kg respectivament, quan s'analitza PAni en pols o en pastilla.

Els valors de potencial a circuit obert per a les cel·les electroquímiques reversibles Li/PAni es troben en un rang que va de 3.0 a 4.0V. Aquest valor és independent del

gruix de les pel·lícules de polianilina però, en canvi, depèn fortament del mètode utilitzat per a la síntesi del polímer i del seu tractament previ³⁵.

Pel que fa a la ciclabilitat de les cel·les amb polianilina, el millor resultat publicat es referia a més de 500 cicles de càrrega i descàrrega amb una càrrega específica de 83 Ah/kg sense que s'observés degradació del polímer³⁶.

V.4.2. L'híbrid PANi-HCF com a càtode en cel·les reversibles de liti

A continuació es descriuen els resultats obtinguts quan s'han emprat alguns dels híbrids de polianilina sintetitzats químicament en aquest treball com a càtodes en cel·les reversibles de liti. Aquestes cel·les han sigut les mateixes que es van utilitzar en l'estudi dels híbrids de polipirrol i per tant no s'insistirà en la seva descripció ni en el mètode de treball.

Considerant l'experiència en cel·les reversibles adquirida amb l'estudi dels híbrids PPI-HCF com a càtodes (veure la primera part d'aquest treball), en el cas de la PANi-HCF no s'ha treballat directament amb el material en pols ni s'ha utilitzat tefló com a agent lligand, ja que aquests experiments no van donar bons resultats i es va considerar que probablement tampoc funcionarien adequadament en els híbrids de PANi.

Recordem que els càtodes emprats en les cel·les reversibles de liti amb millors resultats es preparen utilitzant carboni Súper P (al voltant del 26% en pes), que n'augmenta la conductivitat, i PVDF (aproximadament el 14% en pes), que els confereix flexibilitat i actua com a agent aglomerant. Aquests dos materials es barregen bé amb l'híbrid, se suspensen en acetona i s'hi afegeixen unes gotes de DBP que després es rentarà amb éter per tal de proporcionar porositat a la pel·lícula. Malgrat que s'emprin aquests additius, les característiques del material híbrid determinen en bona mesura les propietats mecàniques de les pel·lícules preparades per ser utilitzades com a càtodes. És interessant remarcar que la morfologia de l'híbrid de PANi-HCF, que macroscòpicament es presenta en forma d'un sòlid en pols amb partícules molt més petites que en el cas del PPI-HCF, ha permès la preparació de càtodes molt més homogenis, flexibles i mecànicament més resistents.

D'altra banda, totes les cel·les que es descriuran en aquest capítol estan analitzades en un suport de tipus Swagelok, utilitzat habitualment en el Laboratori de Química d'Estat Sòlid de l'ICMAB, i s'ha aplicat un corrent constant (anàlisi en mode galvanostat descrit a la part experimental).

El sistema PAni-HCF presenta un voltatge a circuit obert que oscil·la entre 3.1 i 3.6 V, valors totalment d'acord amb els resultats publicats a la literatura anterior a aquest treball³⁵. La oscil·lació d'aquest potencial pot ser deguda a petites variacions, controlades o no, en les condicions de síntesi de l'híbrid o de muntatge de la cel·la electroquímica. El nostre material es va analitzar amb càrregues i descàrregues en front a un ànode de liti metàl·lic ciclant entre 2.7 i 3.9 V a diferents règims de descàrrega (C/1, C/5 i C/15).

La primera característica important d'aquestes cel·les reversibles de liti és la seva gran estabilitat davant de la ciclabilitat, és a dir, la capacitat de manteniment del valor de la càrrega específica per a un gran número de càrregues i descàrregues (fins a més de cent). Aquesta característica significa una millora substancial d'aquestes cel·les reversibles respecte a les de polipirrol, ja que és un dels aspectes més valorats en les bateries recarregables comercials, que exigeixen un manteniment de les característiques durant un nombre elevat de cicles. No ha estat possible analitzar les cel·les durant períodes de temps més llargs degut a la saturació dels aparells de ciclatge del nostre grup d'investigació durant la realització d'aquest treball, però és possible que l'híbrid PAni-HCF mantingui les seves propietats de càrrega i descàrrega durant un nombre de cicles molt més gran que l'assolit, ja que no s'aprecien símptomes de pèrdua de càrrega específica ni de degradació en els cicles analitzats.

Una altra millora d'aquests materials respecte als híbrids de polipirrol és que són capaços de donar una bona càrrega específica fins i tot a règims de descàrrega molt més ràpids (C/15, C/5 i C/1 front als C/30 del polipirrol). Això significa que aquests càtodes són capaços de donar la seva càrrega en un temps molt menor i que, per tant, se'ls pot exigir una major intensitat (el seu comportament cinètic és molt bo). Aquest paràmetre és molt important de cara a les aplicacions en bateries comercials, ja que en molts casos els aparells que poden funcionar amb bateries exigeixen un cert corrent mínim per poder funcionar. Òbviament, un règim de descàrrega més ràpid implica una càrrega específica

menor, perquè el funcionament de la cel·la electroquímica es troba cada cop més limitat per la difusió dels ions, però en qualsevol cas els híbrids de PAni-HCF tenen un comportament excel·lent en aquest sentit.

A la figura V.17. es representen els valors de càrrega específica per a una de les cel·les analitzades en la qual s'ha anat modificant el règim de descàrrega, que cada cop s'ha anat fent més ràpid fins a arribar a C/1. Malgrat la lògica disminució en el valor de càrrega específica en exigir-li més corrent al sistema, la ciclabilitat de la cel·la és excel·lent, fins i tot després de més de 100 cicles de càrrega i descàrrega.

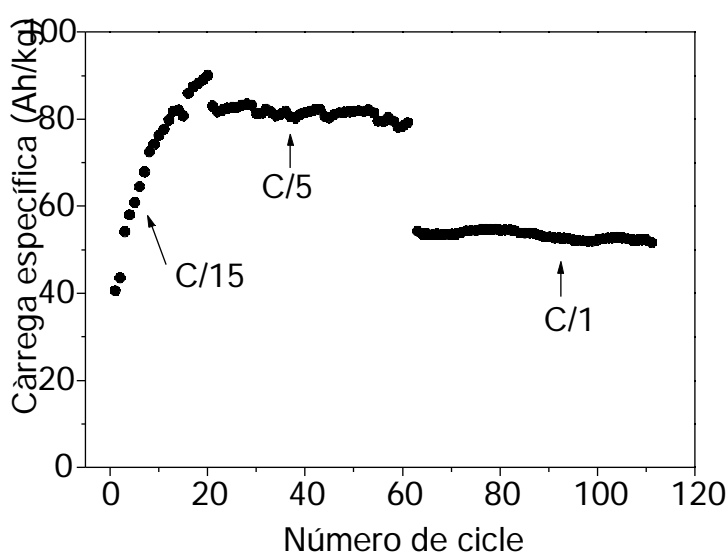


Figura V.17. Càrrega específica vs número de cicle d'una cel·la electroquímica reversible amb l'híbrid PAni-HCF com a càtode. Ànode: liti metàl·lic. Electròlit: LiPF_6 1M en EC:DMC 1:1. Els règims de descàrrega són els indicats a la figura

D'altra banda, cal tenir en compte que aquest manteniment de la càrrega específica durant un número molt elevat de cicles no esdevé l'excepció sinó la norma en aquestes cel·les reversibles. La immensa majoria de les cel·les analitzades (exceptuant només aquelles que han patit curtcircuits, un percentatge molt baix respecte al total) han mantingut la seva càrrega específica durant tot l'estudi realitzat.

Com es pot comprovar a la figura anterior, s'observa l'efecte descrit a la literatura pel qual la càrrega específica desenvolupada per la cel·la comença amb valors relativament baixos i augmenta progressivament¹⁹. Aquest comportament es diferencia clarament de l'observat en les cel·les electroquímiques que utilitzen híbrids de PPI-HCF com a

càtode, en les quals els primers cicles presenten descàrregues amb valors anormalment elevats que ràpidament disminueixen per després pujar lentament (veure la primera part d'aquest treball). Com en aquella situació, aquest comportament es podria atribuir al fet que l'estructura del polímer es va obrint conforme se'l va oxidant i reduint successivament de forma que la cinètica de difusió iònica millora i es produeix un progressiu augment de la càrrega específica desenvolupada.

Pel que fa al valor de la càrrega específica, els valors obtinguts presenten variacions importants segons la mostra d'híbrid a la que ens referim i oscil·len entre 50 Ah/Kg i gairebé 140 Ah/Kg, tot i que en la majoria de cel·les analitzades es mantenen entre 80 i 110 Ah/kg. Tanmateix, no es pot correlacionar aquesta variació de la càrrega específica obtinguda amb les modificacions en les condicions de síntesi (temperatura, temps de reacció, etc.) a diferència del que succeïa en el cas del polipirrol.

La figura V.18. permet comparar els valors de càrrega específica obtinguts en tres cel·les electroquímiques diferents i que es troben dins del marge comentat en el paràgraf anterior. En totes elles s'inicia l'experiment a un règim de descàrrega de C/15 i després es modifica aquest paràmetre a C/5 (moment en què es produeix una disminució en la càrrega específica desenvolupada).

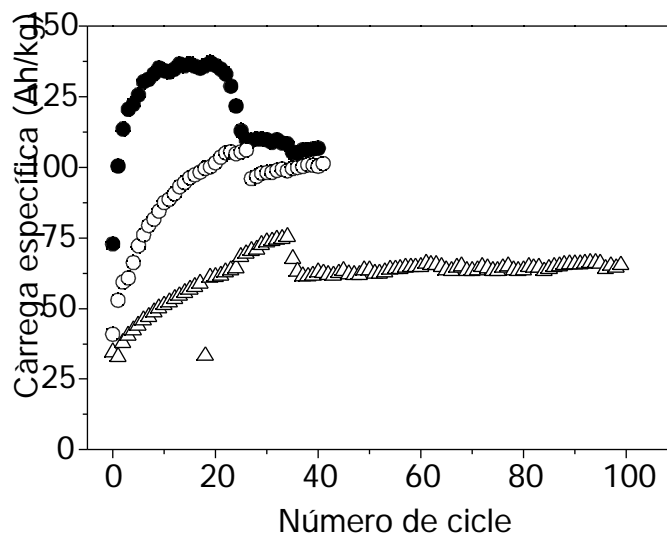
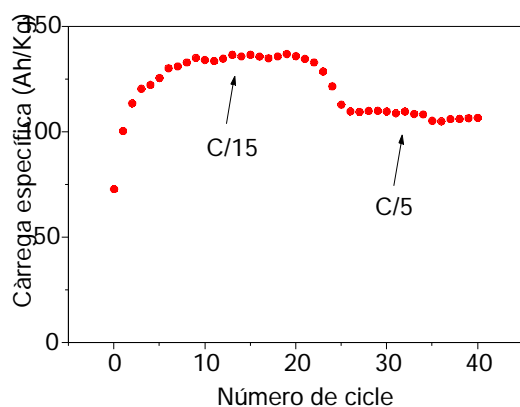


Figura V.18. Càrrega específica vs número de cicle per a tres cel·les electroquímiques reversibles diferents amb l'híbrid PAni-HCF com a càtode. Ànode: liti metàl·lic. Electròlit: LiPF_6 1M en EC:DMC 1:1. Els règims de descàrrega aplicats són inicialment C/15 i després C/5 en tots tres casos.

En els híbrids de PANi-HCF s'atribueix la variació en la càrrega específica obtinguda en diferents experiments més a factors cinètics i a les limitacions pròpies del muntatge de la cel·la electroquímica (suport mecànic, electròlit i la seva quantitat, qualitat de l'ànode de liti, qualitat de l'atmosfera inert en la caixa seca durant el muntatge, estanqueïtat del suport, etc.) que a les propietats intrínseques del material actiu. No s'ha d'oblidar que quan s'analitzen les cel·les electroquímiques reversibles no s'analitza només el càtode, tot i ser l'element que realment ens interessa, sinó tots els altres components que la formen. Òbviament també hi deu haver alguna influència provinent de la síntesi del material, però en qualsevol cas aquesta no deu ser superior a les que provenen del conjunt del sistema de la cel·la reversible durant el seu estudi. A més a més aquest fet s'ha comprovat analitzant en diferents cel·les el material PANi-HCF obtingut en una mateixa síntesi química, ja que la càrrega específica obtinguda pot oscil·lar fins a 20 Ah/kg en diferents càtodes del mateix material.

El millor valor de càrrega específica que s'ha obtingut amb un càtode de PANi-HCF és el que es troba reflectit a la figura V.19. Durant més de 10 cicles (i no més perquè es va passar d'un règim de descàrrega de C/15 a un altre de C/5) aquesta cel·la va presentar una càrrega específica superior a 130 Ah/Kg, el valor més alt que s'ha obtingut amb un material d'aquest tipus. Fins i tot a un règim de descàrrega tan elevat com C/5 la càrrega específica desenvolupada és superior a 100 Ah/kg.

a)



b)

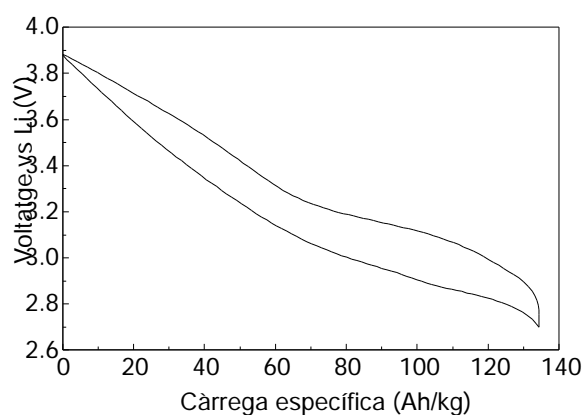


Figura V.19. a) Càrrega específica vs número de cicle (els règims de descàrrega són els indicats a la figura) i b) cicle de càrrega i descàrrega (núm. 10) a una velocitat de descàrrega de C/15 d'una cel·la electroquímica reversible amb l'híbrid PANi-HCF com a càtode. Ànode: liti metàl·lic. Electròlit: LiPF_6 1M en EC:DMC 1:1.

Una altra característica positiva d'aquestes cel·les és la polarització raonablement baixa que mostren en els cicles de càrrega-descàrrega com el que es mostra a la figura V.19.b.

El valor màxim de càrrega específica obtingut experimentalment, de 137 Ah/kg a C/15, sobre un màxim teòric de 142 Ah/kg, implica que l'anió ferricianur introduït a l'interior de la matriu de polímer realment ha mostrat electroactivitat i ha col·laborat en la càrrega específica de l'híbrid, que d'altra forma no podria haver sigut tan elevada.

Amb aquest excel·lent resultat podem concloure doncs el present treball considerant assolits els principals objectius d'aquesta Tesi amb el desenvolupament de nous materials d'elèctrode capaços d'aprofitar l'electroactivitat d'espècies moleculars com ara l'hexacianoferrat mitjançant la seva integració en materials híbrids de matriu polimèrica. A més a més d'aquesta fita científica, cal destacar que les bones propietats de les cel·les reversibles de liti basades en els nostres híbrids ens permeten considerar-los com a materials prometedors per a un possible desenvolupament tecnològic.

V.5.CONCLUSIONS

S'han preparat, tant químicament com electroquímica, materials híbrids PAni-HCF.

En aquests materials la polianilina actua com a matriu polimèrica i l'anió electroactiu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ és, com es pretenia, l'única espècie dopant.

Mitjançant tècniques electroquímiques s'ha dipositat aquests híbrids PAni-HCF sobre substrats metàl·lics en forma de pel·lícules.

Als híbrids obtinguts químicament la concentració del ió ferricianur coincideix amb la màxima esperada segons el balanç de càrregues de forma que es troben entre 9 i 6 anells d'anilina per molècula de $\text{Fe}(\text{CN})_6$ depenent de l'estat d'oxidació. Aquests materials contenen entre 3 i 6 molècules d'aigua d'hidratació per fórmula unitat, determinada per anàlisi termogravimètrica.

La conductivitat electrònica d'aquests híbrids (mesurada mitjançant el mètode de Van der Pauw) oscil·la entre $8 \cdot 10^{-2}$ i $7 \cdot 10^{-3}$ S/cm sense que s'hagi pogut establir cap relació entre la temperatura de síntesi o altres variacions en les condicions sintètiques i la conductivitat electrònica.

S'han dut a terme experiments electroquímics per a la determinació del coeficient de difusió efectiu dels ions Li^+ en les pel·lícules de l'híbrid PAni-HCF i s'ha obtingut un valor de $5 \cdot 10^{-8}$ cm^2/s . Mitjançant experiments d'impedància AC s'ha calculat l'energia d'activació de l'híbrid i s'ha trobat un valor de 15.5 ± 0.6 KJ/mol (0.16eV).

Els híbrids PAni-HCF constitueixen bons materials actius com a càtodes en cel·les reversibles de liti. Aquestes cel·les arriben a produir càrregues específiques de fins a 137 Ah/kg, molt properes al valor teòric de 142 Ah/kg corresponent a la inserció de 4 electrons per fórmula unitat ($(\text{PAni})_6[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), un corresponent a l'anió inorgànic i 0.5 per anell d'anilina (taula V.5) i presenten una baixa polarització.

Taula V.5. Valors teòrics i experimentals de les càrregues específiques obtingudes amb diversos híbrids orgànic-inorgànics sintetitzats al Laboratori de Química d'Estat Sòlid de l'ICMAB.

Material actiu	Càrrega específica teòrica (Ah/Kg)	Número d'electrons *	Càrrega específica experimental (Ah/Kg)	Ref.
PPi-PMo12 (C ₄ H ₃ N) ₉ ·PMo ₁₂ O ₄₀ · H ₂ O	63.0	5.7	34.6	37-39
PAni-PMo12 (C ₆ H ₅ N) ₉ ·PMo ₁₂ O ₄₀ · H ₂ O	75.3	7.5	53.2	37,39-41
PPi-HCF (0°C) (C ₄ H ₃ N) _{9,9} ·Fe(CN) ₆ · 5.2H ₂ O·O _{5,8}	102.8	4	69.0	Aquest treball
PAni-HCF (C ₆ H _{4,8} N) ₆ Fe(CN) ₆	142	4	137	Aquest treball

*Número d'electrons esperats en el procés redox

Aquest híbrid representa la materialització de la idea d'aprofitar l'electroactivitat de l'anió molecular dins d'un sòlid extens assolint a més a més l'intercanvi d'un electró per àtom metàl·lic.

A més de la bona càrrega específica, els híbrids PAni-HCF presenten una excel·lent ciclabilitat en cel·les reversibles de liti. Aquesta característica es manté fins i tot a velocitats elevades de càrrega i descàrrega. Totes aquestes qualitats fan dels híbrids PAni-HCF materials prometedors per a la seva aplicació en bateries recarregables de liti.

V.6. BIBLIOGRAFIA

- (1) H. Letheby, *J. Chem. Soc.*, **1862**, 15, 161
- (2) J. Fritzsche, *J. Prakt. Chem.*, **1940**, 20, 453; **1943**, 28, 198
- (3) W.S. Huang, B.D. Humphrey, A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1986**, 82, 2385-2400
- (4) E.M. Geniès, M. Lapkowsky, C. Tsintavis, *New J. Chem.*, **1988**, 12, 181-196
- (5) E.M. Geniès, A. Boyle, M. Lapkowsky, C. Tsintavis, *Synth. Met.*, **1990**, 36, 139-182
- (6) A.A. Syed, M.K. Dinesan, *Talanta*, **1991**, 38, 815-837
- (7) G.P. Evans in H. Gerisher and C.W. Tobias (Eds). *Advances in electrochemical science and engineering*, Vol 1, VCH, Weinheim (Germany), 1990, pp 1-74
- (8) A.F. Diaz, J.A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*, 1980, 111, 111
- (9) A. Kitani, J. Yano, K. Sasaki, *Chem. Lett.*, 1984, 1565
- (10) E.M. Geniès, C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*, **1985**, 195, 109
- (11) A. Pron, F. Genoud, C. Menardo, M. Nechtschein, *Synth. Met.*, **1988**, 24, 193-201
- (12) A. Yasuda, T. Shimidzu, *Synth. Met.*, **1993**, 61, 239-245
- (13) A. Thyssen, A. Hochfeld, R. Kessel, A. Meyer, J.W. Schultze, *Synth. Met.*, **1989**, 29, E357
- (14) G. Zotti, S. Cattarin, N. Comisso, *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, 239, 387
- (15) M. Wan, *Synth. Met.*, **1989**, 31, 51
- (16) T. Matsunaga, H. Daifuku, T. Nakajima, T. Kawagoe, *Polymers for Advanced Technologies*, VCH Publishers, Inc., New York, 1990, Vol.1, pp.33
- (17) T. Osaka, T. Nakajima, K. Naoi, B.B. Owens, *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, 137, 2139
- (18) Osaka, T., Ogano, S., Naoi, K., *J. Electrochem. Soc.*, **1988**, 135, 539
- (19) Geniès, E.M., Hany, P., Santier, Ch., *J. Appl. Electrochem.*, **1988**, 18, 751
- (20) A. Kitani, M. Kaya, Y. Hiromoto, K. Sasaki, *Denki Kagaku*, **1985**, 53, 592
- (21) M. Doriomedoff, F.H. Cristofini, R. De Surville, M. Josefowicz, L.T. Yu, R. Buvet, *J. Chim. Phys.*, **1971**, 68, 1055
- (22) L.J. van der Pauw, *Phillip Res. Reports*, **1958**, 13, 1-9
- (23) A. Yasuda, T. Shimidzu, *Synth. Met.*, **1993**, 61, 239-245
- (24) A.P. Monkman, P. Adams, *Synth. Met.*, **1991**, 40, 87-96
- (25) C. Odin, M. Nechtschein, *Synth. Met.*, **1993**, 55-57, 1281
- (26) K. West, T. Jacobsen, B. Zachau-Christiansen, S. Atlung, *Electrochim. Acta*, **1983**, 28, 97-107

- (27) T. Osaka, T. Nakajima, K. Shiota, T. Momma, *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, *138*, 2853-2858
- (28) S.P. Jiang, J.G. Love, S.P.S. Badwal, *Key Engin. Mat.*, **1997**, *125-126*, 81-132
- (29) I. M. Hodge, M.D. Ingram, A.R. West, *J. Electroanal. Chem.* **1976**, *74*, 125-143
- (30) J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair; A. R. West, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 132-138
- (31) K. Friestad, G. Hagen, A. Grillone, S. Panero, B. Scrosati, *Ionics*, **1997**, *3*, 214-222
- (32) N. Chatterjee, A. Mukherjee, A. Chataraj, I.N. Basumallick, *Bull. Electrochem.*, **1997**, *13*, 170-172
- (33) R. Singh, A.K. Narula, R.P. Tandon, *Synth. Met.*, **1996**, *82*, 63-70
- (34) P. Novák, K. Müller, K.S.V. Santhanam, O. Haas, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 207-281
- (35) A.G. MacDiarmid, Eur. Pat. 0 210 023 B1, 1986
- (36) S. Taguchi, T. Tanaka, *J. Power Sources*, **1987**, *20*, 249
- (37) M. Lira-Cantú, P. Gómez-Romero in "Recent Research Development in Physical Chemistry", S.G. Pandalai Ed., Transworld Research Network, **1997**
- (38) P. Gómez-Romero, M. Lira-Cantú, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 144-147
- (39) P. Gómez-Romero, N. Casañ-Pastor, M. Lira-Cantú, *Solid State Ionics*, **1997**, *101-103*, 875-880
- (40) M. Lira-Cantú, P. Gómez-Romero, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 698-704
- (41) M. Lira-Cantú, P. Gómez-Romero, *Ionics*, **1997**, *3*, 194-200

VI.CONCLUSIONS

VI. CONCLUSIONS

S'ha dut a terme la síntesi de nous materials híbrids amb polianilina i polipirrol com a matrius polimèriques i amb diversos polioxometalats ($[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$, $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ a més del $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ descrit en una tesi prèvia) com a úniques espècies inorgàniques electroactives i fotoactives. S'han fet estudis preliminars de les propietats fotoelectroquímiques i de fotocorrent d'aquests materials.

S'han preparat materials híbrids amb polipirrol com a matriu polimèrica i l'anió electroactiu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ com a única espècie dopant (híbrids PPI-HCF). Aquests materials han estat obtinguts tant de forma massiva mitjançant mètodes químics com en forma de pel·lícules sintetitzades electroquímicament.

Tant els productes obtinguts químicament com les pel·lícules electroquímiques dels híbrids PPI-HCF presenten un contingut elevat de ferricianur, sempre al voltant de les relacions estequiomètriques que van de 12 a 9 anells de pirrol per molècula de $\text{Fe}(\text{CN})_6$. Aquests materials contenen al voltant de 5 molècules d'aigua d'hidratació per $\text{Fe}(\text{CN})_6$, determinades per anàlisi termogravimètrica. La síntesi en medi aquós dona lloc a l'addició oxidativa d'oxigen a la cadena del polímer.

Els estudis de conductivitat d'aquests híbrids mostren una dependència amb les condicions de síntesi derivada no tan sols de factors cinètics optimitzats a baixa temperatura sinó també d'un major nivell de dopatge efectiu. A més a més, aquests estudis ens han portat a concloure que la pèrdua de conductivitat d'aquests materials és proporcional al valor inicial de la mateixa conductivitat.

Tant per als materials obtinguts químicament com per a les pel·lícules electroquímiques dels híbrids PPI-HCF s'ha pogut comprovar que durant la reducció de l'híbrid en electròlits aquosos l'anió ferricianur arriba a sortir de la matriu polimèrica. En canvi, als assaigs electroquímics realitzats amb electròlits orgànics sobre mostres en pols l'anió ferricianur roman al material híbrid, fins i tot després de l'aplicació de potencials reductors.

En aquest darrer cas, aquest comportament implica la inserció de cations (Li^+) en el procés de reducció de l'híbrid.

Hem demostrat la possibilitat d'emprar els materials híbrids PPI-HCF com a càtodes en cel·les reversibles de liti amb electròlits orgànics. Aquestes cel·les es poden recarregar durant un nombre elevat de cicles amb la característica afegida que en alguns casos la càrrega reversible augmenta amb el número de cicles. Tanmateix aquestes cel·les presenten una elevada càrrega específica irreversible que resulta en valors limitats de la càrrega específica útil (al voltant de 70Ah/kg, corresponents a 2.7 litis per fórmula unitat).

S'han preparat materials híbrids amb polianilina com a matriu polimèrica i l'anió electroactiu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ com a única espècie dopant (híbrids PAni-HCF). Aquests materials han estat obtinguts tant de forma massiva mitjançant mètodes químics com en forma de pel·lícules sintetitzades electroquímicament.

Als híbrids obtinguts químicament, la concentració del ió ferricianur coincideix amb la màxima esperada segons el balanç de càrregues de forma que es troben entre 9 i 6 anells d'anilina per molècula de $\text{Fe}(\text{CN})_6$. Aquests materials contenen entre 3 i 6 molècules d'aigua d'hidratació per fórmula unitat, determinada per anàlisi termogravimètrica.

S'han dut a terme experiments electroquímics per a la determinació del coeficient de difusió efectiu dels ions Li^+ en les pel·lícules de l'híbrid PAni-HCF i s'ha obtingut un valor de $5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Mitjançant experiments d'impedància AC s'ha calculat l'energia d'activació del procés i s'ha trobat un valor de $15.5 \pm 0.6 \text{ KJ/mol}$ (0.16eV).

Els híbrids PAni-HCF constitueixen bons materials actius com a càtodes en cel·les reversibles de liti. Aquestes cel·les arriben a produir càrregues específiques de fins a 137 Ah/kg, molt properes al valor teòric de 142 Ah/kg corresponent a la inserció de 4 electrons per fórmula unitat ($(\text{PAni})_6[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), un corresponent a l'anió inorgànic i 0.5 per anell d'anilina. Aquest híbrid representa la materialització de la idea d'aprofitar l'electroactivitat de l'anió molecular dins d'un sòlid extens assolint a més a més l'intercanvi d'un electró per àtom metàl·lic.

A més de la bona càrrega específica, els híbrids PAni-HCF presenten una excel·lent ciclabilitat en cel·les reversibles de liti. Aquesta característica es manté fins i tot a velocitats elevades de càrrega i descàrrega. Totes aquestes qualitats fan dels híbrids PAni-HCF materials prometedors per a la seva aplicació en bateries recarregables de liti.

VII.ABREVIACIONES

VII.ABREVIACIONS

AN: Acetonitril

ATG: Anàlisi TermoGravimètrica

CFP: Placa de fibra de carboni

CP: Carbonat de propilè

CSCV: *Continuous Scanning Cyclic Voltammetry*

DBP: *DiButyl Phtalate*

DBS: *DodecylBenceneSulfonate*

DD: Desdopatge

DMC: *Dimethyl Carbonate*

DME: *DiMethoxyEthane*

DEC: *Diethyl Carbonate*

EC: *Ethylene Carbonate*

EDX: *Energy Dispersive X-Ray Analysis*

ENH: Electrode Normal d'Hydrogen

FT-IR: *Fourier Transform InfraRed*

GS: Galvanostàtic

ITO: *Indium Tin Oxide*

NB: *NitroBencene*

NBR: *Nitrile Butadiene Rubber*

NM: *NitroMethane*

Ox: Oxidació

PAC: Poliacetilè

PAni: Polianilina

PAni-HCF: Híbrid Polianilina-Hexacianoferrat

PAni-PMo12: Híbrid Polianilina-Fosfomolibdat

PAni-POM: Híbrid Polianilina-Polioxometal·lat

PAni-PW12: Híbrid Polianilina-Fosfotungstat

PAni-SiW12: Híbrid Polianilina-Silicotungstat

PAni-V₂O₅: Híbrid Polianilina-V₂O₅

PC: *PropyleneCarbonate*

PF: Polifurà

PFV: Poli (*p*-fenilenvinilidè)

PMo12: Fosfomolibdat

PPF: Poli (*p*-fenilè)

PPi: Polipirrol

PPi-HCF: Híbrid Polipirrol-Hexacianoferrat

PPi-PMo12: Híbrid Polipirrol-Fosfomolibdat

PPi-POM: Híbrid Polipirrol-Polioxometal·lat

PPi-PW12: Híbrid Polipirrol-Fosfotungstat

PPi-SiW12: Híbrid Polipirrol-Silicotungstat

PS: Potenciostàtic

PT: Politiofè

PVDF: *Poly (Vinilidene Fluoride)*

RMN: Ressonància Magnètica Nuclear

SCE: *Saturated Calomel Electrode*

SEM: *Scanning Electron Microscopy*

UV-Vis: Ultravioleta-Visible

VC: Voltamperograma Cíclic

XPS: *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*

**VIII.PUBLICACIONS DERIVADES
D'AQUEST TREBALL DE RECERCA**

"Conducting organic polymers with electroactive dopants. Synthesis and electrochemical properties of hexacyanoferrate-doped polypyrrole"

G.Torres-Gómez, P.Gómez-Romero
Synthetic Metals, **1998**, 98, 95-102

Molecular hybrid materials based on conducting organic polymers and
electroactive/photoactive inorganic species
G.Torres-Gómez, M.Lira-Cantú, P.Gómez-Romero
J.New Mat.Electrochem.Systems, **1999**, 2, 145-150

Energy Storage in Hybrid Organic-Inorganic Materials
Hexacyanoferrate-Doped Polypyrrole as Cathode in Reversible Lithium Cells
G.Torres-Gómez, S.Skaarup, K.West, P.Gómez-Romero
J.Electrochem.Soc., **2000**, *147* (7), 2513-2516

Molecular Batteries: Harnessing $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ Electroactivity in Hybrid Polyaniline-
Hexacyanoferrate Electrodes
Pedro Gómez-Romero, Gloria Torres-Gómez
Adv. Mater., **2000**, *12* (19), 1454-1456

Integration of Hexacyanoferrate as an Active Species in a Molecular Hybrid Material.
Transport Properties and Application of Polyaniline/Hexacyanoferrate as Cathode in
Rechargeable Lithium Batteries

Gloria Torres-Gómez, Eva M. Tejada-Rosales, Pedro Gómez-Romero,
*Chemistry of Materials, Special Issue on Organic-Inorganic Nanocomposite
Materials*", **2001**, *13*, 3693-3697