



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Estudio de la reacción de reducción de oxígeno sobre electrodos mono cristalinos de platino modificados con películas delgadas de polianilina

Alex Ricardo Silva Olaya

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia
2012

Estudio de la reacción de reducción de oxígeno sobre electrodos mono cristalinos de platino modificados con películas delgadas de polianilina

Alex Ricardo Silva Olaya

Trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencias - Química

Director (a):

Dr. Phil. Marco Fidel Suarez Herrera

Línea de Investigación:

Electro catálisis

Grupo de Investigación:

Grupo de Electroquímica y Termodinámica Computacional

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá, Colombia

2012

A mi madre, ya que sin su apoyo incondicional y sacrificios nada de lo que me he propuesto en la vida hubiese sido posible; a mi padre, por ser un ejemplo de vida; a mi abuelo, que me ha enseñado lo importante de la rectitud en las acciones humanas y a mi abuela, la cual desde el cielo me cuida con su tierna y sabia mirada

Agradecimientos

Agradezco ante todo a Dios, en quien creo así la mayoría de las veces parezca lo contrario.

A la Universidad Nacional de Colombia, ya que me permitió ser hijo de esta grandiosa casa, me acogió y me hizo la persona que soy.

A la Facultad de Ciencias por creer en mí, y otorgarme durante tres de los cuatro semestres de mi maestría la beca exención de derechos académicos, ya que de no ser así difícilmente hubiese culminado mis estudios.

Al Doctor Marco Fidel Suarez, por aceptar ser el director de este trabajo de investigación, por sus enseñanzas, consejos, exigencia y las variadas conversaciones alrededor de un tinto que tanto me enseñaron y me hicieron crecer como profesional y como persona.

A los Doctores Jaime Ríos, Cesar Sierra, Jesús Agreda y a la Doctora Ivonne Nieto, quienes fueron evaluadores en algún momento de este trabajo y con sus sabias observaciones siempre forzaron y ayudaron a que mi trabajo fuera mejor.

Al Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas en cabeza del Doctor Jairo Guerrero y al Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Facultad de Ingeniería por abastecernos tantas veces de agua Milli-Q de forma desinteresada.

A mis compañeros del grupo de Electroquímica y Termodinámica Computacional, que tanto me hicieron reír, me apoyaron e hicieron que a veces no se sintiera lo duro de la jornada.

Al SENA – Centro de Gestión Industrial, que me permitió realizar la Maestría y me colaboró con los horarios para que pudiera culminarla de forma exitosa.

A mis amigos Felipe Romero, Diana Laverde y Jhon González, que me colaboraron bastante en el viaje y que me han ayudado siempre; y a mis amigos Diana Martínez, Lorena Novoa, Martha Jiménez, Jaime Rappy, Sandra Morales, Laura Pardo, Mario Rodríguez y los que no mencione explícitamente acá, porque me regalaron momentos divertidos y especiales desde que inicié mis estudios de pregrado.

A Natha, ya que con su apoyo, carisma, amor y compromiso me ha hecho una mejor persona, me ha hecho crecer de la mano de ella, me ha hecho creer que todas las metas que nos tracemos las podemos realizar tomados de la mano y me ha mostrado lo bella que puede llegar a ser la vida al lado de una persona.

Finalmente agradezco profundamente a mi familia, que son los mayores gestores de este logro, ya que sin el apoyo de ellos simplemente nada de lo que me propongo sería posible.

Resumen

Se sintetizaron películas de polianilina por voltamperometría cíclica y por cronopotenciometría sobre electrodos de platino de bajo índice de Miller. Las propiedades de estas películas se analizaron mediante voltamperometría cíclica, voltamperometría de onda cuadrada y cronoamperometría. Se observó que las propiedades de estas películas difieren dependiendo del electrodo cristalino de Pt que se use para su electro síntesis, lo que evidencia que la superficie funciona como una plantilla para la síntesis del polímero. Posteriormente se determinó la actividad electro catalítica de los electrodos Pt(*h k l*)-PANI hacia la reacción de reducción de oxígeno en la que se encontró que la reacción ocurre por dos mecanismos, entre 0,8 V y 0,45 V vs NHE en donde el polímero está oxidado, el Pt(111)-PANI muestra la mejor actividad; y entre 0,45 V y 0,15 V vs NHE la PANI se encuentra en una transición redox y el Pt(110)-PANI presenta la mayor actividad. Finalmente se estudió la reacción de oxígeno en condiciones hidrodinámicas definidas por medio del electrodo de disco rotatorio de menisco colgante.

Palabras clave: PANI, Reacción de Reducción de Oxígeno, Pt mono cristalino, HMRDE

Abstract

It was synthesized PANI films by cyclic voltammetry and chrono potentiometry on single crystal platinum electrodes. Their electrochemical properties were studied by cyclic voltammetry, square wave voltammetry and chronoamperometry. The results show that the properties of the films are different depending on the crystallographic face used for the synthesis. It was found that the surface acts as template during the synthesis of PANI. Subsequently, the electro catalytic activity of the Pt(*h k l*)-PANI electrodes towards oxygen reduction reaction was studied. It was observed that the reaction occurs by two mechanisms, between 0.8 V and 0.45 V vs. NHE wherein the polymer is oxidized, the

Pt(111)-PANI shows the best activity; and between 0,45 V 0,15 V vs NHE wherein the PANI is in a redox transition, the Pt(110)-PANI has the highest activity. Finally, the oxygen reduction reaction was studied using the well-defined hydrodynamic conditions given by the hanging meniscus rotating disk electrode.

Keywords: PANI, Oxygen Reduction Reaction, Single Crystal Pt, HMRDE

Contenido

Resumen	IX
Introducción	1
1. Marco teórico.....	7
1.1 Reacción de reducción de oxígeno	7
1.1.1 Electro catálisis de reducción de oxígeno	9
1.1.2 Materiales para la electrocatálisis de la RRO.....	12
1.2 RRO sobre electrodos mono cristalinos de platino.	14
1.3 Polímeros conductores.....	17
1.3.1 Polianilina	21
2. Materiales y Métodos	27
2.1 Fabricación de los electrodos mono cristalinos de platino.	27
2.2 Limpieza de los electrodos.	28
2.3 Limpieza del material.	28
2.4 Purificación de la anilina.....	29
2.5 Montaje de la celda electroquímica.	29
2.6 Diagnostico de limpieza del sistema.....	31
2.7 Reacción de reducción de oxígeno	32
3. Síntesis y caracterización de las películas de polianilina	33
3.1 Síntesis por voltamperometría cíclica; primeras etapas de polimerización y crecimiento de la película.....	33
3.2 Síntesis cronopotenciométrica y caracterización de las películas de PANI.....	37
3.2.1 Caracterización de las películas de PANI sintetizadas de forma galvanostática	39
4. Evaluación de la reducción de oxígeno sobre los electrodos de Pt modificados con PANI	47
5. Conclusiones y recomendaciones.....	63
5.1 Conclusiones.....	63
5.2 Recomendaciones.....	63

Lista de figuras

	Pág.
<i>Figura 1-1 Esquema general de reactividad del oxígeno en disolución ácida, mostrando todos los caminos posibles para la reacción [16]</i>	8
<i>Figura 1-2 Posibles caminos de la reacción de reducción de oxígeno sobre platino.....</i>	16
<i>Figura 1-3 Ejemplos de monómeros de polímeros conductores. 1. poliacetileno (PA); 2. polipirrol (PPy), politiofeno (PTh); 3. poli-p-fenileno (PPP); 4. polianilina (PANI); 5. policarbazol; 6. poliazuleno; 7. Poli(isotionaftaleno); 8. Poli(ditienotiofeno); 9. Poli(ditienilbenceno); 10. Poli(etilendioxitiofeno) (PEDOT); 11. Poli(3-alquiltiofeno); 12. Poli(fenilenvinileno); 13. Poli(tienilenvinileno) (PPV); 14. poli(bipirrol), poli(bitiofeno) [27]</i>	19
<i>Figura 1-4 Pasos iniciales en la electro polimerización vía formación de enlaces σ. [27].....</i>	20
<i>Figura 1-5 Estados redox de la cadena de polianilina. a) Estado general de la cadena b) forma totalmente reducida (LE) c) forma parcialmente oxidada (EM) d) Forma totalmente oxidada (PE) [25].....</i>	22
<i>Figura 1-6 Dopado no redox de la cadena de polianilina [25]</i>	22

Lista de gráficas

	Pág.
<i>Gráfica 2-1 Voltamperograma de los planos base de platino en H₂SO₄ 0,5 M. Velocidad de barrido 50mVs⁻¹ en atmosfera saturada de N₂.....</i>	31
<i>Gráfica 3-1 Síntesis por VC de películas de PANI sobre a) Pt(100) b) Pt(110) y c) Pt(111). Se muestran del ciclo 4 a 10. d) superposición del ciclo 20. Velocidad de barrido 50mV/s electrolito H₂SO₄ 0,1 M + Anilina 0,1M.....</i>	34
<i>Gráfica 3-2 Voltamperometría AC de la película de PANI sobre Pt mono cristalino, en disolución acuosa de H₂SO₄ 0,5 M y atmosfera de N₂. a) 5 Hz b) 250 Hz.....</i>	37
<i>Gráfica 3-3 Síntesis galvanostática de PANI. Corriente 40 μA cm⁻² durante 80 segundos, se muestran tres réplicas.....</i>	38
<i>Gráfica 3-4 Voltamperometría cíclica de la película de PANI sobre Pt(111), velocidad de barrido 50 mVs⁻¹, en disolución acuosa de H₂SO₄ 0,5 M y atmosfera de N₂.....</i>	41
<i>Gráfica 3-5 Voltamperometría cíclica de la película de PANI sobre Pt(111) sintetizada galvanostáticamente. Velocidad de barrido 50 mVs⁻¹, en disolución acuosa de H₂SO₄ 0,5 M y atmosfera de N₂.....</i>	42
<i>Gráfica 3-6 Voltamperometría cíclica de la PANI sobre Pt(100), Pt(110) y Pt(111). Velocidad de barrido 50 mV s⁻¹, en una disolución acuosa de H₂SO₄ 0,5 M y atmosfera de N₂. a) Primer ciclo b) quinto ciclo.</i>	43
<i>Gráfica 3-7 Cronoamperometría de las películas de PANI en los diferentes electrodos. Disolución acuosa de H₂SO₄ 0,5 M y atmosfera de N₂.....</i>	44
<i>Gráfica 4-1 Voltamperometría cíclica de la PANI sobre a) Pt(100), b)Pt(110) c) Pt(111) d) todos juntos para el primer ciclo. Velocidad de barrido 50 mVs⁻¹, en una disolución acuosa de H₂SO₄ 0,5 M y atmósfera de O₂. ..</i>	48
<i>Gráfica 4-2 Voltamperometría de onda cuadrada de la PANI sobre Pt(100), Pt(110) y Pt(111). a) con O₂. b) sin O₂. Frecuencia 8 Hz, amplitud 25 mV, paso 5 mV. Disolución acuosa de H₂SO₄ 0,5 M.</i>	50
<i>Gráfica 4-3 Cronoamperometría de películas de PANI sobre Pt(100), Pt(110) y Pt(111) en presencia de oxígeno. A) diferentes pulsos de potencial. b) pulsos de potencial iguales.</i>	50
<i>Gráfica 4-4 HMRDE de las películas de PANI sobre a) Pt(100) b) Pt(110) c) Pt(111) d) todos juntos a 400 rpm. Velocidad de barrido 10mV s⁻¹ en H₂SO₄ 0,5M y atmosfera de O₂.....</i>	52
<i>Gráfica 4-5 Relación frecuencia de giro contra corriente límite (gráfica de Levich) para la reducción de oxígeno sobre a)Pt(100)-PANI b) Pt(110)-PANI c) Pt(111)-PANI.....</i>	57

Lista de tablas

	Pág.
<i>Tabla 1-1 Potenciales electroquímicos de reacción para la reducción de oxígeno. a y b hacen referencia al potencial termodinámico para la reducción por transferencia de 1 electrón para formar el superóxido y su posterior reducción a peróxido; estos no se muestran en la tabla debido a que sus valores son fuertemente dependientes del solvente usado.....</i>	10
<i>Tabla 1-2 Densidades de corrientes de intercambio por la RRO en varios electrodos.....</i>	13
<i>Tabla 3-1 Constantes cinéticas de transferencia de iones para la reducción de la película de PANI.....</i>	44
<i>Tabla 4-1 Tabla de datos cinéticos obtenido por el análisis de Tafel para la RRO sobre Pt(h k l)-PANI</i>	54
<i>Tabla 4-2 Datos de las gráficas de Levich para la RRO en los diferentes electrodos</i>	58
<i>Tabla 4-3 Relación de áreas obtenida a partir de la relación entre la pendiente teórica y la pendiente experimental.....</i>	59

Lista de Imágenes

	Pág.
<i>Imagen 2-1 Celda electroquímica</i>	29
<i>Imagen 2-2 Conexión del electrodo auxiliar</i>	30
<i>Imagen 2-3 Menisco formado entre el electrodo de trabajo y la disolución</i>	30
<i>Imagen 3-1 Micrografías SEM de películas de PANI crecidas sobre Pt a 100 mV/s en a) 0,5 M H₂SO₄ b) 0,5 M HClO₄ [39]</i>	35

Lista de Símbolos y abreviaturas

$(EP\text{SA})_c$: área electroactiva del cátodo

I_c : densidad de corriente catódica

P_{O_2} : presión parcial de oxígeno

$P_{O_2}^0$: Presión parcial estándar de oxígeno

c_{O_2} : concentración de oxígeno en la solución

$i_{O_2}^0$: densidad de corriente de intercambio en la reducción de oxígeno

$i_{O_2}^{o-aparente}$: corriente de intercambio aparente para la reducción de oxígeno

AC: corriente alterna

AFC: celda de combustión alcalina

DEFC: celda de combustión de conversión directa de etanol

DMFC: celda de combustión de conversión directa de metanol

EM: emeraldina

FAFC: celda de combustión de conversión directa de etanol

h, k, l : índices de Miller

HMRDE: electrodo de disco rotatorio de menisco colgante

LE: leucoemeraldina

MCFC: celda de combustión de carbonato fundido

NHE: electrodo normal de hidrógeno

PA: poliacetileno

PANI: polianilina

PC: polímeros conductores, polímero conductor

PE: pernigranilina

PEDOT: polietilendioxitiofeno

PEMFC: celda de combustión de membrana polimérica electrolítica

PPP: poli-*p*-fenileno

PPy: polipirrol

PTh: politiofeno

RRO: reacción de reducción de oxígeno

SCE: electrodo saturado de calomel

SEM: microscopía de barrido electrónico

SOFC: celda de combustión de óxido sólido

VC: voltamperometría cíclica

VOC: voltamperometría de onda cuadrada

F: constante de Faraday

R: Constante de los gases ideales

T: temperatura

k: constante de velocidad estándar

n: número de electrones

α : coeficiente de transferencia electrónica

η : sobrepotencial

Introducción

En las últimas décadas el incremento de la población y la industrialización de países en vía de desarrollo han hecho que el consumo energético mundial crezca sin control y la demanda de carbón, petróleo y gas sea cada vez mayor. Además, el desarrollo y consumo de tecnología (computadores portátiles, celulares, tabletas, cámaras de fotografías y de video, teléfonos, vallas publicitarias de pantalla, televisores, etc.) elevan el consumo de energía, haciendo de este un problema de principal importancia en la investigación científica [1].

Las graves consecuencias del creciente consumo de combustibles fósiles son el incremento de emisión a la atmosfera de gases de efecto invernadero, material particulado, gases responsables de la lluvia ácida y polución; afectando además de la atmosfera, la salud humana. Por otro lado, la abundancia de estas fuentes empieza a ser un factor a considerar. Debido a estas y más razones se ha propuesto una conversión hacia una industria energética basada en el hidrógeno o alternativas que no impliquen la quema de combustibles a base de carbón (como baterías o celdas solares), con el ánimo de disminuir el impacto sobre el ecosistema, mejorar la salud humana y ayudar a preservar por más tiempo las reservas de carbón, petróleo y gas. [2, 3]

Las opciones que se tienen para remplazar a las fuentes a base de carbón son varias, generación a partir de energía geotérmica, eólica, nuclear o solar son posibilidades que se están trabajando actualmente [1]. Vale la pena enunciar que en el momento de la escritura de este documento, la sociedad en general se está haciendo serios replanteamientos acerca de la viabilidad de la energía nuclear debido a los traspies que ha tenido por cuenta de fenómenos tanto humanos como naturales [4, 5]

Los candidatos más prometedores a remplazar parcialmente la tecnología basada en la quema de combustibles fósiles son las denominadas fuentes electroquímicas de energía,

como las baterías y las celdas de combustión. Sin embargo, para que se constituyan en opciones reales desde el punto de vista económico, político y tecnológico, debe realizarse mucha investigación y debe optimizarse su funcionamiento.

Las celdas de combustión son unidades electroquímicas que convierten directamente la energía química en energía eléctrica. Su funcionamiento básico es análogo al de una batería, con la peculiaridad que en este tipo de dispositivos las sustancias involucradas en la reacción electroquímica son abastecidas constantemente desde un reservorio externo a la unidad [6]. La mayor ventaja de estas unidades radica en que utilizan hidrógeno como combustible en el ánodo y oxígeno en el cátodo, dando agua como producto de reacción y por ende apartándose de los problemas asociados a los combustibles fósiles. El campo más prometedor de aplicaciones de este tipo de dispositivos es en unidades móviles o portables. Aunque existen dudas acerca de como se hará la incorporación, es claro que representan una gran oportunidad para disminuir el impacto de la humanidad en el medio ambiente [7, 8].

Varias clases de celdas de combustión se han desarrollado, la diferencia en el diseño radica en la clase de combustible que usan y la temperatura a la cual operan. Las celdas de combustión de óxidos sólidos (SOFC) y de carbonato fundido (MCFC), operan a temperaturas elevadas y representan una alternativa para generación de cantidades grandes de energía. Unas celdas de menor capacidad de generación son las celdas de combustión alcalinas (AFC) y las celdas de combustión de conversión directa de metanol o etanol (DMFC, DEFC); estas han sido propuestas para abastecimiento de energía a hospitales, colegios y edificios en general. Las más versátiles e investigadas en la actualidad son las celdas de combustión de ácido fosfórico (FAFC) y celdas de combustión de membrana polimérica electrolítica (PEMFC), entre otras razones por su potencial uso en vehículos y unidades portables [9].

Por el lado de las baterías, su desarrollo se ha dado en menor grado que el de otro tipo de fuentes de energía. Si bien existen desde finales del siglo XIX, la percepción que se tiene de ellas de ser poco amigables con el medio ambiente y limitadas en la cantidad de potencia que pueden entregar hizo que su avance fuera mucho más lento que el de tecnologías basadas en reacciones de combustión. En los últimos tiempos han tomado de nuevo importancia debido al uso de nuevas sustancias que son más eficientes (como

las baterías de litio), el abandono total de metales pesados como cadmio y plomo en la fabricación de estos dispositivos y por su capacidad de miniaturización [10]. Las baterías de Litio – Aire parecen ser las más prometedoras en el mediano plazo. Si bien estas baterías ya fueron satisfactoriamente ensambladas [10], su eficiencia y capacidad de recarga todavía son un problema abierto, además, la reacción de reducción de oxígeno sigue siendo una limitante para el mejoramiento de la eficiencia de estas baterías.

Las celdas de combustión y las baterías¹ aun tienen bastantes problemas asociados para convertirse en una opción real de sustitución de dispositivos que funcionan a base de combustibles fósiles. A pesar que existe un gran interés en estas unidades, varias limitaciones deben superarse antes para que se puedan consolidar como una solución real a los problemas energéticos y ambientales actuales; por ejemplo, los costos de conversión de infraestructura y el abastecimiento de combustible [1]. Ahora, los mayores problemas tienen que ver con la construcción de la celda de combustión, ya que son unidades poco eficientes y bastante costosas de fabricar, entre otras cosas, porque utilizan metales nobles para la elaboración de los catalizadores necesarios para el funcionamiento [11], materiales que no han sido reemplazados desde hace más de 40 años cuando la NASA las desarrolló para el programa espacial. Otros problemas de estos dispositivos están relacionados con el diseño, ingeniería y ciencia básica.

Entre los problemas de ciencia básica más notorios de las FAFC y PEMFC, así como de las baterías de Li-aire, se encuentra el desarrollo de mejores catalizadores para las reacciones de oxidación de hidrógeno² y de reducción de oxígeno³. Esta última reacción es crucial en el desarrollo de posteriores unidades ya que, por mucho, la carga de platino es mayor en la catálisis de reducción de oxígeno que en la catálisis de oxidación de hidrógeno (alrededor de 20 veces mayor) [11].

Entre los materiales más interesantes para el desarrollo de catalizadores para celdas de combustión y baterías de litio aire se encuentran los polímeros conductores (PC) como

¹ Específicamente las baterías de litio que constituyen las baterías más investigada en la actualidad.

² En el caso específico de las celdas de combustión.

³ A menudo denominada RRO por sus siglas en inglés, sigla que se tomara como referencia a esta reacción en el cuerpo del texto.

polianilina, polipirrol, politiofeno y derivados [12]. El presente trabajo de investigación se plantea proporcionar información que mejore nuestra comprensión de las propiedades electrocatalíticas de la polianilina (PANI) para la reacción de reducción de oxígeno (RRO).

El problema de partida es la necesidad de sintetizar mejores catalizadores para las reacciones que tienen lugar en los cátodos de las celdas de combustión de baja temperatura y las baterías de litio-aire, ya que los actuales o son de un elevado costo o no logran buenas eficiencias. De esta forma se hace necesario encontrar materiales que sustituyan al platino o que hagan uso de una menor cantidad de él, principalmente en la RRO, ya que la cantidad que se utiliza hace que el costo de los catalizadores sea elevado. Entre las posibles soluciones, han postulado los PC como materiales que funcionan de manera satisfactoria para el diseño de catalizadores de oxidación de combustibles y reducción de oxígeno [13].

Por otro lado, si se usan nanopartículas de platino inmovilizadas en PC, la carga de platino se reduce sustancialmente. Sin embargo, en este caso es necesario estudiar el efecto que tiene el polímero sobre la actividad catalítica de la superficie de las nanopartículas y el efecto de la superficie de Pt en la organización local del polímero, que finalmente va a afectar las propiedades electrocatalíticas del polímero. Este estudio busca abordar estos interrogantes para dar algunas luces de cómo se desarrolla el fenómeno en este tipo de materiales.

La hipótesis de partida que nos planteamos es que trabajando sobre electrodos mono cristalinos y controlando de manera exhaustiva las condiciones de síntesis se logran obtener polímeros conductores con propiedades electrocatalíticas muy superiores a las reportadas previamente para la reacción de reducción de oxígeno de la PANI sintetizada sobre electrodos poli cristalinos [14].

La conductividad y actividad catalítica de los PC hacia las reacciones de reducción de oxígeno y la oxidación de hidrógeno, además de sus propiedades como conductor iónico, importantes cuando los PC se utilizan como membrana, dependen fundamentalmente de la estructura del polímero y la estructura que adquiere cuando se soportan metales o se

dopa⁴ con algún contra ion. Los métodos de síntesis mediante el uso de agentes oxidantes son los más difundidos, pero estos presentan dificultades para controlar la estructura y propiedades del producto final, limitando sus potenciales aplicaciones⁵. Trabajando con electrodos mono cristalinos en condiciones de ultra alta pureza se logran sintetizar PC con propiedades muy superiores a las reportadas para polímeros sintetizados en condiciones normales y electrodos poli cristalinos, lo que los hace mejores polímeros para aplicaciones tecnológicas [15].

Como objetivo general este trabajo se plantea estudiar la reacción de reducción de oxígeno sobre películas delgadas de PANI sintetizadas sobre superficies mono cristalinas de platino de bajo índice de Miller. Específicamente, se determinarán las condiciones óptimas de síntesis de las películas sobre Pt(100), Pt(110), Pt(111), utilizando voltamperometría cíclica y cronopotenciometría; seguidamente, se evaluarán las características de las películas delgadas por voltamperometría cíclica, voltamperometría de onda cuadrada y cronoamperometría con el fin de establecer las diferencias entre las características de películas sintetizadas sobre los diferentes electrodos.

Por otro lado, se estudiarán las propiedades electrocatalíticas de cada sistema Pt(*h k l*)-PANI hacia la reducción de oxígeno utilizando técnicas como voltamperometría cíclica, voltamperometría de onda cuadrada, cronoamperometría y técnicas de electrodo rotatorio. Finalmente se evaluará si existen diferencias en la reactividad hacia la reducción de oxígeno con las películas sintetizadas en los diferentes electrodos cristalinos.

⁴ En este contexto, dopado se refiere a la oxidación o reducción del polímero y a la inserción de iones en el polímero para mantener la electro neutralidad. Este proceso aumenta la conductividad, y por tal razón se denominó igual que el proceso de inserción de defectos en semiconductores inorgánicos.

⁵ Esta afirmación parte de la base de que los cálculos teóricos y los modelos generados trabajan sobre cadenas poliméricas con un grado de organización para predecir sus propiedades, caso que no se logra en una síntesis química.

1. Marco teórico

1.1 Reacción de reducción de oxígeno

La reacción de reducción de oxígeno es tal vez la reacción más importante que sucede en la naturaleza. La respiración, la oxidación de los metales, la combustión, son ejemplos de reacciones de principal interés no solo en la naturaleza sino a nivel tecnológico, parten de la reducción del oxígeno. En nuevos dispositivos, como las celdas de combustión y las baterías de Litio-aire, se aprovecha la reducción de este elemento para realizar trabajo eléctrico [9, 10].

La RRO en medio acuoso ácido se da principalmente por dos mecanismos, uno que involucra la transferencia de cuatro electrones, que generalmente se denomina reducción directa o disociativa, y entrega como producto de reacción agua [16]. El otro involucra la transferencia de dos electrones, partiendo del oxígeno hasta llegar al peróxido de hidrogeno como producto estable de reacción, este a su vez, puede continuar reduciéndose aceptando dos electrones más hasta llegar al agua. Este segundo mecanismo a menudo se conoce como reducción incompleta o asociativa, ya que la molécula de oxígeno no se divide en la reducción hasta formar peróxido.

El mecanismo más deseado en la mayoría de las aplicaciones tecnológicas es el que supone la transferencia de los cuatro electrones (ecuación 1.1):



$$E^0 = 1,229 V$$

Ya que este entrega como producto de reacción agua, lo cual es deseable, además de entregar la mayor cantidad de trabajo eléctrico por molécula de O_2 . Aun no es muy claro como se da la transferencia de los cuatro electrones en un mecanismo detallado, y varias propuestas se han realizado en torno a este tema, teniendo en cuenta que la forma en la

que se da la reacción está altamente influenciada por la superficie sobre la cual se da, además de las condiciones del medio de reacción [17, 18].

El mecanismo asociativo, implica la formación de peróxido que es un compuesto muy reactivo lo cual puede arruinar las membranas biológicas y los dispositivos en los cuales se lleva a cabo esta reacción (ecuación 1.2):

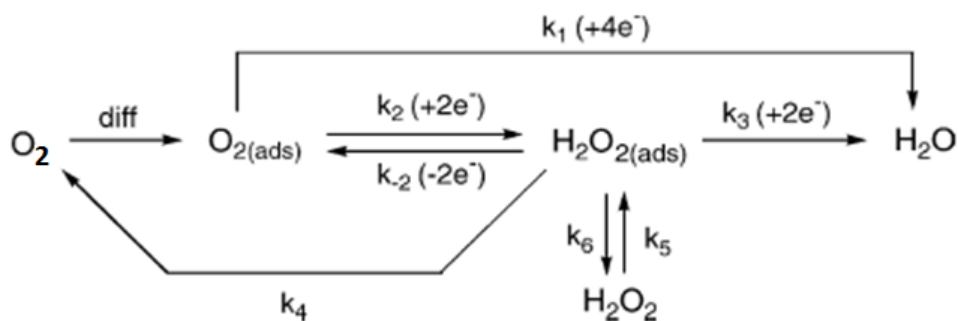


$$E^o = 0,682 V$$

En medio alcalino, o en solventes orgánicos apróticos, se pueden encontrar otros productos de reacción como el ion superóxido, camino por el cual solo se intercambia un electrón.

En un esquema general de reacción, como el mostrado en la figura 1-1, se puede resumir la reactividad del oxígeno en medio ácido y agua como solvente.

Figura 1-1 Esquema general de reactividad del oxígeno en disolución ácida, mostrando todos los caminos posibles para la reacción [16]



Dependiendo del medio y la superficie, se puede dar la reducción completa del oxígeno hasta agua, o la reducción incompleta hasta peróxido de hidrógeno (intermediario estable). Aun no es muy claro el porqué de la formación de intermediarios como el superóxido (no mostrado en la figura 1-1).

A pesar de su alta espontaneidad, el problema que presenta la reducción de oxígeno radica en la gran cantidad de energía que hay que suministrarle a la molécula para la activación del doble enlace (498 kJ/mol), lo que hace que esta reacción esté

cinéticamente impedida [19]. Para solucionarlo, los seres vivos han desarrollado varias rutas enzimáticas por las cuales reducen el oxígeno de forma eficiente, proceso que se engloba en la respiración. A nivel tecnológico existe bastante investigación para el desarrollo de catalizadores que aceleren a niveles apropiados la reacción, aunque sigue siendo un campo abierto.

Para que las PEMFCs y DMFCs, así como en las baterías litio-aire entreguen una cantidad aceptable de trabajo eléctrico la reacción de reducción debe darse a una velocidad alta, lo que ha hecho que esta se convierta en la mayor limitante. Una solución para que estas unidades mejoren su eficiencia es el uso de catalizadores basados en platino, ya que es el mejor catalizador para la RRO. Sin embargo, el costo de fabricación asociado a este tipo de catalizadores, hace a las celdas de combustión y a las baterías que funcionan con aire una opción económicamente inviable.

En los últimos tiempos gran parte de la investigación se ha orientado en la búsqueda de nuevos catalizadores para la RRO que no estén basados en el uso de metales nobles o que optimicen su funcionamiento, al punto de hacer la reacción lo suficientemente rápida como para poder ser utilizada en las celdas de combustión y las baterías que funcionan con aire. Además, la comprensión del mecanismo que sigue la reacción en un sistema dado es fundamental para el diseño de mejores catalizadores, tema que se ha abordado con bastante intensidad en las últimas tres décadas [20].

1.1.1 Electro catálisis de reducción de oxígeno

La tabla 1-1 muestra un resumen de la RRO en varios medios, y el potencial termodinámico de reacción en condiciones estándar. El mecanismo, como se discutió anteriormente, está bastante influenciado por las condiciones del medio y por la naturaleza de la superficie donde tiene lugar.

Como se puede ver en la tabla 1-1, tanto los potenciales como las reacciones están altamente influenciados por el medio, y la escogencia de uno u otro camino está supeditada a las necesidades propias de cada caso.

Tabla 1-1 Potenciales electroquímicos de reacción para la reducción de oxígeno. a y b hacen referencia al potencial termodinámico para la reducción por transferencia de 1 electrón para formar el superóxido y su posterior reducción a peróxido; estos no se muestran en la tabla debido a que sus valores son fuertemente dependientes del solvente usado.

Electrolito	Reacción	Potenciales termodinámicos a condiciones estándar (V)
Disolución acuosa en medio ácido	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,229
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0,70
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,76
Disolución acuosa en medio alcalino	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0,401
	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow OH^- + O_2H^-$	-0,065
	$O_2H^- + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$	0,867
Solventes no acuosos apróticos	$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$	a
	$O_2^- + e^- \rightarrow O_2^{2-}$	b

Cinéticamente, es ideal que la reacción ocurra lo más cerca posible del potencial termodinámico de reacción⁶, con una velocidad de reacción alta, o al menos suficiente para las necesidades de cada caso. La relación corriente – sobrepotencial está dada por la ecuación de Butler – Volmer (ecuación 1.3):

$$I_c = i^o \left(e^{\frac{n\alpha F\eta_c}{RT}} - e^{-\frac{n(1-\alpha)F\eta_c}{RT}} \right) \quad (1.3)$$

Donde I_c es la densidad de corriente de la RRO, i^o es la densidad de corriente de intercambio, n es el número de electrones transferidos en el paso determinante de la velocidad de reacción, α es el coeficiente de transferencia η_c es el sobrepotencial para la

⁶ También se puede referir a esta condición afirmando que es deseable que la reacción ocurra con el mínimo sobrepotencial posible para obtener el máximo trabajo

RRO, F es la constante de Faraday, R la constante de los gases ideales y T la temperatura en grados Kelvin.

Para que la densidad de corriente de la reacción sea alta a bajos sobre potenciales, se debe cumplir que, la corriente de intercambio (i^o) sea alta, o el factor $\frac{n\alpha F}{RT}$ sea grande.

Cuando el sobre potencial de reducción se hace bastante grande, la ecuación 1.3 se puede simplificar para el caso específico del oxígeno a:

$$I_c = i_{O_2}^o \left(e^{\frac{n\alpha F \eta_c}{RT}} \right) \quad (1.4)$$

Ya que el término anódico se hace despreciable. Si se grafica el sobre potencial (η_c) en función del logaritmo de la corriente ($\text{Log}(I_c)$) se obtiene la conocida relación lineal descrita por Tafel, en la cual la pendiente es igual a $\frac{2,303RT}{n\alpha F}$. Por medio de la pendiente de Tafel⁷ se puede determinar el coeficiente de transferencia de carga α y la cantidad de electrones transferidos en la reacción n .

Para que una reacción electroquímica entregue una alta corriente a bajos sobre potenciales, la reacción debe exhibir una baja pendiente de Tafel, o en otras palabras un alto producto $n\alpha$.

Para la RRO, usualmente se obtienen dos pendientes de Tafel diferentes, 60 mV/década y 120 mV/década, dependiendo del material usado en el electrodo y las condiciones del medio de reacción. En un electro catalizador se puede obtener una u otra, o ambas, dependiendo del sobre potencial. En materiales carbonáceos se han obtenido ambos resultados, variando el pH. En metales nobles y sus aleaciones, a bajos sobre potenciales se obtiene la pendiente de 60 mV/década, mientras que a altos sobre potenciales se obtiene la de 120 mV/década [18, 19].

Otro parámetro cinético importante es la densidad de corriente de intercambio $i_{O_2}^o$ ya que este determina la velocidad de la reacción en el equilibrio. Este parámetro se ve

⁷ Denominada de esta forma debido a que fue el químico suizo Julius Tafel (1862-1918) quien la dedujera primero de forma experimental.

altamente influenciado por el material de la superficie sobre la cual se da la reacción y las condiciones energéticas de esta [20].

Diferentes materiales pueden dar diferentes densidades de corriente de intercambio, como se muestra en la tabla 1-2. La densidad de corriente de intercambio depende de una serie de parámetros, entre los cuales está el área efectiva del electrodo y la concentración (o presión parcial) del oxígeno. El área activa de los electrodos es diferente del área geométrica, en consecuencia la densidad de corriente de intercambio debe ser ajustada (ecuación 1.5), toda vez que es la corriente “real” de intercambio que se determina en los experimentos.

$$i_{O_2}^{o-aparente} = (EPSA)_c i_{O_2}^o \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^o} \right)^\alpha \quad (1.5)$$

En esta ecuación, $i_{O_2}^{o-aparente}$ es la densidad de corriente de intercambio aparente, $(EPSA)_c$ es el área electroactiva del cátodo, $i_{O_2}^o$ es la densidad de corriente de intercambio intrínseca, P_{O_2} es la presión parcial medida del oxígeno (o la concentración en disolución a unas condiciones dadas), $P_{O_2}^o$ es la presión parcial estándar del oxígeno y α el coeficiente de transferencia de carga. Debido a que la densidad de corriente de intercambio aparente no refleja la situación real de la RRO, siempre se debe hacer referencia a la densidad de corriente de intercambio intrínseca.

La densidad de corriente de intercambio ha sido publicada principalmente para el platino y sus aleaciones; debido a que hay dos regiones de Tafel, dos densidades de corriente son obtenidas. A bajo sobre potencial, la densidad de corriente es del orden de 10^{-10} A cm^{-2} , y a alto sobre potencial es del orden de 10^{-6} A cm^{-2} . Estos valores varían dependiendo el material sobre el cual reacciona el oxígeno, así como del método de investigación utilizado.

1.1.2 Materiales para la electrocatálisis de la RRO

Varios sistemas se han investigado para acelerar la velocidad de la reacción de la RRO, sobre todo para el diseño de las celdas de combustión y las baterías de litio; de hecho se puede afirmar que del desempeño el cátodo depende la eficiencia global de la unidad.

Tabla 1-2 Densidades de corrientes de intercambio par la RRO en varios electrodos

Material del electrodo	Densidad de corriente de intercambio (A cm ⁻²)	Coefficiente de transferencia electrónica	Número de transferencia electrónica en el paso determinante de la reacción	Condiciones de medida
Pt	2,8x10 ⁻⁷	0,48	-	Interface Pt/Nafion a 30°C
PtO/Pt	1,7x10 ⁻¹⁰	0,46	-	Interface Pt/Nafion a 30°C
FePc	1,3x10 ⁻⁷	-	-	Disolución a pH 1,3
PtFe/C	2,15x10 ⁻⁷	0,55	1	H ₂ SO ₄ 0,5 M a 60°C
PtW ₂ C/C	4,7x10 ⁻⁷	0,45	2	H ₂ SO ₄ 0,5 M a 25°C
	5,0x10 ⁻⁵	0,47	1	
Ru _x Se _y	2,22x10 ⁻⁸	0,52	1	H ₂ SO ₄ 0,5 M a 25°C
Ru _x Fe _y Se _z	4,47x10 ⁻⁸	0,51	1	H ₂ SO ₄ 0,5 M a 25°C

Los materiales a base de carbón han sido ampliamente estudiados, y en la actualidad existe una cantidad importante de información sobre este material. Carbón vítreo, dopado con heteroátomos, pre tratado por calentamiento, por plasma, con radiofrecuencias y oxidado tanto química como electroquímicamente han sido objeto de detallados estudios para determinar el desempeño de la RRO [20]. Como conclusión se ha establecido que las superficies pre tratadas mejoran la eficiencia de la reacción aunque no es muy claro el porqué. Por otro lado este material ha servido como soporte para metales como el hierro y el cobalto, o elementos como el nitrógeno, mejorando en general la cinética de la reacción.

Los metales nobles como el platino o el paladio son excelentes electrocatalizadores para la RRO, sin embargo se han realizado investigaciones sobre otros metales con el fin de reemplazar el platino o las aleaciones de este con otros metales nobles en las celdas de combustión. En este sentido, se han realizado bastantes estudios con complejos macro cíclicos de metales de transición como hierro o cobalto, ya que se ha logrado determinar que la electrocatálisis depende de la actividad del ion central y de la naturaleza del ligando, así como del tamaño del sistema π . Los metales más usados son Fe, Co, Ni y Cu, y los ligandos moléculas que contienen N_4 , N_2O_2 , N_2S_2 , O_4 y S_4 . El sistema π usualmente está formado por ftalocianinas y porfirinas, así como sus derivados [11].

En solventes no acuosos apróticos, líquidos iónicos y sobre metales de transición específicos en sistemas macro cíclicos soportados sobre carbón en disolución alcalina, la reducción de oxígeno se da mediante la transferencia de un solo un electrón [21]. El carbón, compuestos de estructura quinoide y sus derivados, compuestos macro cíclicos mononucleares de cobalto y algunos calcogenuros pueden catalizar solo la reducción hasta peróxido de hidrógeno. Metales nobles, aleaciones de estos metales, complejos macro cíclicos de hierro, complejos macro cíclicos dinucleares de cobalto, algunos calcogenuros y carburos de metales de transición promovidos por platino pueden catalizar una transferencia de 4 electrones.

1.2 RRO sobre electrodos mono cristalinos de platino.

La naturaleza de la superficie y las condiciones energéticas de esta juegan un rol fundamental en las reacciones en las cuales varios intermediarios se pueden adsorber sobre el electrodo. La reducción de oxígeno es un caso especialmente sensible a las condiciones superficiales debido a los múltiples mecanismos que puede tomar la reacción. Debido a que la reducción completa a agua involucra la transferencia de 4 electrones, una gran cantidad de intermediarios se pueden producir y quedar adsorbidos sobre la superficie del platino, haciendo que las condiciones superficiales del metal determinen el producto final de la reacción.

Desde la década de los ochentas se sabe que el electrolito juega un papel fundamental en la cinética de la reacción [18], así como el pH del medio y la limpieza con la que se trabaje la superficie. Debido a que diferentes electrolitos estructuran de forma diferente la

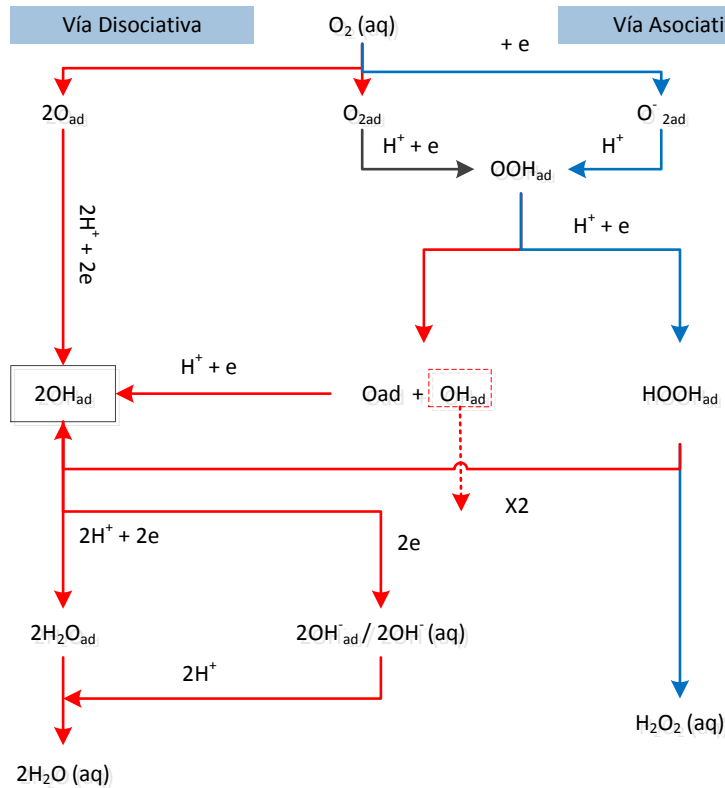
doble capa eléctrica, la reacción se va a direccionar de forma diferente en uno u otro electrolito soporte.

La Figura 1-2 muestra en un esquema detallado los posibles caminos de reacción que puede tomar la reacción de reducción de oxígeno sobre el platino. El hecho de que reaccione por la vía disociativa o por la vía asociativa o pase de un mecanismo a otro está altamente influenciado por el pH, el hidrógeno y otras especies adsorbidas, ya que estas compiten con el oxígeno y sus intermediarios por los sitios activos de la superficie.

La influencia del pH sobre la reacción está dada por la ecuación 1.6, en la que se muestra que a mayor pH mayor densidad de corriente. El orden de reacción m es 1 para medio ácido y 0 para medio básico. En la región en la que la pendiente de Tafel es de 120mV/dec, la densidad de corriente es más alta a pH básico que a pH ácido, lo que muestra claramente que la reacción es altamente sensible a la actividad del hidrógeno en la superficie, además de la concentración del oxígeno en el medio [18].

$$j = kc_{O_2}[H^+]^m e^{\left(-\frac{\alpha FE}{RT}\right)} \quad (1.6)$$

Estudios sobre electrodos mono cristalinos de platino se han realizado para determinar el efecto de la estructura de la superficie sobre la RRO por medio de la técnica de electrodo rotatorio de menisco pendiente (HMRDE). En electrodos de bajo índice de Miller los primeros resultados concluyentes mostraron que el mejor electrodo para la RRO es el Pt(110), mientras que el Pt(111) es el peor en ácido sulfúrico; el orden cambia un poco en ácido perclórico manteniéndose el Pt(110) como el mejor electrodo, mientras que el Pt(100) es el que presenta menor flujo de corriente [17].

Figura 1-2 Posibles caminos de la reacción de reducción de oxígeno sobre platino.

La actividad del platino hacia la reducción de oxígeno es menor en ácido sulfúrico en comparación con el ácido perclórico, al parecer por la adsorción altamente organizada de los iones (bi)sulfato sobre la superficie de los electrodos, lo que también produce la inversión de actividad en los electrodos Pt(100) y Pt(111), con respecto al ácido perclórico.

Estudios más detallados se han realizado para determinar la influencia de la estructura de la superficie en la reducción de oxígeno, trabajando no solo con electrodos mono cristalinos de bajo índice de Miller, si no con varios planos cristalográficos diferentes usando HMRDE como técnica [22, 23].

La zona [011] se puede clasificar en dos: una compuesta de terrazas con simetría (111) y pasos de simetría (100) y otra con terrazas de simetría (100) y pasos de simetría (111). La mayor actividad catalítica en ácido sulfúrico la da el Pt(211), y el Pt(111) entrega la menor actividad, como se estableció en los estudios anteriormente mencionados. Al comparar la actividad catalítica que debería presentar el Pt(111) por extrapolación, o por

comparación en ácido perclórico se evidencia que la baja actividad de este electrodo se debe a la capa de (bi)sulfato altamente ordenada y fuertemente adsorbida que impide la adsorción del oxígeno y los intermediarios, inhibiendo parcialmente la reacción.

En general, la capa adsorbida de (bi)sulfato y la densidad de pasos en la superficie del electrodo no afecta sensiblemente la reacción, excepto en el caso del Pt(111). El Pt(211) está compuesto por tres átomos en una terraza de simetría (111) y un paso de simetría (100), que al parecer favorece la adsorción de la molécula de O_2 acompañada de la transferencia de un electrón para formar O_2^- , siendo este el paso determinante de la reacción.

Estudios sobre la zona [110] [23] que se puede clasificar en terrazas (111) con pasos (110) monoatómicos; y terrazas (110) con pasos (111) monoatómicos muestran de nuevo que sobre ácido sulfúrico y ácido perclórico la actividad catalítica del Pt(111) es muy baja, en concordancia con la referencias [17] y [22]. En esta zona los planos cristalográficos conformados por terrazas de simetría (110) y pasos de simetría (111) mostraron la mayor actividad catalítica, dejando a los electrodos de bajo índice de Miller como los de menor actividad catalítica. Por otro lado, teniendo en cuenta que la densidad de pasos es indiferente la actividad catalítica, se pudo establecer que dos efectos son los mayores contribuyentes a la sensibilidad de esta reacción hacia la estructura, el primero de ellos es la competencia en la superficie por los sitios activos entre el oxígeno y los aniones presentes en el medio, lo cual es la razón de la baja actividad catalítica del Pt(111).

El segundo de ellos, es la formación de óxidos sobre la superficie, que va cambiando las condiciones superficiales, haciendo que varíe el sobre potencial y que se bloqueen los sitios activos, perdiendo actividad. En menor grado influye la energía de adsorción del oxígeno sobre el sitio activo.

1.3 Polímeros conductores

Desde su postulación y posterior descubrimiento en la década de los 60's, los PC generaron gran atracción por ser compuestos orgánicos con conductividades eléctricas parecidas a los semiconductores e incluso los metales [24].

El primero en ser estudiado en forma sistemática fue el poliacetileno, que logra su estado conductor cuando se somete a una oxidación con yodo; estos estudios pioneros le

merecieron a Alan Heeger, Alan Macdiarmind y Hideki Shirakawa el premio Nobel de química en el año 2000 y abrieron una nueva rama en la ciencia de materiales.

A la fecha, varios polímeros con propiedades similares a las del PA han sido sintetizados a partir de diversos monómeros. Como regla general, para que un polímero pueda llegar a ser conductor debe presentar una estructura conjugada de enlaces π en la cadena, que por oxidación puede llegar a tener niveles conductores, configurándose en una clase de polímeros llamados *intrínsecamente conductores*. En la figura 1-3 se muestran algunos ejemplos de monómeros que se han utilizado.

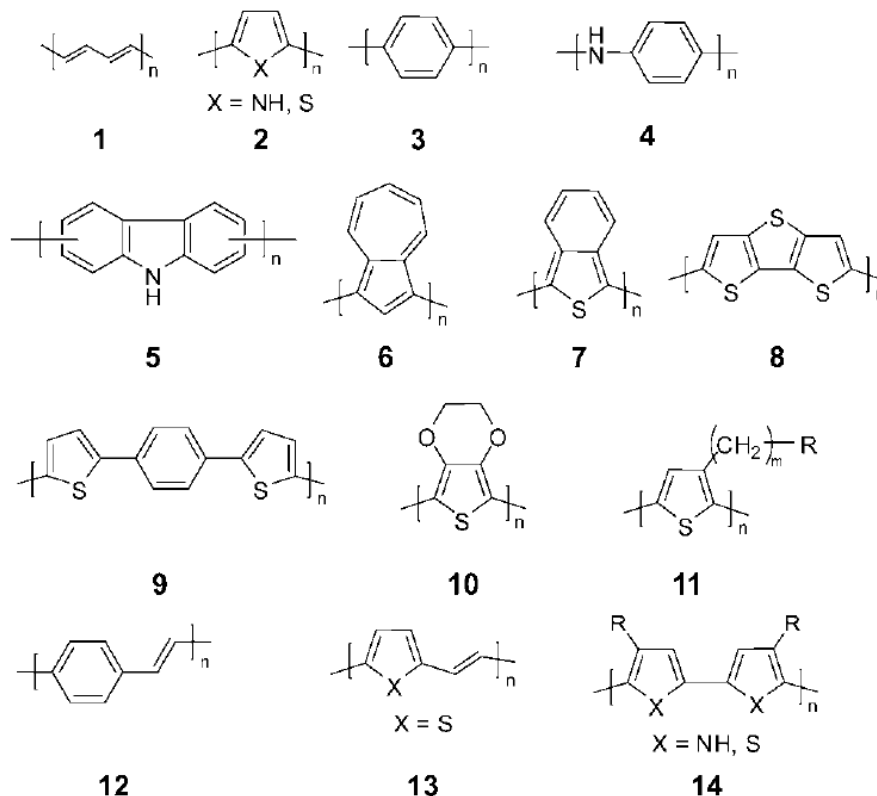
Una de las grandes ventajas de este tipo de materiales es que conservan las propiedades mecánicas, procesabilidad, durabilidad, etc. de un polímero normal con las conductividades de un metal. Macdiarmind en su discurso, al recibir el premio nobel, denominó a este tipo de materiales “metales sintéticos”, en referencia a los altos niveles de conductividad que se pueden lograr [25].

Para lograr niveles de conducción altos, el polímero se somete a un proceso redox en el cual se generan cargas positivas o negativas en la cadena polimérica que es estabilizada por esta y compensada por la inserción de un contra-ion a la matriz polimérica. La carga generada se denomina típicamente “polarón” en analogía al termino desarrollado en la física del estado sólido. La reacción de oxidación se puede escribir como lo muestran la ecuación 1.7 y la de reducción como lo muestra la reacción 1.8.



Diversas aplicaciones se han postulado para este tipo de materiales debido a su flexibilidad en la síntesis y la capacidad de manipulación de sus propiedades, como son músculos artificiales, motores, catalizadores, unidades electro-ópticas, súper capacitores, inhibidores de corrosión, entre otras [26]

Figura 1-3 Ejemplos de monómeros de polímeros conductores. 1. poliacetileno (PA); 2. polipirrol (PPy), politiofeno (PTh); 3. poli-*p*-fenileno (PPP); 4. polianilina (PANI); 5. policarbazol; 6. poliazuleno; 7. Poli(isotiofenileno); 8. Poli(ditienotiofeno); 9. Poli(ditienilbenceno); 10. Poli(etilendioxitiofeno) (PEDOT); 11. Poli(3-alkiltiofeno); 12. Poli(fenilvinileno); 13. Poli(tienilvinileno) (PPV); 14. poli(bipirrol), poli(bitiofeno) [27]

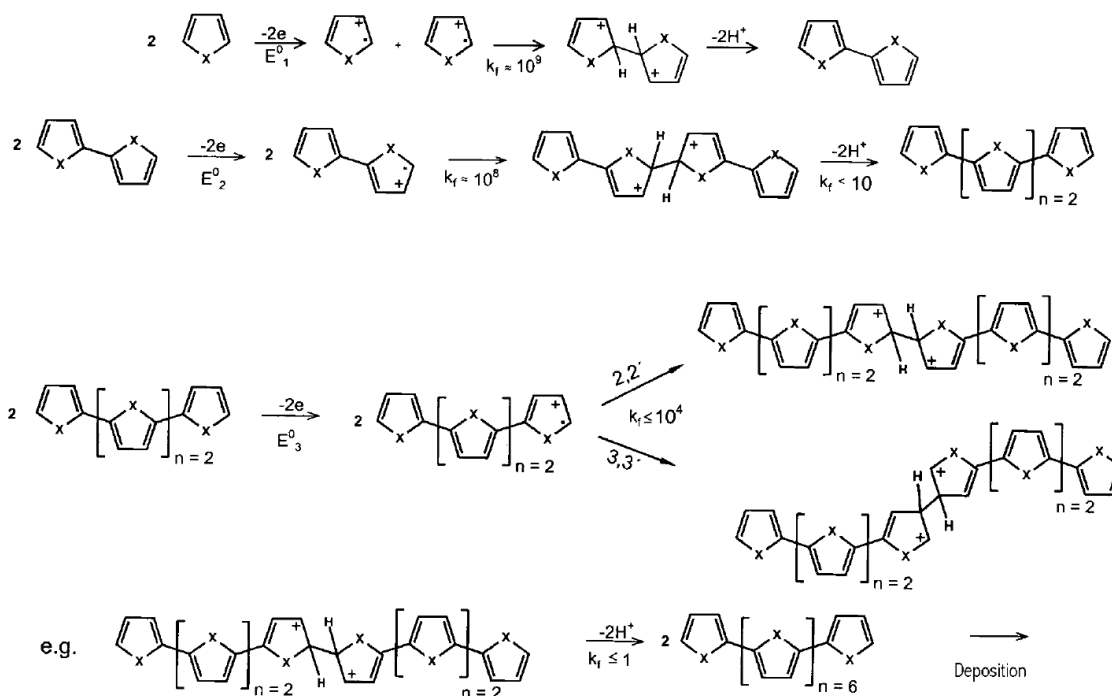


Para la obtención de este tipo de materiales se han desarrollado varias estrategias, teniendo como fin generar materiales con ciertas propiedades importantes para un fin en particular. Estas estrategias han sido resumidas en algunos artículos de revisión [27, 15] en los que se detallan los métodos de síntesis y las propiedades de los PC, entre las que cabe resaltar la síntesis por oxidación química, oxidación anódica y reducción catódica, que se configuran en los métodos electroquímicos de síntesis. Otras son oxidación en suspensiones coloidales, etc.

El mecanismo de crecimiento de las películas sintetizadas electroquímicamente aun hoy es cuestión de debate. Inicialmente se postuló que el mecanismo de síntesis era análogo al crecimiento por la vía química de acoplamiento radicalario de la cadena con el monómero. No obstante, existe evidencia que muestra que la desprotonación de la cadena es un paso limitante en el crecimiento de la cadena y entre más larga se hace más difícil es llevar a cabo este paso, debido a la estabilización de la carga positiva.

Por otro lado, los oligómeros que se van formando tienen menor potencial de oxidación que el monómero, haciendo que se presente oxidación y acoplamiento entre estos antes que con el monómero, cambiando la concepción de un mecanismo de acoplamiento radicalario a uno de nucleación y crecimiento, que se muestra en la figura 1-4 [27].

Figura 1-4 Pasos iniciales en la electro polimerización vía formación de enlaces σ . [27]



En este tema, el grupo de investigación ha adelantado una serie de estudios con PPy, PTh y PANI [28, 29, 30], donde se demuestra que la cinética de crecimiento de la película del polímero sigue un patrón de nucleación. Esto ha sido posible debido a la investigación de estos materiales sobre electrodos mono cristalinos de platino, ya que el estado energético y/o la estructura de la superficie tienen un papel fundamental en la estructura y propiedades de los polímeros.

Una de las propiedades más interesantes de estos materiales es la capacidad de catalizar reacciones electroquímicas [13], que básicamente se pueden dividir en cinco grandes grupos.

El primer grupo lo conforman las reacciones que son catalizadas por electrodos modificados superficialmente por películas delgadas de PC. Como ejemplo se presenta la

catálisis de la conversión quinona/hidroquinona [31], análisis de componentes orgánicos como ácido ascórbico [32], entre otros, y análisis de iones inorgánicos como metales pesados [33].

El segundo grupo lo conforman los electrodos modificados superficialmente con PC en los cuales se dispersan metales como platino, en este grupo la oxidación de metanol ha sido la reacción más estudiada debido a la aplicación en celdas de combustión [12].

El tercer grupo lo conforman electrodos modificados superficialmente con PC y posteriormente se oxidan o reducen, dopándose con cationes o aniones provenientes de la disolución (dependiendo si el polímero se oxida o se reduce), para modificar la conductividad del polímero y los sitios activos.

El cuarto grupo lo conforman electrodos modificados con PC que se sintetizan electroquímicamente en presencia de complejos metálicos de coordinación, principalmente de la familia del hierro, para que queden insertados en la matriz polimérica [34, 12].

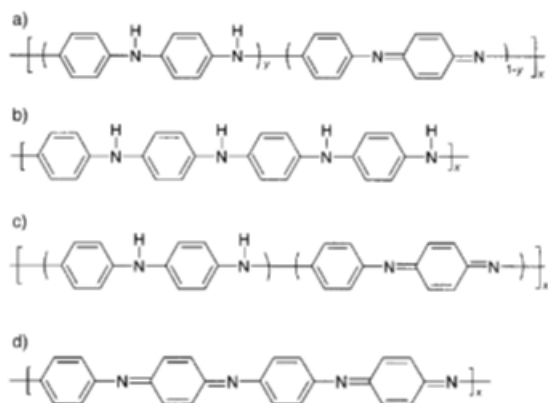
El quinto grupo lo conforman electrodos modificados con PC sobre los cuales se inmovilizan enzimas, altamente investigados para el desarrollo de biosensores y celdas biológicas.

1.3.1 Polianilina

De todos los PC obtenidos hasta este momento, la PANI se ha establecido como el material más promisorio por su facilidad de síntesis, bajo costo del monómero, alta estabilidad, entre otras [15]. La polianilina es el polímero más estudiado y más utilizado en las aplicaciones de los PC en la tecnología moderna, debido a su gran versatilidad, aplicándose desde catalizadores para celdas de combustión hasta sensores.

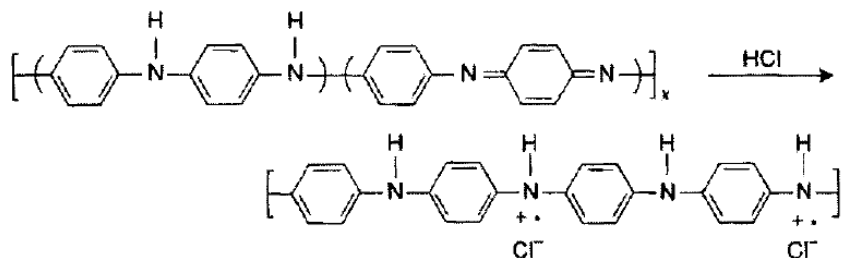
La polianilina se presenta en tres estructuras básicas, dependiendo el grado de oxidación de la cadena, siendo la Leucoemeraldina (LE) el estado más reducido, pasando por la emeraldina (EM) con un estado de reducción intermedio de la cadena hasta llegar a la pernigranilina (PE) que es el estado más oxidado posible de la cadena (figura 1-5).

Figura 1-5 Estados redox de la cadena de polianilina. a) Estado general de la cadena b) forma totalmente reducida (LE) c) forma parcialmente oxidada (EM) d) Forma totalmente oxidada (PE) [25]



La polianilina es un polímero intrínsecamente conductor en su forma de EM y en menor grado en la forma PE, logrando estas estructuras por oxidación electroquímica de la cadena o por protonación de los pares electrónicos libres del nitrógeno (e. g. con ácido clorhídrico, figura 1-6).

Figura 1-6 Dopado no redox de la cadena de polianilina [25]



La estabilización del radical catión se da por la resonancia de la cadena además de la estructura tipo quinoide de la PANI en su forma EM. En este dopado la conductividad puede incrementar de 9 a 10 órdenes de magnitud logrando valores alrededor de los 3 S cm^{-1} .

La síntesis electroquímica de la PANI tiene bastante interés en la actualidad debido a que se puede controlar mejor la estructura del producto final además de ser un método sencillo y que produce películas mucho más limpias que las obtenidas por métodos químicos (que generalmente contienen subproductos de reacción como los del agente oxidante utilizado, los surfactantes adicionados al sistema etc.). Las aplicaciones

tecnológicas que más se están estudiando generalmente necesitan de la formación de una película de polímero sobre algún sustrato, especialmente para la construcción de electro catalizadores, unidades electrocromáticas y sensores.

Los métodos electroquímicos de síntesis se pueden clasificar en tres: 1) potenciodinámico, 2) potencioestático y 3) galvanostático. El método potenciodinámico más utilizado es la voltamperometría cíclica, que produce películas de polianilina depositadas sobre el electrodo de trabajo de alta adherencia, la conductividad de la película se puede ajustar dependiendo de la intensidad del campo eléctrico al que se someta la película⁸. El método potencioestático fija un potencial constante al sistema, que generalmente es el de oxidación del monómero (0,75 V vs SCE). Este método de síntesis tiene el problema de la sobre oxidación de las cadenas de PANI, ya que a medida que va creciendo la película polimérica, el potencial de oxidación del monómero se va haciendo menor así como el de los oligómeros, sometiendo en ocasiones el sistema a campos eléctricos muy altos. El método galvanostático hace que circule por la celda una cantidad de corriente constante, con lo que se asegura que se deposite una cantidad controlada de polímero. Las películas resultantes generalmente tienen poca adherencia y propiedades electroquímicas pobres [15]. Un valor crítico en este tipo de síntesis tiene que ver con la cantidad de corriente y el tiempo, ya que a bajas corrientes el potencial no llega al valor de la oxidación de la anilina y los oligómeros formados en la cercanía de la superficie no se depositan. Del lado opuesto, si la corriente es demasiado alta se puede presentar sobre oxidación de las cadenas ya que el potencial tiene que subir bastante [27].

Las películas de PANI se organizan en estructuras heterogéneas con regiones cristalinas entre una matriz amorfa, que disminuye su conductividad. Esto hace que la estructura final del material sea un factor fundamental no solo en la conductividad sino en todas las propiedades del polímero en general. La conducción se da por dos mecanismos, el primero por la formación de polarones en la cadena que se estabilizan en la forma EM por protonación y la segunda por tunelamiento entre las cadenas de PANI. Cuando los dominios cristalinos son muy grandes la PANI llega a tener altas conductividades, del orden de 10 S cm^{-1} o mayores [12].

⁸ Es decir, al grado de oxidación al que se lleve la película de manera electroquímica.

Los factores que afectan la conductividad de la PANI se pueden clasificar en cuatro: 1) el ordenamiento de las cadenas o porcentaje de cristalinidad. 2) el peso molecular o largo de la cadena. 3) grado de oxidación y 4) porcentaje de dopado y el tipo de dopante. El grado de cristalinidad incrementa la conductividad debido al hecho que las cargas se pueden mover más fácilmente en estructuras más organizadas, tanto en la conducción al interior de la cadena (movimiento del polarón), como el movimiento inter cadenas (tunelamiento) debido a estructuras más empacadas. El tamaño de la cadena también juega un rol principal en la conducción no solo de la polianilina sino de los PC en general [35] ya que al tener mayor largo, la conjugación se extiende y la facilidad de movimiento de los polarones se incrementa. El nivel de oxidación de la cadena va a ser un limitante en el proceso de dopado y tiene que ver en gran medida con el largo de la cadena, ya que esta va a tener un número máximo de polarones, después del cual la formación de otro va a estar termodinámicamente impedida⁹.

Una de las reacciones que más se ha investigado sobre la polianilina es la reducción de oxígeno [14]. La polianilina es el mejor PC para llevar a cabo la reducción de oxígeno, y se ha investigado para aplicaciones en celdas de combustión y baterías de Litio-aire.

Una propuesta de reacción de la PANI con oxígeno se muestra en las ecuaciones 1.9 y 1.10. Cuando la PANI es la única especie reactiva en el medio se produce H₂O₂ por la transferencia de dos electrones en un mecanismo predominantemente asociativo [14].



Una opción que se ha explorado en los últimos años es usar PANI como soporte para dispersar nanopartículas de platino como catalizador para oxidación de hidrógeno y reducción de oxígeno en las celdas de combustión. Los efectos que tiene la PANI sobre el catalizador se pueden ver de dos maneras; efectos físicos y efectos químicos. El efecto físico más importante es el incremento del área superficial de reacción, que hace

⁹ Este hecho se presenta por la importancia que toma la repulsión electrostática entre polarones y el estrés que le genera esta fuerza a la cadena

que la eficiencia del catalizador mejore, ya que el platino se puede dispersar de mejor manera sobre el material y la superficie real de contacto incrementa.

El efecto químico de la PANI sobre el platino se ha postulado como un efecto sinérgico. En investigaciones en oxidación de metanol, varios investigadores reportan que la actividad del platino hacia la oxidación de metanol está afectada por la matriz polimérica [36], inhibiendo el envenenamiento por la formación de CO y como tal, resultando en un efecto promotor de la actividad catalítica del platino. Adicionalmente, incrementar el área superficial efectiva de las nanopartículas, logra una mejor dispersión, y promueve mayores tiempos de durabilidad.

2. Materiales y Métodos

La síntesis y análisis de las películas de PANI, así como la reacción de reducción de oxígeno se llevaron a cabo en una celda de dos compartimentos y cuatro electrodos. Los electrodos de trabajo fueron mono cristales de platino, que son fabricados como se describe en la sección 2.1. El electrodo de referencia utilizado fue un electrodo saturado de calomel (SCE) y como contra electrodo una lámina de platino de ultra alta pureza, todos los potenciales se escriben contra el electrodo normal de hidrogeno (NHE). El electrolito soporte fue ácido sulfúrico grado reactivo analítico (Merck) el cual se trabajó tal cual como se recibió. La anilina grado síntesis (Sigma-Aldrich) se purificó como se describe en la sección 2.4. El equipo para llevar a cabo las medidas electroquímicas es un potenciostato/galvanostato μ Autolab(II) Ecochemie.

La disolución de síntesis se preparó adicionando 3,5 mL del ácido sulfúrico (96%-98%) a 100 mL de agua ultrapura para obtener una disolución 0,5 M, posterior a lo cual se adicionaron 900 μ L de anilina purificada, quedando 0,1 M. La disolución de análisis se preparó adicionando 3,5 mL del ácido sulfúrico (96%-98%) a 100 mL de agua ultra pura para obtener una disolución 0,5 M. Tanto para la síntesis como para el análisis de las películas se burbujeó nitrógeno grado 5 (Cryogas) por 20 minutos y siempre se mantuvo la atmosfera inerte durante los experimentos. Para la reacción de oxígeno la celda se burbujeó durante 20 minutos con oxígeno grado 5 (Cryogas) para lograr una disolución saturada, posterior a lo cual se realizaron los experimentos sin flujo de oxígeno, ya que por medidas con electrodo sensible a oxígeno se determinó que la concentración permanecía prácticamente constante en 20,5 mg/L.

2.1 Fabricación de los electrodos mono cristalinos de platino.

Los electrodos mono cristalinos de platino son fabricados según la metodología descrita por Clavilier et. al [37]. En una descripción breve, un alambre de platino de elevada

pureza (99,999%) es fundido en uno de sus extremos hasta formar una gota que se deja enfriar muy lentamente, obteniendo así un mono cristal. Las caras del cristal son determinadas por difracción de rayos x, posterior a lo cual se cortan y pulen para dejar expuesto el plano cristalográfico deseado. Para garantizar la formación de la cara mono cristalina después del pulido se calienta la superficie por un tiempo de dos horas en llama de acetileno, permitiendo así la reorganización de defectos formados durante el corte en la estructura basal.

2.2 Limpieza de los electrodos.

Los electrodos mono cristalinos de platino son enjuagados con agua ultrapura (resistividad 18,2 M Ω /cm) y calentados en una llama de butano-aire por 1 minuto para retirar toda especie orgánica adsorbida. Los electrodos se dejan enfriar hasta temperatura ambiente en una atmosfera reductora de nitrógeno-hidrogeno 4:1 por 30 segundos para evitar la oxidación superficial del platino, después son sumergidos en agua ultrapura para formar una gota en la superficie del electrodo que lo protege de las condiciones ambientales y finalmente es transferido a la celda electroquímica. El contra electrodo y un alambre de platino que se usa como electrodo auxiliar son calentados a la llama butano-aire por 30 segundos, enfriados al ambiente y lavados con agua ultra pura. El electrodo de referencia es lavado con agua ultra pura.

2.3 Limpieza del material.

Todo el material utilizado en el desarrollo de las experiencias (celdas, vasos, balones, tapas etc.) excepto los electrodos, se sumergen en una disolución de permanganato de potasio (KMnO₄ 0,1M) en medio acido por al menos 24 horas, luego de lo cual se enjuagan en una disolución de peróxido de hidrogeno (H₂O₂, 20 mL de disolución al 50% en 1200 mL de agua destilada) en medio ácido para retirar las especies de manganeso remanentes en la superficie del material y se lava a flujo con agua destilada para retirar la disolución de peróxido de la superficie del material. Finalmente, se enjuaga y se hierve el material al menos tres veces en agua ultra pura (resistividad 18,2 M Ω /cm) para retirar toda especie remanente en el material. Con este procedimiento se asegura que el material quede libre de sustancias adsorbidas en la superficie, así como de compuestos orgánicos y metales.

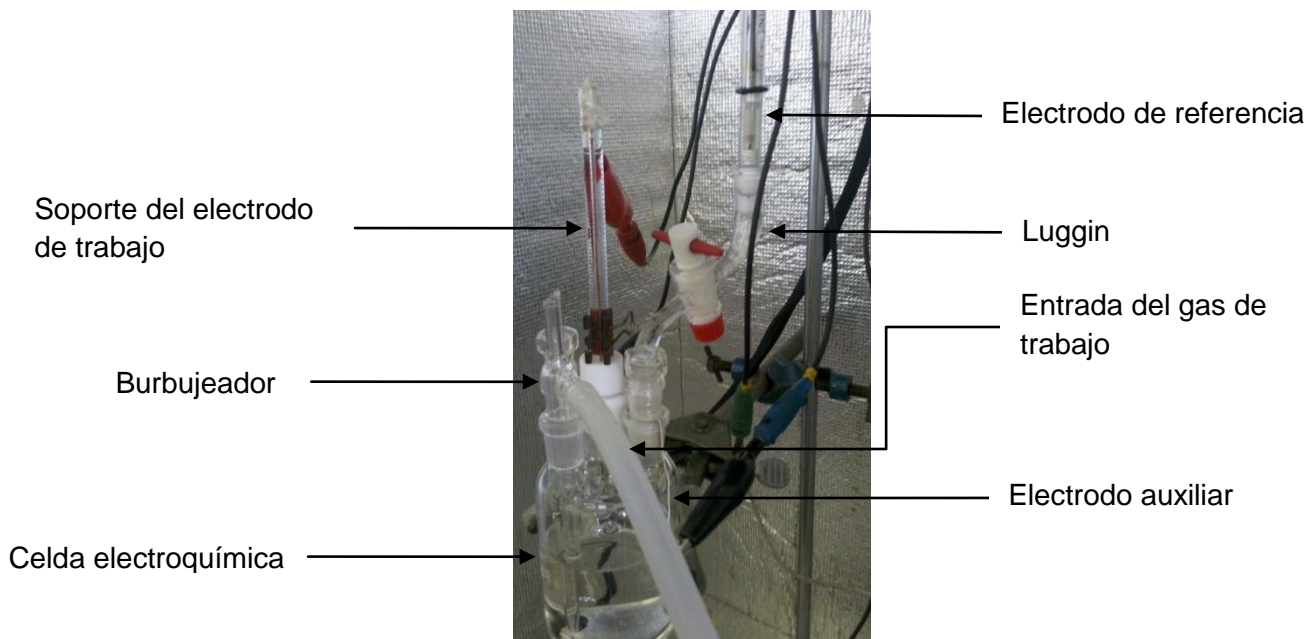
2.4 Purificación de la anilina

La anilina es purificada por doble destilación a presión reducida en presencia de zinc en un montaje lavado como se describió anteriormente. La anilina destilada se almacena en un tubo con tapa de rosca hermética en atmósfera de nitrógeno o argón, refrigerado y envuelto en aluminio para protegerlo de la luz. En estas condiciones, la anilina puede durar alrededor de dos meses conservando la pureza suficiente para el desarrollo de los experimentos.

2.5 Montaje de la celda electroquímica.

La celda electroquímica consta de dos compartimentos, en uno de los cuales se encuentra el electrodo de referencia separado por un capilar de Luggin del segundo compartimento, para evitar la contaminación por los iones liberados por este electrodo, como se muestra en la imagen 2-1. En el otro compartimento se colocan el contra electrodo, el electrodo auxiliar conectado en serie con un condensador y este a su vez se conecta en paralelo con el electrodo de referencia con el ánimo de reducir el ruido de alta frecuencia, que surge de la alta resistencia que existe entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia (Imagen 2-2).

Imagen 2-1 Celda electroquímica.



El alambre de platino que funciona como electrodo de trabajo se soporta sobre una varilla de vidrio que tiene una cavidad capilar en el centro en la cual se insertan alambres de

cobre que quedan soportando el electrodo de trabajo por simple presión mecánica. El contacto entre la disolución y el electrodo de trabajo se hace formando un menisco para que solo la cara cristalográfica definida quede en contacto con la disolución (Imagen 2-3).

Imagen 2-2 Conexión del electrodo auxiliar

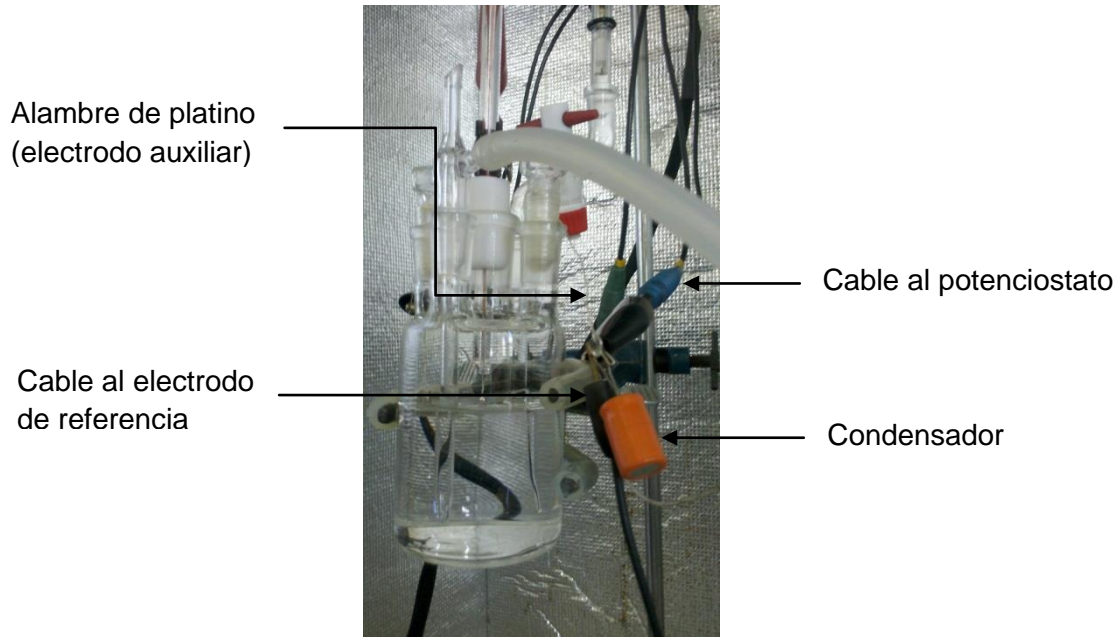
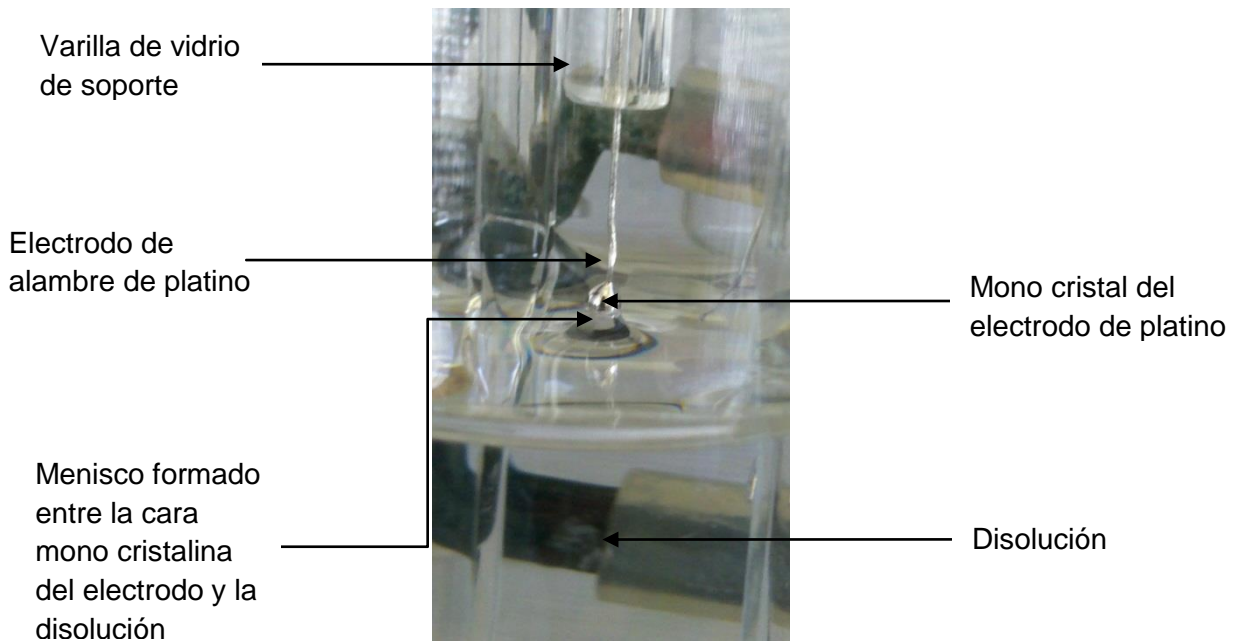


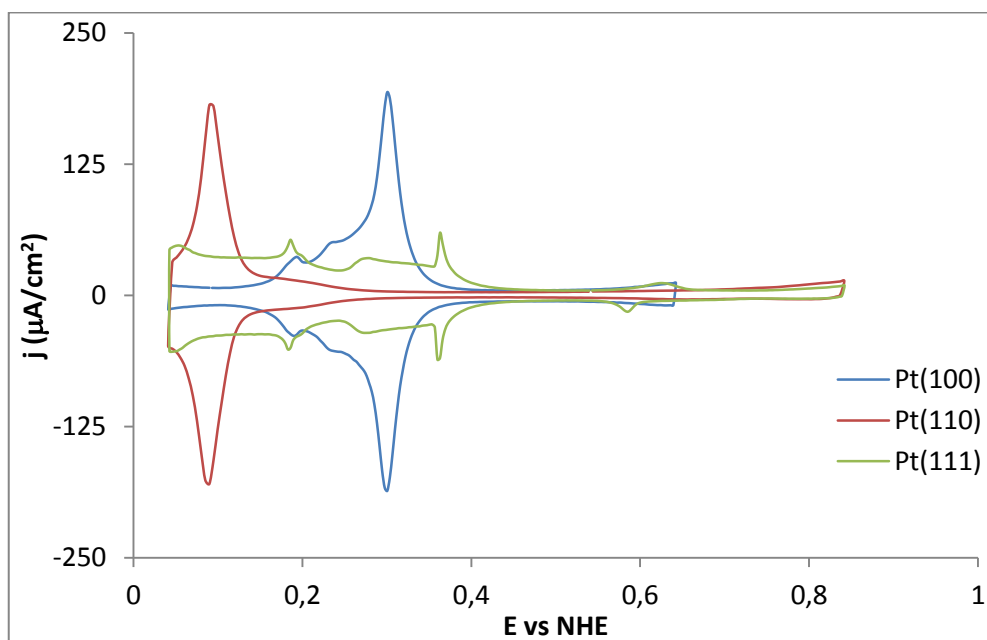
Imagen 2-3 Menisco formado entre el electrodo de trabajo y la disolución



2.6 Diagnostico de limpieza del sistema

Antes de iniciar el desarrollo de los experimentos, se evaluó el estado de los electrodos por medio de VC, ya que es bastante conocido que los voltamperogramas de los planos base del platino en ácido sulfúrico son considerados de “huella digital” [38]. La gráfica 2-1 muestra los voltamperogramas obtenidos en las condiciones de trabajo experimentales que demuestran que se logra una limpieza satisfactoria en las condiciones de trabajo, ya que las formas usuales de los voltamperogramas se reproducen, diferenciándose en la intensidad de los picos y en la aparición de un pico reversible en el Pt(111) a aproximadamente 0,2 V que tiene que ver con defectos de naturaleza (100) en la cara cristalográfica.

Gráfica 2-1 Voltamperograma de los planos base de platino en H_2SO_4 0,5 M. Velocidad de barrido 50mVs^{-1} en atmosfera saturada de N_2 .



Los voltamperogramas obtenidos no difieren significativamente de los publicados en la literatura, ya que el potencial al cual aparecen las señales no es apreciablemente diferente, y la forma de cada voltamperograma es comparativamente igual, a excepción de los picos a 0,2 V en el Pt(111), de los cuales ya se explicó su procedencia. La disminución en la densidad de corriente se le puede atribuir a la pureza del ácido, ya que los voltamperogramas publicados se realizan con ácido sulfúrico Merck grado suprapur en la gran mayoría de las ocasiones y en este caso es con el reactivo grado analítico que contiene mayor grado de impurezas, que tienen una gran influencia en la forma e

intensidad de las señales del voltamperograma [37, 38]. No obstante, el sistema está lo suficientemente limpio para obtener estos voltamperogramas, con lo cual se puede establecer que la pureza de los reactivos es suficiente para llevar a cabo los experimentos sin tener en cuenta las impurezas.

Como diagnóstico de limpieza del sistema, antes de cada experiencia se toma el voltamperograma del Pt(111) ya que las señales a 0,35 V son las más sensibles a la contaminación del sistema; si el voltamperograma que se obtiene es igual al mostrado en la figura 2-1 y reproducible a 5 barridos, se toma como indicador de que el sistema está lo suficientemente limpio para poder llevar a cabo las experiencias, de lo contrario el material es rehervido en agua ultra pura y las soluciones de trabajo se preparan de nuevo hasta lograr aprobar el diagnóstico de limpieza.

2.7 Reacción de reducción de oxígeno

Para la RRO, la celda es idéntica a la celda de análisis, con la diferencia que se burbujea durante 20 minutos al menos con oxígeno grado 5 (Cryogas), para llevar a cabo los experimentos de voltamperometría cíclica, voltamperometría de onda cuadrada y cronoamperometría.

Para los experimento de electrodo rotatorio se usa un roto PINE entre un intervalo de 400 a 800 revoluciones por minuto, por medio del método de electrodo de disco rotatorio de menisco colgante.

No se realiza un diagnóstico de limpieza de la disolución ya que los electrodos están recubiertos por la película de PANI, luego se confía en que como la celda ha tenido idéntico proceso de lavado que la celda de síntesis, la calidad de la limpieza en ambas celdas sea semejante. Sin embargo, hay que tener en cuenta que las impurezas no van a afectar de la misma manera a la celda de ensayos con oxígeno que a la celda de síntesis, ya que el electrodo en el primer caso se encuentra recubierto por una película de PANI que hace que no se puedan adsorber especies en la superficie del platino.

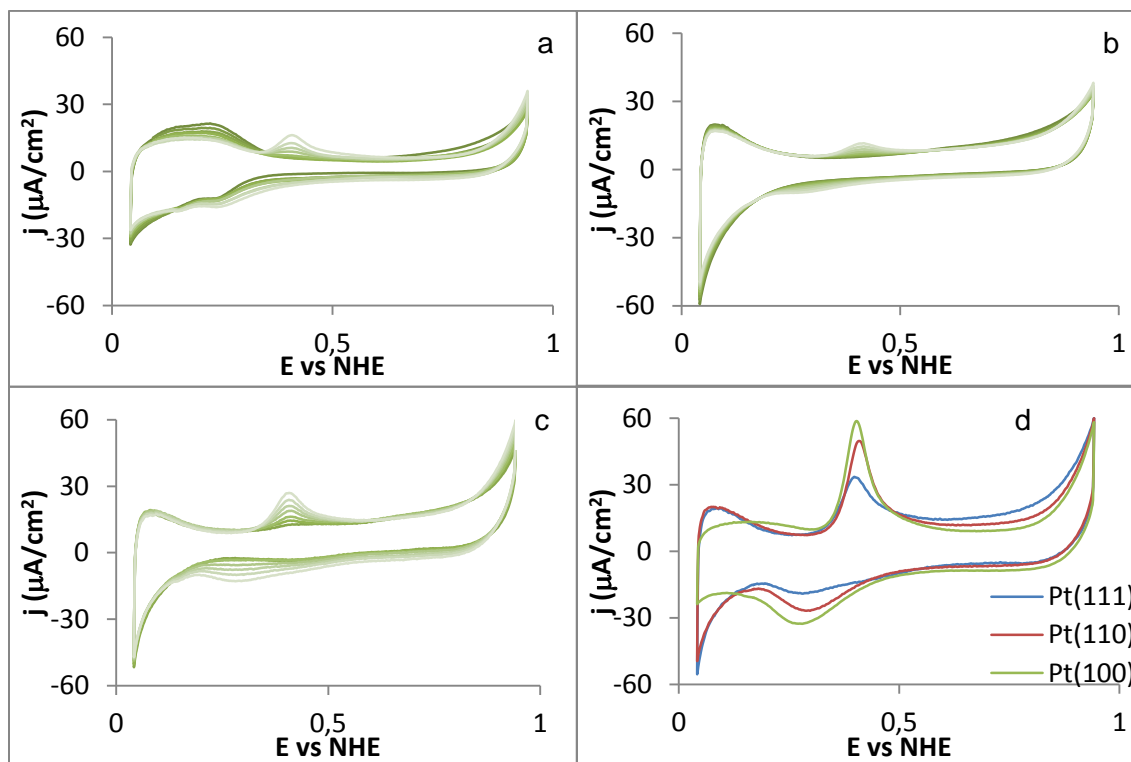
3. Síntesis y caracterización de las películas de polianilina

3.1 Síntesis por voltamperometría cíclica; primeras etapas de polimerización y crecimiento de la película

La Gráfica 3-1 muestra los voltamperogramas cíclicos durante las primeras etapas de la síntesis de la PANI (ciclo 4 a 10), además de una comparación de los resultados obtenidos después de 20 ciclos. El potencial inferior de barrido se fijó en 0,0115 V y el potencial superior de barrido se fijó en 0,9115 V. Esta ventana de potencial se escogió ya que a potenciales menores del fijado se presenta la formación de hidrógeno sobre la superficie del electrodo, lo cual desprendería la película de PANI e impediría la adsorción de anilina y el potencial superior de 0,9115 V se escogió ya que a este valor se observa la oxidación del monómero sin que haya una sobre oxidación significativa de la PANI.

Es claro como las señales del hidrógeno y (bi)sulfato (Figura 2-1) se van perdiendo de ciclo en ciclo por la adsorción de la anilina y la formación de la PANI. Mediante estudios de VC a bajas concentraciones de anilina se ha observado que esta hace desaparecer las señales características de los electrodos cristalinos de platino que se observan en ácido sulfúrico o perclórico [28]. Es interesante que las señales de hidrógeno adsorbido persisten durante más ciclos en el Pt(100) que sobre los otros dos electrodos, posiblemente porque la formación de la mono capa sobre Pt(110) y Pt(111) es más homogénea y la superficie se recubre totalmente, lo que no daría lugar a la adsorción del hidrógeno. Este mismo comportamiento se observó para el caso de la síntesis de polipirrol sobre estos mismos electrodos, caso en el que se demostró que la distribución sobre la superficie del electrodo por parte del polímero no es homogénea y crece por “parches” en la superficie de Pt(100) [29].

Gráfica 3-1 Síntesis por VC de películas de PANI sobre a) Pt(100) b) Pt(110) y c) Pt(111). Se muestran del ciclo 4 a 10. d) superposición del ciclo 20. Velocidad de barrido 50mV/s electrolito H₂SO₄ 0,1 M + Anilina 0,1M

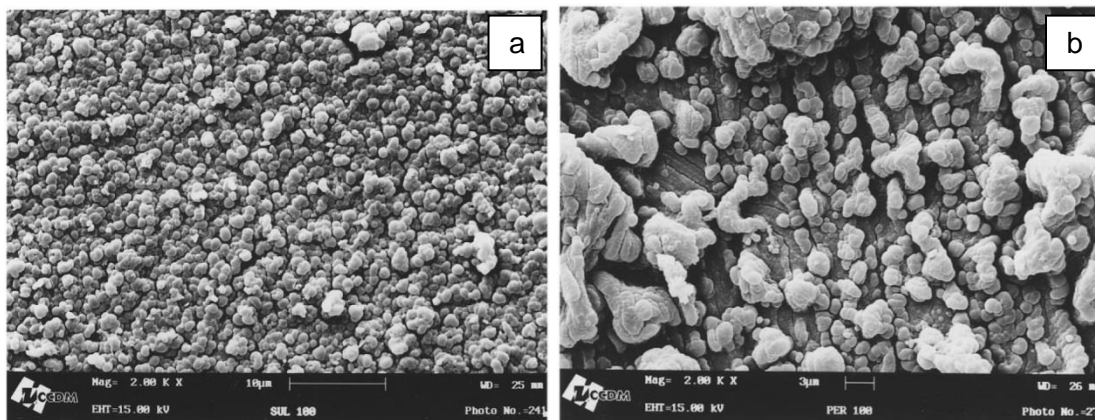


El crecimiento del polímero en cada electrodo es diferente durante los primeros ciclos, como se observa en la gráfica 3-1. Sobre el Pt(111) se logra observar una señal a 0,4 V en los primeros barridos que presenta una alta reversibilidad. Esta señal se atribuye a la formación de una mono capa bien ordenada de oligómeros sobre la superficie del Pt(111). Este fenómeno también ha sido observado en ácido perclórico [28], lo cual hace suponer que la formación de esta película de alta reversibilidad solo es dependiente del sistema anilina-Pt(111) y el electrolito soporte no juega un papel determinante en la estructura de la película.

Comparando estos resultados con los reportados en ácido perclórico [28], no se ve mayor diferencia en las características de crecimiento del polímero en cada electrodo cristalino, lo que hace suponer que el factor más importante que afecta el crecimiento de las películas de PANI en los primeros estados de la electrosíntesis es el estado energético de la superficie de los electrodos; y que por VC no se observa mayor influencia de la naturaleza del electrolito utilizado para la síntesis. No obstante, se ha

podido establecer por medio de microscopía de barrido electrónico (SEM) [39], como se muestra en la imagen 3-1, que existen diferencias morfológicas entre los polímeros crecidos en ácido sulfúrico y ácido perclórico. Este hecho lleva a pensar que las diferencias morfológicas no afectan de manera importante las características del polímero que se pueden evaluar por VC a las condiciones de trabajo.

Imagen 3-1 Micrografías SEM de películas de PANI crecidas sobre Pt a 100 mV/s en a) 0,5 M H₂SO₄ b) 0,5 M HClO₄ [39]



Como se puede ver, la morfología de la película es más compacta en el ácido sulfúrico, ya que se obtienen películas con microgránulos de forma esférica distribuidos homogéneamente sobre la superficie del electrodo, mientras que en ácido perclórico el polímero crece de manera más desordenada, formando gránulos de distintos tamaños y en general obteniendo una morfología más caótica. Esto debería afectar la inserción y salida de contra iones durante la oxidación o la reducción de la película, ya que al ser más o menos compacta se debe hacer un trabajo diferente para abrir el polímero antes de la inserción del contra ion a la película, y por ende el potencial redox y potenciales de pico de la película deberían ser diferentes dependiendo el electrolito en el cual se trabaje.

El pico anódico a 0,40 V empieza a crecer en los tres electrodos después del séptimo barrido, lo que muestra que la polimerización de la anilina y el crecimiento de la película no ocurren de forma instantánea sino que primero se forman unas unidades de anilina oxidada sobre la superficie y estos forman los primeros oligómeros que se disponen preferencialmente en una estructura bidimensional [28]. Sobre esta película posiblemente se da un posterior crecimiento tridimensional.

Acompañado del crecimiento del pico a 0,4 V, se da el desplazamiento de la señal a 0,9 V a potenciales más bajos, lo cual está relacionado con desplazamiento del potencial de oxidación de la anilina debido a que la PANI es electrocatalítica para la oxidación de la anilina y el aumento de las corrientes ciclo tras ciclo manifiesta el crecimiento de la película de PANI.

La figura 3-1d muestra que la velocidad de crecimiento de la película de PANI aumenta en el orden Pt(111)<Pt(110)<Pt(100). Este hecho puede estar relacionado con la mayor adhesión y compactación de las películas de PANI sobre Pt(111) y Pt(110) que sobre Pt(100). Al ser más compactas las películas su resistencia en la dirección normal al electrodo va a ser mayor, lo cual aumenta el sobre potencial necesario para llevar a cabo la oxidación de la anilina como se observa en la gráfica 3-1d.

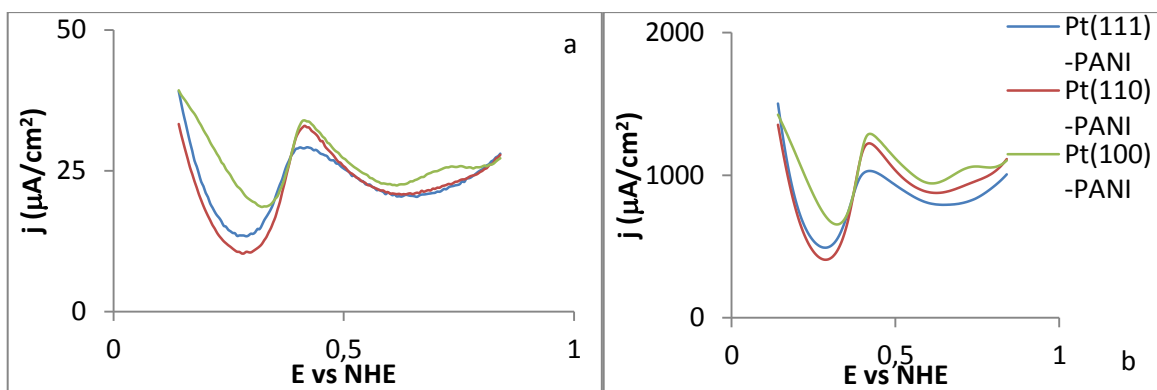
Las ecuaciones 3.1 y 3.2 muestran la reacción de oxidación y reducción de la película. *Es muy importante recordar que para que ocurra la oxidación o reducción del polímero conductor debe ocurrir una compensación de carga al interior de la película, por medio de la inserción del contra ion respectivo, dependiendo si se está formando una carga positiva o una carga negativa en la cadena polimérica. En otras palabras, si esta compensación de carga no puede darse el polímero conductor no puede oxidarse o reducirse.* El tamaño del ion y las interacciones que presenta con la cadena, aparte de la las electrostáticas, van a determinar si es posible la entrada o no del ion a la película, ya que cierto trabajo debe hacerse para la apertura o contracción de la película polimérica.



La voltamperometría AC permite analizar la reversibilidad de los proceso redox y dependiendo de la frecuencia disminuir el efecto de las corrientes capacitivas en las corrientes totales. La Gráfica 3-2 muestra claramente que sobre Pt(100) se observa un pico alrededor de 0,72 V correspondiente a grupos funcionales tipo quinona que se producen por la sobre oxidación del polímero; y que las corrientes AC son más altas a bajos potenciales (entre 0,2 V y 0,3 V) lo que está relacionado con mayores corrientes debidas a hidrógeno adsorbido. De este modo los resultados son consistentes con las voltamperometrías cíclicas.

La voltamperometría AC también muestra un crecimiento en las corrientes capacitivas de la película de PANI cuando pasa de estar reducida a estar oxidada, hecho que supone una inserción de sulfatos a la matriz polimérica para compensar la carga. Este fenómeno hace que la película se abra haciéndose más voluminosa y por ende con mayor área, lo que sugiere que la transición entre las estructuras LE – EM está acompañada de inserción de aniones. El observar una mayor altura de pico alrededor de 0,4 V para el caso del electrodo Pt(111)-PANI es indicativo de una mayor reversibilidad de la transición redox entre LE y la EM.

Gráfica 3-2 Voltamperometría AC de la película de PANI sobre Pt mono cristalino, en disolución acuosa de H_2SO_4 0,5 M y atmósfera de N_2 . a) 5 Hz b) 250 Hz



Las corrientes capacitivas en la forma de EM son muy parecidas entre las tres películas, lo cual es de esperarse ya que cuando se da la inserción del ion sulfato para compensar la carga la película se desordena.

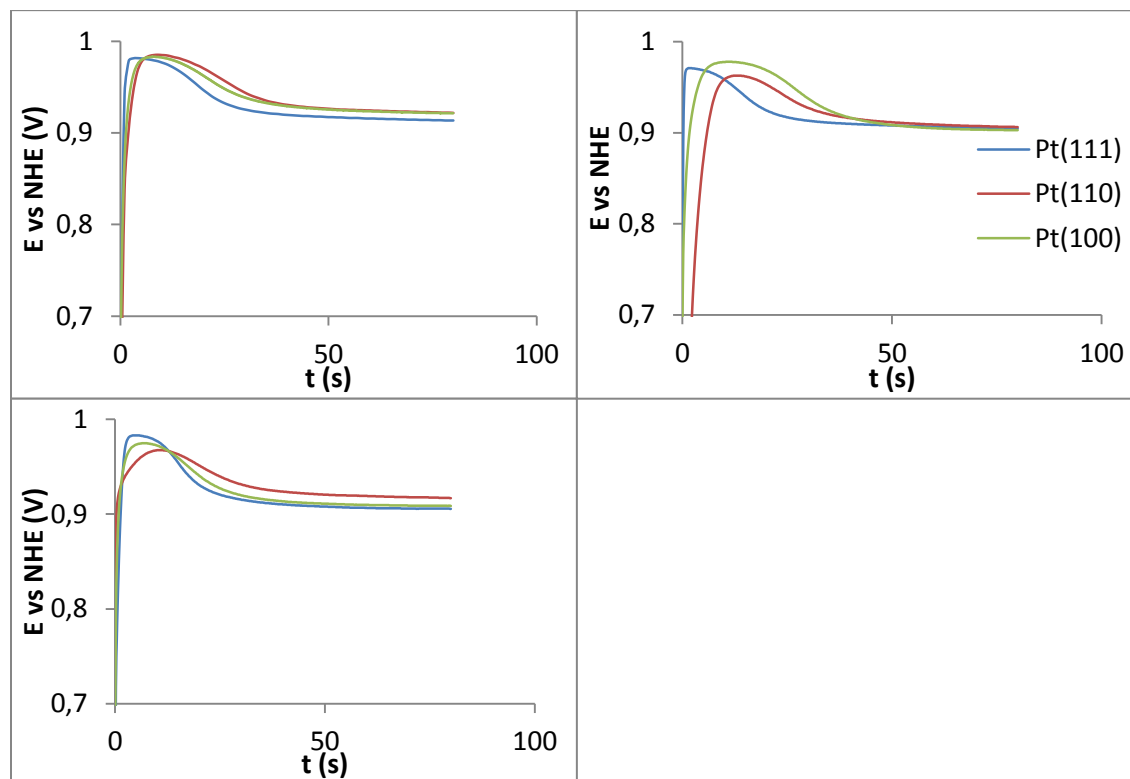
3.2 Síntesis cronopotenciométrica y caracterización de las películas de PANI

Para poder comparar la actividad catalítica de las películas hacia la RRO se realizó la síntesis de PANI a corriente constante. En este punto se trabajó bajo la suposición que al dejar pasar una carga de corriente definida por el electrodo, crece sobre este una cantidad de polímero proporcional a la carga (ley de Faraday). Para el caso del crecimiento de películas de polímeros conductores esta suposición no es completamente válida ya que no tiene en cuenta los fenómenos de adhesión del polímero a la superficie, que dependen marcadamente de la energía superficial del electrodo y del mecanismo de nucleación por el cual crece la película (que depende a su vez del potencial aplicado).

En este punto, se tomó como referencia los voltamperogramas de la figura 3-1 para determinar la densidad de corriente de trabajo, estableciendo que a $40 \mu\text{A cm}^{-2}$ durante 80 segundos es suficiente para la oxidación del monómero sin que se llegue a la sobre oxidación de la película de PANI, obteniéndose al final películas de aproximadamente 3 nm de espesor [31].

La gráfica 3-3 muestra la síntesis galvanostática sobre los electrodos cristalinos de platino para tres réplicas diferentes. Como es de esperarse, los experimentos de nucleación presentan una reproducibilidad moderada, aunque esta es mucho mayor que la que se obtiene sobre electrodos policristalinos. Un hecho que si es muy reproducible es que el potencial llega a un valor estacionario de 0,92 V primero sobre el Pt(111) que sobre los otros dos electrodos, lo que se debe, posiblemente, a una mejor adhesión de la PANI al Pt (111).

Gráfica 3-3 Síntesis galvanostática de PANI. Corriente $40 \mu\text{A cm}^{-2}$ durante 80 segundos, se muestran tres réplicas.



El Pt(110) y el Pt(100) se comportan de una forma muy parecida subiendo a un potencial máximo entre 0,96 V y 0,97 V en los primeros tres segundos. Después de aproximadamente 10 segundos el potencial empieza a disminuir hasta lograr un valor final en promedio de 0,91 V. Esto muestra que el fenómeno de oxidación de los monómeros y la formación de la mono capa sobre los electrodos se da en los primeros 10 segundos; después de este tiempo la anilina no se oxida más sobre la superficie del platino sino sobre la mono capa de PANI formada sobre la superficie, haciendo que el potencial disminuya debido a que la PANI es un electrocatalizador de la oxidación de la anilina, igual que como se veía en la síntesis por voltamperometría cíclica.

La diferencia entre los distintos experimentos se debe a que el mecanismo de crecimiento del polímero es por nucleación, proceso que es muy sensible a pequeñas variaciones de las condiciones iniciales. No obstante, el potencial siempre llega a un valor estable primero para el caso del Pt(111), mostrando que el recubrimiento total del electrodo de PANI es más rápido en este que en los otros dos electrodos. Otra interpretación posible surge de la formación de la capa de alta reversibilidad redox visualizada por VC; en este caso la formación de esa película con características bastante superiores hace que el crecimiento de la PANI posterior a la formación de esta capa sea más fácil y no tenga que estar más tiempo sometida a un alto potencial para que se promueva el crecimiento.

3.2.1 Caracterización de las películas de PANI sintetizadas de forma galvanostática

El voltamperograma azul de la gráfica 3-4a se obtuvo con la película de PANI recién sintetizada. Es claro que la película sintetizada de esta forma no muestra unas propiedades parecidas a las que se muestran cuando se sintetizan por VC, y por lo contrario tiende a presentar un comportamiento poco reversible. Si se analiza con detenimiento las condiciones en las que se da el crecimiento del polímero a corriente constante y sus diferencias con las condiciones en las que crece el polímero por VC, se pueden encontrar varias diferencias que serán analizadas a continuación.

En primera medida, las películas crecidas de forma galvanostática están sometidas siempre a un alto potencial para hacer que la corriente que fluya por el sistema se mantenga constante. Si bien este potencial cae cuando se forma el recubrimiento de PANI sobre el electrodo, igual el sistema se sigue manteniendo a un potencial alto, lo que

hace que la película crezca de forma rápida y no se dé tiempo para un empaquetamiento más organizado de las cadenas de polímero con respecto a la síntesis por VC, donde la película se está oxidando y reduciendo permanentemente y crece en forma de capas. Esto hace que la estructura final del polímero esté altamente desconectada, desorganizada y en consecuencia no presente una buena conducción; razón por la cual solo una fracción muy pequeña de toda la PANI sobre el electrodo es la que se puede detectar por VC

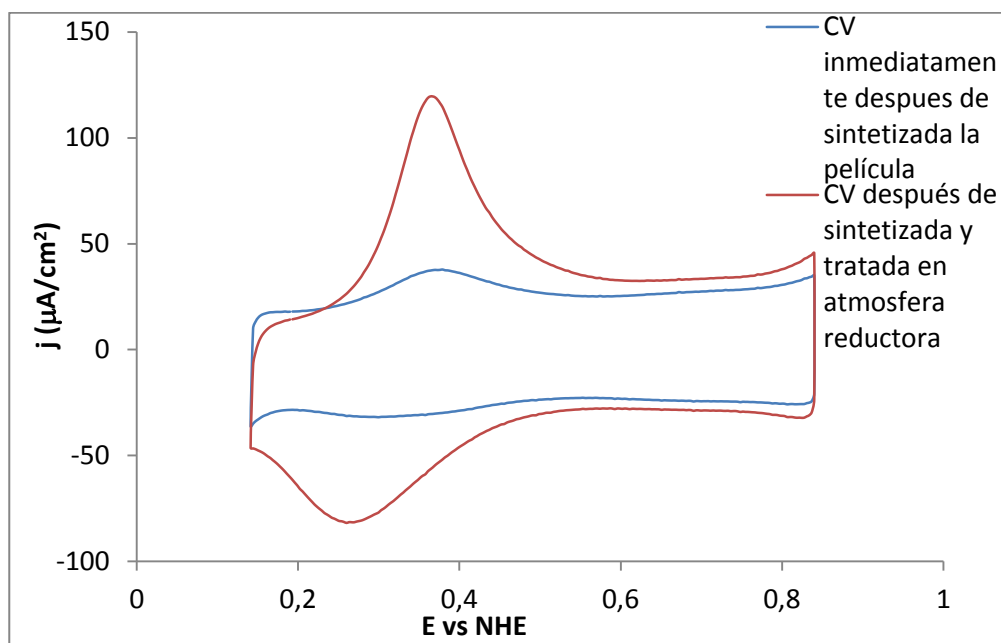
Debido a esta gran desconexión de las cadenas el material se comporta más como un aislante que como un conductor y una reducción electroquímica es poco eficiente para “activar” todas las cadenas. En cambio cuando se sintetiza por VC la película no está siempre a un potencial oxidante y el crecimiento no se lleva a cabo de forma obligada. Por lo contrario, se llega al potencial oxidante en el cual dura una fracción de tiempo determinada por la velocidad de barrido, después de lo cual los oligómeros formados son reducidos y durante un tiempo importante están lejos del potencial de oxidación de la anilina, que es el potencial al cual se da la formación de la PANI. En este tiempo los oligómeros se pueden reubicar mejor en la superficie del electrodo y crecer de una forma más “controlada”¹⁰, permitiendo la formación de estructuras más ordenadas; prueba de ello es la alta reversibilidad de los oligómeros de la PANI sobre el Pt(111) en los primeros estados de crecimiento.

Para obtener un polímero con características parecidas a las obtenidas por VC, se sometió el polímero después de la síntesis galvanostática a una atmósfera reductora de N₂-H₂ en proporciones 3:1 por 20 minutos. Después de este tratamiento la película se deja a un potencial de -0,0885 V para que lo que no se redujo en la atmosfera de hidrógeno se termine de reducir de forma electroquímica. El voltamperograma obtenido para la película después de este tratamiento se muestra en la gráfica 3-4 en línea roja. El aumento de las señales debidas a la PANI demuestra que efectivamente después de la síntesis galvanostática no todo el material está conectado eléctricamente y que el

¹⁰ En este contexto la palabra controlada hace referencia a que por síntesis galvanostática la PANI siempre esta sometida a un potencial oxidante que la hace crecer de forma rápida, mientras que por VC el crecimiento es más lento, dando lugar a otros procesos que son mencionados en el cuerpo del escrito.

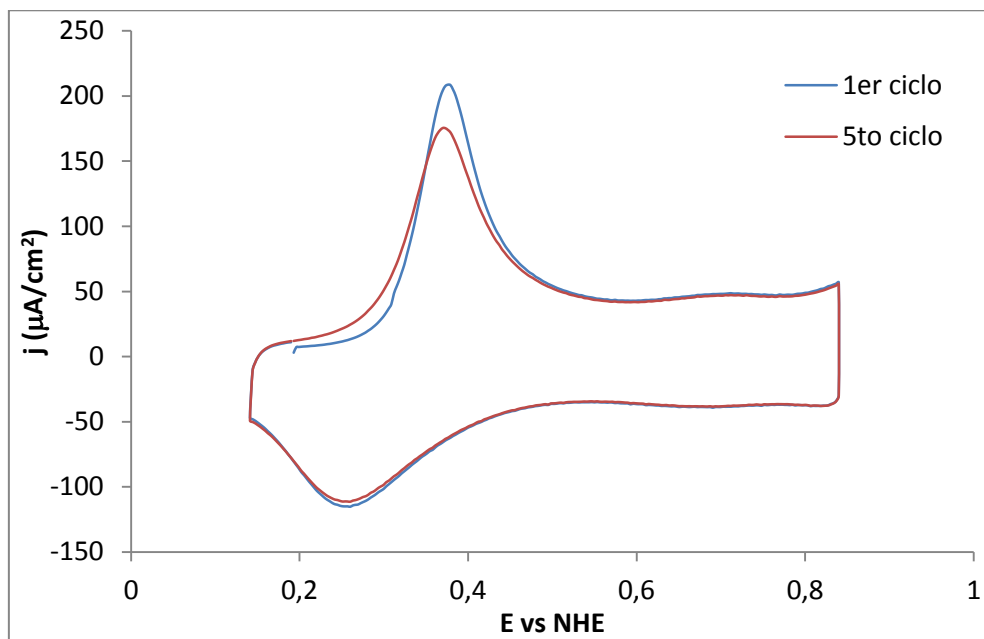
tratamiento químico y electroquímico de reducción es efectivo para reorganizar el polímero y hacerlo, de este modo, más reversible desde el punto de vista electroquímico. Es importante destacar que los tratamientos de reducción no modifican sustancialmente las corrientes capacitivas como lo hace con las corrientes farádicas.

Gráfica 3-4 Voltamperometría cíclica de la película de PANI sobre Pt(111), velocidad de barrido 50 mVs^{-1} , en disolución acuosa de H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ y atmósfera de N_2 .



La gráfica 3-5 muestra el primer y el quinto ciclo de una VC hecha a la PANI. Acá se muestra que el primer ciclo siempre es diferente a los subsecuentes ciclos debido a que en el primer ciclo el polímero está más compacto por la mayor interacción entre las cadenas en estado reducido y al tiempo prolongado en que el polímero estuvo en condiciones reductoras. Cuando se realiza el primer ciclo el polímero tiene que expandirse para permitir la inserción del ion sulfato y/o la salida de protones durante su oxidación, lo que explica porque el pico de oxidación está ligeramente corrido a potenciales más positivos en el primer ciclo en comparación a los siguientes ciclos. Por otro lado, si bien el área del pico de oxidación es muy similar para el primer y quinto ciclo, se observa que el primer ciclo el pico es más agudo y corrido a potenciales positivos lo que está relacionado con una mayor energía necesaria para la oxidación. Esta a su vez puede estar relacionada con una mayor energía de reorganización del polímero, necesaria para que ocurra el intercambio de iones que acompaña el proceso de oxidación.

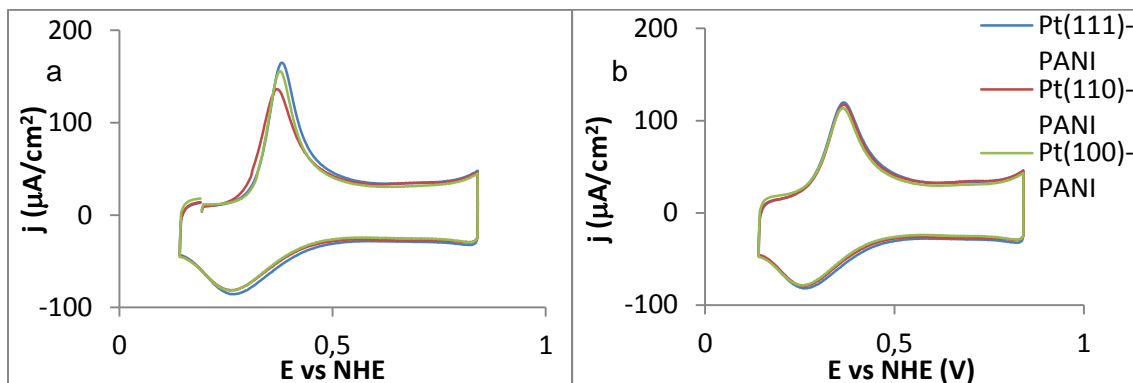
Gráfica 3-5 Voltamperometría cíclica de la película de PANI sobre Pt(111) sintetizada galvanostáticamente. Velocidad de barrido 50 mVs^{-1} , en disolución acuosa de H_2SO_4 0,5 M y atmosfera de N_2 .



La gráfica 3-6 muestra la comparación del primer ciclo y del quinto ciclo de la CV para las películas sintetizadas en los tres diferentes electrodos. Se puede observar que no existen diferencias en las corrientes capacitivas en los tres sistemas sin importar el número de barridos, lo cual indica que la cantidad de polímero en los tres electrodos es muy parecida. La diferencia más notoria se observa en el pico de oxidación durante el primer ciclo, mientras que al quinto barrido la respuesta del polímero es prácticamente la misma sin importar la cara cristalográfica en la que fue sintetizada la PANI. El primer barrido está mostrando que la superficie tiene una influencia sobre el polímero, razón por la cual la forma, intensidad y potencial de pico son diferentes.

En el sistema Pt(111)-PANI, el pico es agudo además de tener el mayor potencial y corriente de pico, en comparación con los otros dos electrodos. Esto nos dice que el trabajo para abrir el polímero es mayor en Pt(111) y menor en Pt(110).

Gráfica 3-6 Voltamperometría cíclica de la PANI sobre Pt(100), Pt(110) y Pt(111). Velocidad de barrido 50 mV s^{-1} , en una disolución acuosa de H_2SO_4 0,5 M y atmosfera de N_2 . a) Primer ciclo b) quinto ciclo.



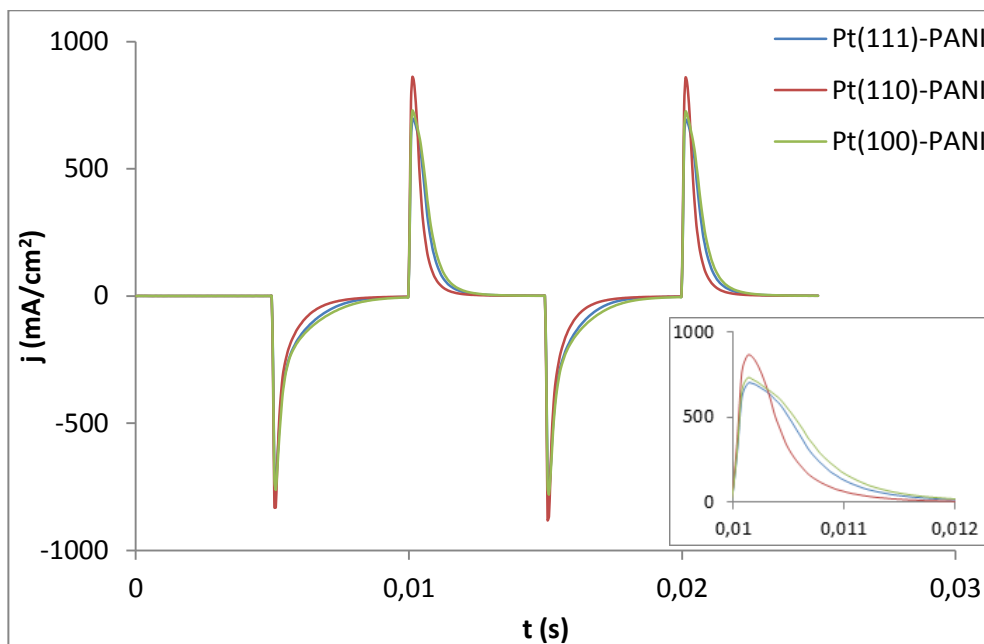
Para indagar más con respecto a la cinética de intercambio de iones (o lo que es lo mismo la oxidación y reducción del polímero) se realizaron estudios cronoamperométricos que se muestra en la gráfica 3-7. Se hicieron pulsos de potencial entre potenciales donde se asegure que el polímero está completamente oxidado y potenciales donde esté completamente reducido. Al hacer pulsos de potencial consecutivos se observa que no hay cambios en la cinética de intercambio iónico para una misma película de PANI. Por el contrario, se observan diferencias entre las películas de PANI sintetizadas sobre los distintos electrodos cristalinos de Pt. El Pt(110)-PANI presenta la mayor densidad de corriente de pico, el Pt(100)-PANI y el Pt(111)-PANI presentan una corriente de pico parecida. Las curvas de reducción tienen una caída monótona, mientras que las curvas de oxidación presentan picos y hombros, lo que indica que el proceso de oxidación de la película sigue un mecanismo de nucleación. Se observa que la PANI sobre Pt(110) intercambia iones a mayor velocidad que sobre los otros dos electrodos durante la oxidación y la reducción. Se necesita tener más información de la morfología de las películas para poder racionalizar este hecho.

Para evaluar la velocidad a la que se intercambian iones en cada uno de las películas de PANI al ser sometidas a un pulso de potencial, se pueden tomar las curvas de reducción y ajustarlas a un modelo empírico que describa de la mejor manera la caída de corriente en función del tiempo. Para el caso actual, el modelo que más se ajustó a la caída de corriente esta descrito por la ecuación 3.3.

$$j = (at + b)^{-4} \quad (3.3)$$

En la cual j es la densidad de corriente medida durante el pulso de potencial, a y b son constantes del modelo y t el tiempo. La constante a se puede asociar a una constante cinética que depende de la facilidad con la que se intercambian los iones entre la película de PANI y la disolución. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3-1.

Gráfica 3-7 Cronoamperometría de las películas de PANI en los diferentes electrodos. Disolución acuosa de H_2SO_4 0,5 M y atmosfera de N_2 .



En la tabla se ve que el proceso de intercambio de iones bajo un proceso redox en las tres películas es diferente. De acuerdo con esta constante se puede establecer una secuencia que sigue el orden $\text{Pt}(110)\text{-PANI} > \text{Pt}(111)\text{-PANI} > \text{Pt}(100)\text{-PANI}$. En esta secuencia el $\text{Pt}(110)\text{-PANI}$ es el sistema que intercambia de forma más rápida iones con la disolución. Esto confirma de forma cuantitativa e inequívoca que existen diferencias entre las películas sintetizadas en cada uno de los electrodos.

Tabla 3-1 Constantes cinéticas de transferencia de iones para la reducción de la película de PANI

Electrodo	Valor de la constante a ($\text{mA}^5 \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
Pt(100)-PANI	91,207
Pt(110)-PANI	123,45
Pt(111)-PANI	111,61

El anterior resultado es importante ya que esta propiedad debe estar relacionada con la actividad electro catalítica de las películas hacia la reducción de oxígeno cuando la PANI actúe como intermediario redox, es decir cuando el potencial del electrodo sea inferior al potencial estándar de oxidación de la PANI.

En general, la estructura del polímero se ve influenciada por la superficie, ya que los procesos evaluados no se dan de la misma manera en la tres películas; lo que demuestra que el ordenamiento de las cadenas, la longitud de estas y la forma en la que se deposita sobre la superficie del electrodo debe estar influenciado por las características de este, haciendo que las propiedades del sistema Pt-PANI sea dependiente del estado energético inicial de la superficie.

4. Evaluación de la reducción de oxígeno sobre los electrodos de Pt modificados con PANI

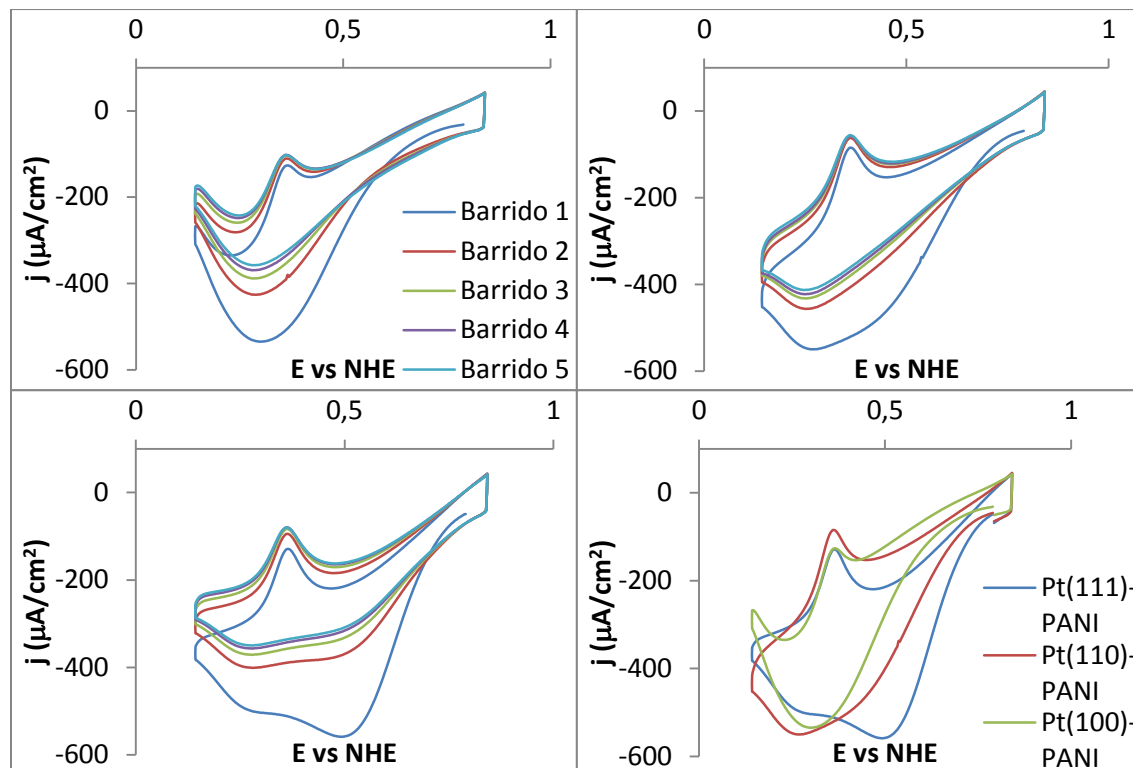
La reacción de reducción de oxígeno se realizó sobre las películas sintetizadas mediante el método galvanostático ya que este procedimiento asegura tener una cantidad similar de polímero sobre los tres electrodos de Pt (gráfica 3-6b) y por tanto permite hacer una comparación entre ellos. La grafica 4-1 muestra los primeros cinco ciclos de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para la reacción de reducción de oxígeno sobre los diferentes electrodos y la comparación del primer ciclo en cada uno de los electrodos. Se observa que el primer ciclo siempre difiere de los demás sin importar el electrodo. Este comportamiento es típico del oxígeno ya que al principio se ha dado un tiempo de equilibrio durante el cual este puede adsorberse sobre la superficie de la PANI, haciendo que la cantidad de especie en la superficie sea máxima. Posterior al primer ciclo se forma una capa de difusión que va creciendo a medida que se avanza en los barridos, razón por la cual ciclo tras ciclo las corrientes de reducción van disminuyendo, aunque la mayor diferencia es entre el primer ciclo y el segundo (debido a la adsorción de oxígeno).

El primer ciclo muestra diferencias marcadas en los tres electrodos. El Pt(100)-PANI muestra muy poca actividad entre los 0,8 V y 0,5 V; por debajo de este potencial las corrientes de reducción crecen en la zona en donde se da la reducción del polímero, logrando un máximo de corriente alrededor de los 0,3 V luego de lo cual disminuyen las corrientes catódicas. Un comportamiento similar se obtiene para el Pt(110)-PANI; pero en este caso la región entre 0,8V y 0,5 V es más activa, entregando mayores corrientes. El pico de corriente máxima se desplaza ligeramente a menores potenciales con respecto al Pt(100)-PANI, logrando el máximo de corriente de reducción a 0,27 V.

En el primer ciclo de la RRO sobre Pt(110) se observa una especie de hombro a 0,46 V, hecho que no se presenta en el caso del Pt(100)-PANI, lo que empieza a mostrar

diferencias del comportamiento de la película con respecto a la reducción de oxígeno, y así a su actividad como electrocatalizador.

Gráfica 4-1 Voltamperometría cíclica de la PANI sobre a) Pt(100), b)Pt(110) c) Pt(111) d) todos juntos para el primer ciclo. Velocidad de barrido 50 mVs^{-1} , en una disolución acuosa de H_2SO_4 0,5 M y atmósfera de O_2 .



Una discusión especial merece el Pt(111)-PANI ya que se presentan marcadas diferencias con respecto a los otros electrodos. Entre los 0,8 V y los 0,4 V se ve un pico claro de reducción y las corrientes en este rango de potencial son superiores a las de los otros dos electrodos. Este pico no se nota en ninguno de los otros dos electrodos por lo que sugiere que el Pt(111)-PANI debe tener una estructura diferente a la mostrada en los otros electrodos y que esta es favorable para la reducción de oxígeno a bajos sobrepotenciales. Entre los 0,4 V y 0,15 V se observa la presencia de otro pico de reducción de menor corriente en la zona de reducción del polímero como en los anteriores dos casos; sin embargo, la corriente de pico es la menor en comparación a los otros dos electrodos. Lo anterior demuestra que la actividad del polímero depende de la zona de potencial donde se analice, o en otras palabras de su estado de oxidación, y que

la superficie de platino le confiere diferencias a la PANI con respecto a la cinética de reducción de oxígeno.

Para entender mejor la diferencia de actividad de las zonas establecidas por VC se analizó la reacción de reducción de oxígeno mediante dos técnicas adicionales: voltamperometría de onda cuadrada (VOC) y cronoamperometría. Los resultados de la voltamperometría de onda cuadrada se muestran en la gráfica 4-2. La gráfica “a” muestra la VOC en presencia de oxígeno y la “b”, la del polímero en atmósfera de nitrógeno. La VOC permite reducir el efecto de las corrientes capacitivas e intensificar las corrientes de los procesos reversibles con respecto a los irreversibles (de una manera similar a como ocurre con la voltamperometría AC). De este modo la altura de pico está más relacionada con la reversibilidad de la reacción electroquímica que con la velocidad a la que ocurre ella.

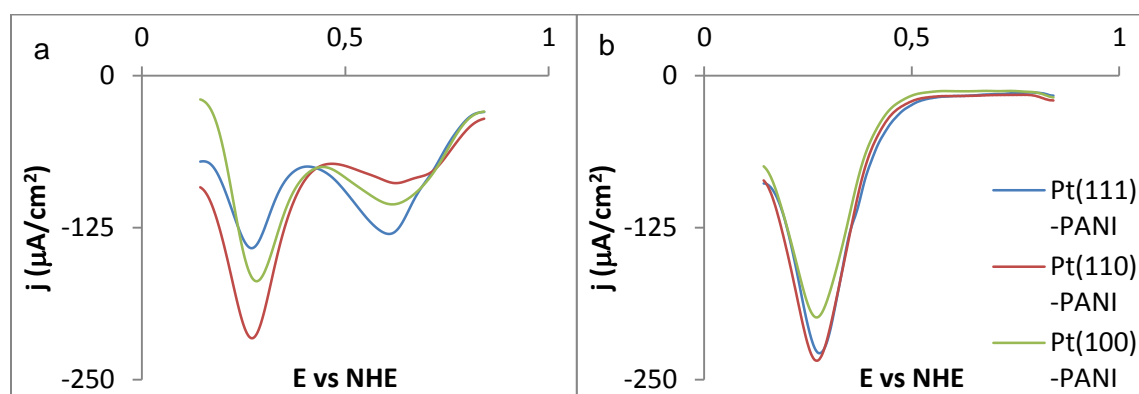
La gráfica 4-2b muestra que el proceso redox de las películas de PANI sobre Pt(110) y Pt(111) es más reversible que sobre Pt(100). Por otro lado, en presencia de oxígeno se observan grandes cambios en la reversibilidad de la reacción redox de la PANI, asociada a la transición de LE a EM, esto muestra que la reacción redox de la PANI sobre Pt (110) es más reversible que sobre los otros dos electrodos. Este hecho sugiere que la reducción de oxígeno en el rango de potencial donde la PANI puede ser oxidada y reducida ocurre mediante un mecanismo donde la PANI actúa como intermediario redox, en el que la PANI se reduce de EM a LE, y el oxígeno oxida de nuevo a la LE para entrar en un “círculo redox¹¹” a este potencial; y que la película de PANI con las mejores propiedades electrocatalíticas en esta zona de potencial es la Pt(110)-PANI.

El pico observado en la gráfica 4-2a a potenciales mayores a 0,4 V se debe a la reducción de oxígeno sobre los electrodos de Pt-PANI donde la PANI se encuentra únicamente en estado de EM. Ya que las VOC corresponden al primer barrido, las diferencias entre los picos se deben posiblemente a diferencias en la adsorción de oxígeno sobre la PANI; de forma similar a lo observado por CV (gráfica 4-1) y a diferencias en la constante de transferencia de carga a estos potenciales. Por esta razón

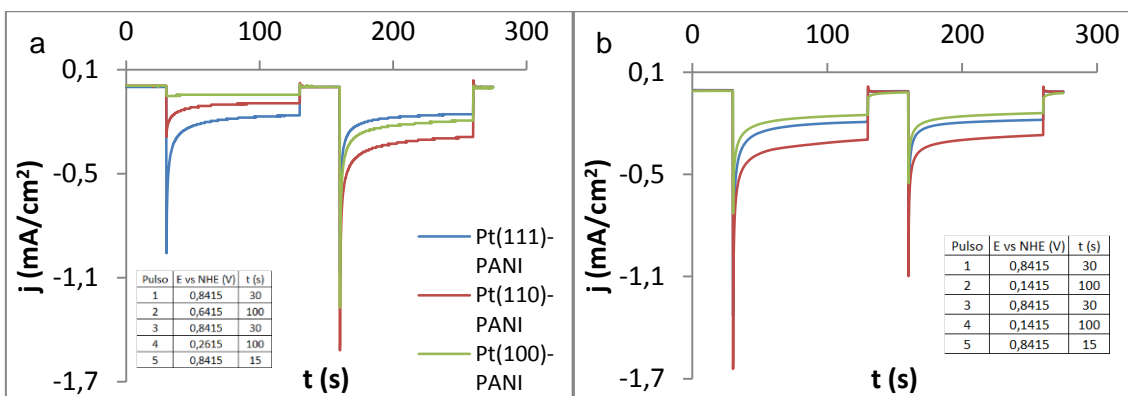
¹¹ La expresión “círculo redox” quiere expresar que la PANI entra en un proceso cíclico en el cual se reduce y oxida en pasos consecutivos consecuencia del potencial al cual está siendo sometida y a la presencia de oxígeno en el medio.

el Pt(111)-PANI da una mayor altura de pico a estos potenciales (debido principalmente a una mayor adsorción de oxígeno). El hecho que en esta región no haya un comportamiento redox de la película es importante ya que los resultados sugieren que las diferencias en la actividad catalítica son inherentes a la estructura del sistema y a las propiedades finales de la PANI en su forma emeraldina, que claramente son diferentes en los tres casos. Debido a la cantidad de variables que afectan las corrientes a estos potenciales no se puede hacer un análisis más profundo.

Gráfica 4-2 Voltamperometría de onda cuadrada de la PANI sobre Pt(100), Pt(110) y Pt(111). a) con O₂. b) sin O₂. Frecuencia 8 Hz, amplitud 25 mV, paso 5 mV. Disolución acuosa de H₂SO₄ 0,5 M.



Gráfica 4-3 Cronoamperometría de películas de PANI sobre Pt(100), Pt(110) y Pt(111) en presencia de oxígeno. A) diferentes pulsos de potencial. b) pulsos de potencial iguales.



Por otro lado los experimentos por cronoamperometría se observan en la gráfica 4-3. Ya que existen dos zonas de potencial en las que el Pt($h k l$)-PANI muestra una actividad electrocatalítica muy distinta se realizaron pulsos de potencial en las dos regiones discutidas anteriormente (Gráfica 4-3 a). Los pulsos de potencial que se realizaron fueron

desde un potencial en el que no hay reacción importante con el oxígeno hasta el máximo de cada pico determinado por la VOC. En el salto de potencial de 0,84 V a 0,64 V la mayor corriente de reducción se observó en el electrodo Pt(111)-PANI como se esperaba, seguida del Pt(110)-PANI y finalmente el Pt(100)-PANI que sorprendentemente no tiene casi actividad hacia la reducción de oxígeno a estos potenciales, lo que confirma que en esta zona de potencial el electrodo más activo es el Pt(111)-PANI y hay una reducción importante de oxígeno en esta zona en donde el polímero no se está reduciendo. Este resultado muestra que hay diferencias en la actividad electrocatalítica entre las películas de PANI y que, a estos potenciales, la diferencia en esta actividad se deba posiblemente a cambios en la organización del polímero que conllevan a que haya diferencias en el número de sitio activos y en la constante de transferencia de carga entre el oxígeno y la PANI.

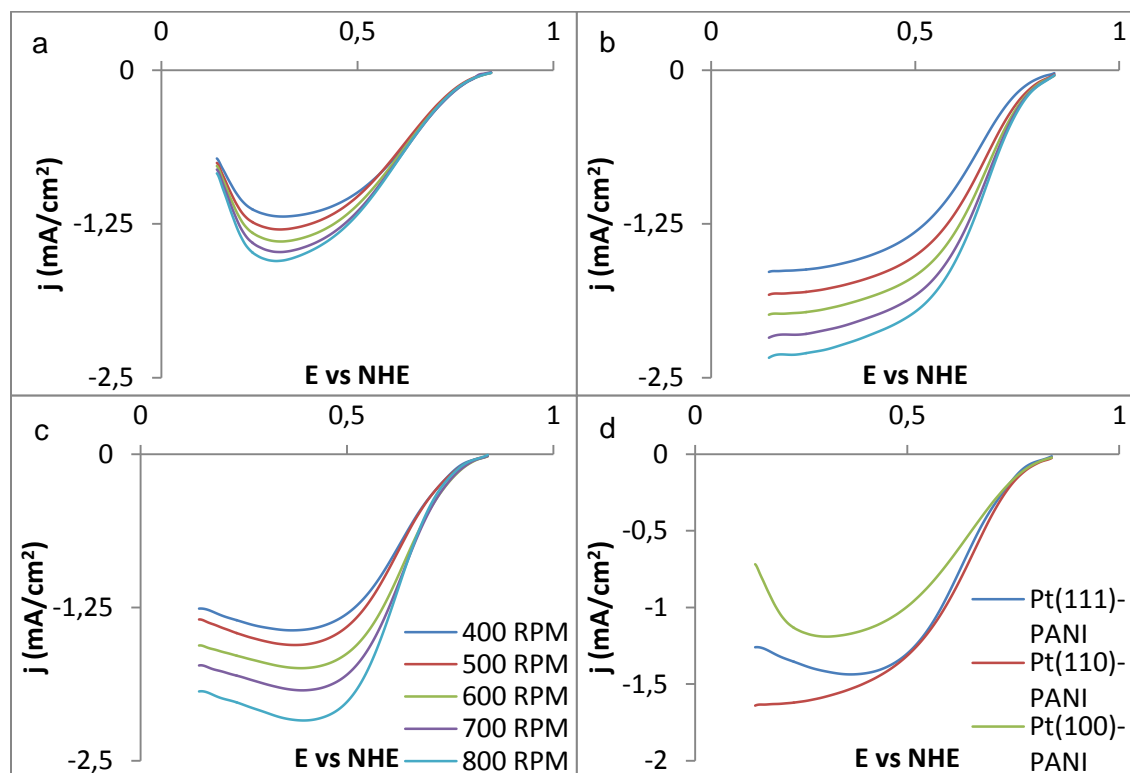
En el pulso de 0,84 V a 0,14 V la mayor corriente de reducción la presenta el Pt(110)-PANI, como se esperaba a partir de los experimentos de VOC, seguido por el Pt(100)-PANI y finalmente el Pt(111)-PANI. Es importante anotar que el orden de reactividad del sistema a 0,26 V es el mismo que se presenta sobre electrodos monocristalinos de Pt en ácido sulfúrico [17], lo que puede estar relacionado con una sinergia, a estos potenciales, entre el platino y la PANI hacia la reacción de reducción de oxígeno, en la cual el oxígeno reacciona tanto sobre la PANI como en la interfaz PANI-Pt.

La gráfica 4-3 b muestra dos pulsos de potencia consecutivos, entre los mismos valores de potencial. Esta gráfica evidencia que el comportamiento es reproducible, ya que se llega en ambos pulsos al mismo valor de corriente límite, excepto al inicio del pulso en donde la corriente del primer pulso es mayor que la del segundo. Este resultado es esperable debido a que en el primer ciclo la concentración de oxígeno adsorbido en el polímero es mayor, por el tiempo de equilibrio que se le da al sistema, mientras que en el segundo pulso solo se dejan transcurrir 30 segundos para asegurar la total oxidación de la película polimérica, y en consecuencia, el tiempo de adsorción del oxígeno sobre la película se hace significativamente menor.

Los anteriores experimentos apoyan aún más la hipótesis de este trabajo que es que las condiciones energéticas y estructurales iniciales del electrodo de Pt y el potencial al cual se someta la película de PANI afectan significativamente las propiedades electrocatalíticas del sistema Pt-PANI hacia la reacción de reducción de oxígeno.

Para obtener datos cinéticos más fiables es necesario trabajar en condiciones hidrodinámicas definidas para que el transporte de materia hacia la superficie del electrodo este bien controlado y sea reproducible. En este sentido se realizaron experimentos de electrodo rotatorio de menisco colgante (HMRDE) los cuales son mostrados en la gráfica 4-4. Esta técnica además de incrementar las corrientes producto del transporte de materia hacia el electrodo permite disminuir el efecto de las corrientes debidas a especies adsorbidas y de las corrientes capacitivas ya que la velocidad de barrido de potencial es relativamente lenta con respecto a la utilizada en las técnicas de CV y VOC.

Gráfica 4-4 HMRDE de las películas de PANI sobre a) Pt(100) b) Pt(110) c) Pt(111) d) todos juntos a 400 rpm. Velocidad de barrido 10mV s^{-1} en H_2SO_4 0,5M y atmosfera de O_2 .



En el caso del Pt(100)-PANI se muestra un incremento de las corrientes de reducción suave hasta lograr un máximo de corriente de reducción alrededor de los 0,3 V y luego la corriente de reducción decrece drásticamente. Esta caída de corriente se observa tanto en electrodos cristalinos como poli cristalinos, y se debe a un cambio en el mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno en donde ya no hay una transferencia de cuatro electrones, sino que se transfieren dos electrones para producir peróxido de hidrógeno. A

estos potenciales la adsorción de hidrógeno compite con la adsorción de oxígeno en los sitios activos, lo que desfavorece la transferencia de los cuatro electrones para formar agua debido a que no es posible el rompimiento del enlace oxígeno-oxígeno, cambiando el mecanismo a la vía asociativa (figura 1-2). Este resultado es de suma importancia porque corrobora que la distribución de la PANI en el Pt(100) no es totalmente homogénea ya que hay adsorción de hidrógeno que solo se puede dar en el platino limpio. La gráfica 3-1a muestra claramente que sobre el Pt(100) recubierto con PANI se puede dar adsorción de hidrógeno, inclusive cuando se ha formado una capa gruesa de PANI. El crecimiento de la película se está dando de forma muy parecida a como se da con polipirrol en esta misma superficie, como fue publicado anteriormente por el grupo de investigación [29].

Para el caso del Pt(111)-PANI el incremento de corriente de reducción es más rápido que en el caso anterior y se logra un máximo de corriente a 0,41 V, que corrobora que las mejores condiciones para la reducción de oxígeno en este electrodo se presentan a bajos sobre potenciales. La caída de corriente de reducción se da de forma menos marcada que en el Pt(100)-PANI lo que hace suponer que hay una menor adsorción de hidrógeno o que se presenta es un cambio estructural en la PANI que hace que la RRO se vea menos favorecida.

Un resultado importante tiene que ver con la desaparición del pico de reducción de oxígeno entre 0,8 V y 0,45 V observado por voltamperometría cíclica, sugiriendo que este pico está asociado a la oxidación de oxígeno adsorbido sobre la PANI durante el periodo previo al experimento. En los experimentos de disco rotatorio esta señal no se ve ya que las corrientes debidas a especies en disolución, que se difunden hacia el electrodo, se ven incrementadas con respecto a las corrientes debidas a especies adsorbidas. El comportamiento cronoamperométrico a 0,64 V (gráfica 4-3a) no se podría explicar completamente con el razonamiento anterior, lo que hace plantear que en esta zona de potencial están afectando otros factores la actividad de los distintos electrocatalizadores, como puede ser la organización de los polímeros en distintas estructuras a medida que estos son sometidos a distintos potenciales.

Un resultado muy interesante lo muestra el Pt(110)-PANI, ya que el comportamiento de la corriente es similar al observado para el Pt(111)-PANI a potenciales superiores a 0,5 V, pero a potenciales inferiores a este valor las corrientes de reducción no disminuyen como

sucede con los otros dos electrodos, indicando que sobre el Pt(110)-PANI no hay adsorción de hidrógeno y siempre se están transfiriendo la misma cantidad de electrones. Este hecho es un fuerte indicio de que la superficie del platino está totalmente cubierta con la película de PANI. Al no llegar a una corriente límite se muestra que la RRO sobre el electrodo Pt(110)-PANI no solo depende de las condiciones hidrodinámicas del sistema, sino que los cambios que se presentan en la estructura de la PANI a medida que el potencial disminuye favorecen la reacción de reducción de oxígeno.

Al mirar el comportamiento de las corrientes en el potencial al cual se da la reducción de la película se puede ver que la mayor corriente la entrega el Pt(110)-PANI seguido del Pt(111)-PANI y finalmente el Pt(100)-PANI. Esta secuencia es exactamente igual a la que se estableció en el capítulo pasado cuando se revisaron las constantes cinéticas asociadas a la transferencia de iones entre la PANI y la disolución, lo que sugiere que la reducción de oxígeno a este potencial está afectada por la reducción del polímero y que posiblemente esta reducción se da al interior de la película, y que la velocidad con la que se da la compensación de la carga es un factor que limita la velocidad global a la que procede la reacción.

Para determinar la cantidad de electrones que se transfieren en la reacción y calcular datos cinéticos de la RRO se realizó el análisis de Tafel, cuyos resultados se muestran en la tabla 4-1.

Tabla 4-1 Tabla de datos cinéticos obtenido por el análisis de Tafel para la RRO sobre Pt(*h k l*)-PANI

Electrodo	Pendiente de Tafel (mV/dec)	Corriente de intercambio (A cm⁻²)	Número de electrones transferidos	Constante de velocidad estándar (cm s⁻¹)	Coefficiente de transferencia electrónica
Pt(100)-PANI	124	21,8x10 ⁻⁹	4	11,6x10 ⁻⁸	0,117
Pt(110)-PANI	127	47,5x10 ⁻⁹	4	25,3x10 ⁻⁸	0,114
Pt(111)-PANI	107	6,21x10 ⁻⁹	4	3,31x10 ⁻⁸	0,135

Al analizar las pendientes obtenidas para cada uno de los electrodos, se puede ver que están muy cerca del valor publicado de 120 mV/dec para reacciones controladas por difusión y que transfieren 4 electrones [40]. Este primer resultado es de resaltar ya que este análisis permite concluir que la reducción de oxígeno procede hasta la formación de agua, lo que quiere decir que se da completamente. A pesar de que la pendiente del Pt(111)-PANI está ligeramente por debajo de ese valor, con el error experimental se aproxima bastante al valor esperado para la transferencia de 4 electrones, aunque da indicios que en este caso el mecanismo de reacción no está asociado en su totalidad con una transferencia de 4 electrones.

Dos hechos podrían explicar la transferencia de 4 electrones; el primero tiene que ver con la organización de las cadenas del polímero debido al efecto de la estructura de la superficie del Pt, que puede llevar a polímeros más electrocatalíticos (ya sea debido a menores resistencias eléctricas o a entornos químicos más favorables para la transferencia de carga entre el oxígeno y el sistema Pt-PANI). Por otro lado puede darse una sinergia entre el platino y la PANI hacia la RRO, así como ya se ha encontrado para la oxidación del metanol [12], lo que situaría a la reacción muy cerca de la interfaz Pt-PANI, ya que se ha demostrado ampliamente que sobre el platino ocurre una transferencia de cuatro electrones en esta zona de potencial [20].

La corriente de intercambio también presenta resultados muy interesantes. Al estar asociada a la constante de transferencia electrónica estándar (o constante de velocidad estándar k^0) permite calcular este parámetro además de mostrar de forma inequívoca las diferencias en la cinética de la transferencia de electrones en el sistema Pt(*h k l*)-PANI. Como se puede ver, la mayor corriente se obtiene para el Pt(110)-PANI, seguido del Pt(100)-PANI y por último el Pt(111)-PANI, de nuevo se ve que existen diferencias entre los tres electrodos y con base en este parámetro podemos fijar una secuencia de actividad electro catalítica a potenciales cercanos al potencial estándar de la RRO, que sería de mayor a menor Pt(110)-PANI>Pt(100)-PANI>Pt(111)-PANI. En esta secuencia se observa que el Pt(100)-PANI tiene una mayor corriente de intercambio que el Pt(111)-PANI pero a potenciales más alejados del estándar para esta reacción se observa que el Pt(111) presentar mayores corrientes de reducción de oxígeno, lo que demuestra nuevamente que la actividad del polímero depende marcadamente del potencial aplicado.

La corriente de intercambio también permite establecer que los electrodos de Pt(111) y Pt(110) están casi totalmente recubierto con PANI, ya que la corrientes de intercambio son muy distintas de las obtenidas sobre el Pt limpio u oxidado. Las corrientes de intercambio son menores que las esperadas para el Pt limpio pero mayores que las esperadas para los electrodos de Pt oxidados (tabla 1-2). Si el electrodo no estuviera completamente recubierto, la superficie del platino reaccionaria con el oxígeno fácilmente (debido a que la atmosfera así como la disolución están saturadas) y se formarían óxidos superficiales que harían que la corriente de intercambio se pareciera cada vez más a la del sistema PtO/O₂, algo que no ocurre ya que de hecho en el Pt(110)-PANI esta corriente es mayor, mostrando que la PANI está “protegiendo” al platino de la pasivación por formación de capas de óxidos superficiales.

Para verificar el comportamiento hidrodinámico del sistema, se debe establecer si la configuración del sistema sigue el comportamiento establecido por Levich (ecuación 4.1), en el que la corriente límite es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la frecuencia de rotación.

$$j_{lim} = -0,62nFD_0^{2/3}\nu^{-1/6}C_0^*\omega^{1/2} \quad (4.1)$$

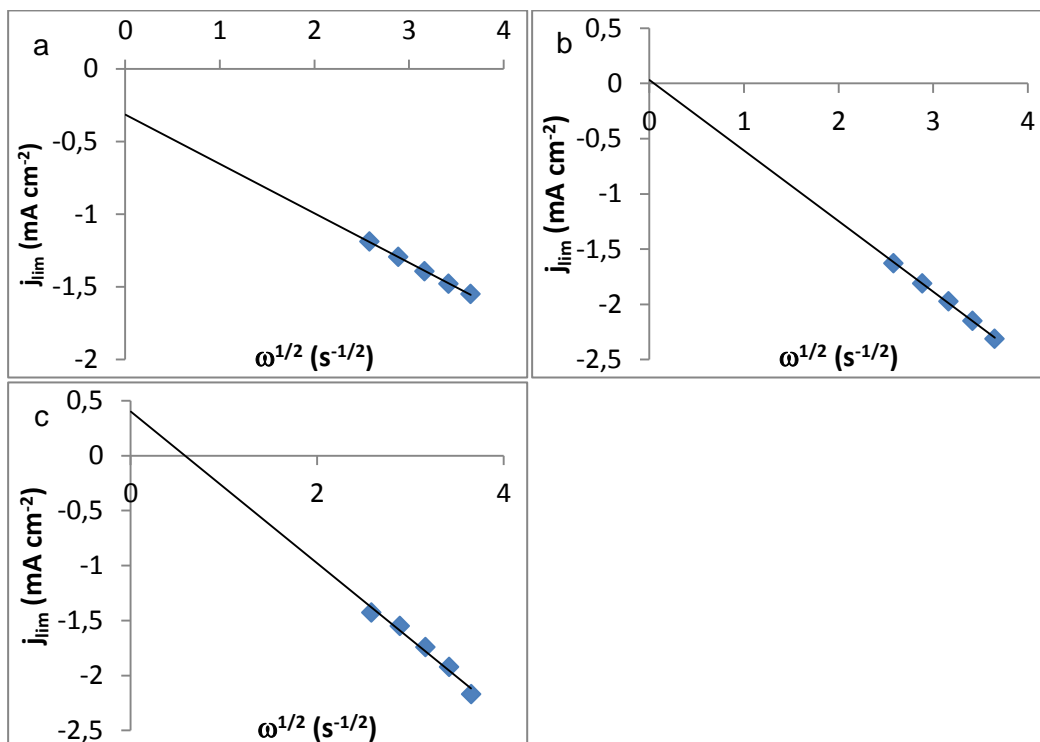
En donde n simboliza el número de electrones transferidos, F la constante de Faraday, D el coeficiente de difusión del oxígeno en la disolución, ν la viscosidad cinemática de la disolución de ácido sulfúrico, C_0^* la concentración de oxígeno en el seno de la disolución y ω la frecuencia de giro del electrodo. De no seguir este modelo, se han realizado correcciones para el caso del HMRDE, como lo muestran la ecuación 4.2.

$$j_{lim} = -0,62nFD_0^{2/3}\nu^{-1/6}C_0^*\omega^{1/2}(1 - k\omega^{-1/2}) \quad (4.2)$$

En este caso k es un parámetro del sistema que depende de la altura del menisco y el diámetro del electrodo [41]. El intercepto es diferente de cero si la altura del menisco que se forma es mayor a cierto valor crítico, lo que haría que para este caso en particular se obtuvieran puntos de corte positivos. Las grafica 4-5 muestra la corriente límite en función de la raíz cuadrada de la frecuencia de barrido para la reacción de reducción de oxigeno en cada uno de los electrodos estudiados.

Se puede observar que para los tres casos se obtiene una relación lineal entre la corriente límite y la raíz cuadrada de la frecuencia de rotación, lo cual es característico para reacciones electroquímicas controladas por el transporte de materia. Sin embargo, al revisar la gráfica 4-4 no se puede establecer claramente una corriente límite, ya que no se observa que la corriente permanezca constante en ninguna de las tres curvas. Por lo tanto, para realizar el análisis se tomó la corriente máxima como corriente límite ya que para el caso del Pt(111)-PANI y el Pt(100)-PANI esta corriente se encuentra en una zona que varía poco (alrededor de 0,1 V). Para el caso del Pt(111)-PANI se escogió la corriente que se obtiene a 0,4 V y para el caso del Pt(100)-PANI la corriente a 0,3 V. El caso del Pt(110)-PANI es diferente, ya que este no logra una corriente máxima en la región de potencial de trabajo, luego la escogencia se hace con la corriente obtenida al mayor sobre potencial, debido a que es la región en la que con mayor probabilidad el sistema está controlado por el transporte de materia.

Gráfica 4-5 Relación frecuencia de giro contra corriente límite (gráfica de Levich) para la reducción de oxígeno sobre a)Pt(100)-PANI b) Pt(110)-PANI c) Pt(111)-PANI



Para discutir las diferencias obtenidas entre los distintos electrodos, los resultados se resumen en la tabla 4-2.

Tabla 4-2 Datos de las gráficas de Levich para la RRO en los diferentes electrodos

Electrodo	Pendiente (mA cm ⁻² s ^{-1/2})	Intercepto	Coefficiente de correlación
Pt(100)-PANI	-0,34	-0,31	0,9993
Pt(110)-PANI	-0,64	0,03	0,9985
Pt(111)-PANI	-0,69	0,40	0,9740

Los interceptos en el Pt(111)-PANI y Pt(100)-PANI son diferentes de cero y particularmente en el caso del Pt(100)-PANI este valor es negativo, lo que no está descrito por ninguno de los modelos planteados. Para no incurrir en análisis que no vengan al caso y formular hipótesis poco sustentables acerca de este hecho, se va a considerar que las condiciones del sistema quedan bien descritas por el modelo de Levich ya que la extrapolación que se hace es desde valores bastante alejados al cero y el intercepto que se está calculando es susceptible de un gran error experimental, particularmente cierto para el caso del Pt(111)-PANI donde el coeficiente de correlación es bajo. Lo que sí se puede explicar es la razón del porque la extrapolación se hace desde valores tan alejados, es decir por qué se escogió el rango de frecuencias trabajado. Nunca se superaron las 800 rpm debido a que a mayores rpm se desprende la película de PANI de la superficie del electrodo, variando así la cantidad de polímero que quedará adherida a la superficie y por ende las condiciones de reacción para la RRO, haciendo que los resultados de cada electrodo no sean comparables. Tampoco se trabajó a frecuencias más bajas porque en estas condiciones el modelo de Levich no es válido, ya que el sistema no está controlado totalmente por el transporte de materia.

Debido a que la pendiente depende de la concentración de oxígeno, esta debe ser determinada en las condiciones del lugar de trabajo. Utilizando la ley de Henry [42] se determina una concentración de oxígeno de $9,83 \times 10^{-7}$ mol cm⁻³. Tomando los siguientes valores $n = 4$, $F = 96485$ C mol⁻¹, $D_O = 1,40 \times 10^{-5}$ cm² s⁻¹ y $\nu = 0,0087$ cm² s⁻¹, se calcula

una pendiente teórica de $-0,339 \text{ mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1/2}$. Como se puede ver, las pendientes calculadas son mayores que la teórica, aunque en el caso del Pt(100)-PANI la diferencia es pequeña. En el caso del Pt(110)-PANI y Pt(111)-PANI la diferencia es más del doble, lo que estaría por fuera del error experimental, mostrando que hay un parámetro que está cambiando y obligando a que las pendientes en este sistema en particular sea mayor a lo esperado. Este incremento se debe al aumento del área efectiva de reacción ya que el oxígeno se puede difundir al interior del polímero debido a que no es un cuerpo compacto. Al calcular las densidades de corriente solo se ha tenido en cuenta el área transversal o área del electrodo, luego la pendiente calculada no está ajustada al incremento del área que supone recubrir la superficie del electrodo con el polímero. Para determinar el impacto que tiene el área real del electrodo se puede calcular una relación de pendientes entre la observada y la esperada, que es la misma relación de áreas entre la real y la del electrodo de platino limpio. Los resultados de este análisis se muestran en la tabla 4-3.

Tabla 4-3 Relación de áreas obtenida a partir de la relación entre la pendiente teórica y la pendiente experimental

Electrodo	Relación de área (Área _{Pt-PANI} / Área _{Pt})
Pt(100)-PANI	1,13
Pt(110)-PANI	2,12
Pt(111)-PANI	2,29

El ordenamiento a partir de esta relación de áreas calculadas sigue el mismo orden de corrientes que presentan las curvas de reducción de oxígeno en la gráfica 4-4d, lo que demuestra efectivamente que la reacción de reducción del oxígeno ocurre al interior del polímero y no solamente en la interfaz Pt / PANI.

Tomando en cuenta todos los factores analizados anteriormente se puede concluir que el mejor sistema electrocatalítico para la reacción de reducción del oxígeno es el Pt(110)-PANI, ya que presenta la mayor corriente de intercambio (lo que quiere decir que tiene la

mayor constante de transferencia electrónica), la PANI recubre homogéneamente el electrodo y tiene un área efectiva de reacción alta, como lo mostraron los últimos resultados presentados.

Como conclusión de estos experimentos electroquímicos se puede inferir finalmente que la estructura de la PANI sobre el Pt(110) es favorable para la reducción de oxígeno ya que presenta una alta densidad de sitios activos para la reacción (relacionado con el área) y al parecer una estructura adecuada de los sitios activos para la formación del complejo de estado de transición con el oxígeno, logrando así que pueda ocurrir una transferencia de cuatro electrones de forma más efectiva, ya que en el conocimiento del grupo de investigación

El siguiente electrodo en actividad es el Pt(111)-PANI. Esto se debe a que tiene mayor área efectiva de reacción, por ende una mayor cantidad de sitios activos (es la más alta de los tres electrodos) y una mayor constante cinética de intercambio de iones, a pesar de que tiene una menor constante de transferencia de carga que el Pt(100)-PANI. Además, tanto el Pt(100)-PANI como el Pt(111)-PANI presentan caídas en las corrientes de reducción de oxígeno a potenciales bajos. A manera de hipótesis se puede decir que la caída de actividad catalítica observada a bajos potenciales también puede estar relacionada con cambios en las tensiones superficiales del polímero y del electrodo, que llevan a menores energías de adhesión de la PANI al Pt. Este fenómeno puede inducir cambios estructurales al polímero al hacer que este moje de manera menos eficiente la superficie del electrodo (hay que recordar que los polímeros se comportan como líquidos más que sólidos). En este orden de ideas se puede postular que la PANI moja mejor la superficie del Pt(110) que las otras dos a todos los potenciales trabajados.

Finalmente, el Pt(100)-PANI presenta la menor corriente de reducción debido a que la PANI recubre de manera poco homogénea la superficie del electrodo, haciendo que el área efectiva y por lo tanto la cantidad de sitios activos al interior de la película sea muy poca, a lo que hay que sumarle los efectos sobre la estructura discutidos en el párrafo anterior y el hecho de que es el electrodo que tiene la menor constante cinética de intercambio de iones, lo que haría que las reacciones redox al interior del polímero se den de forma más lenta.

No obstante tiene una mejor constante de transferencia de carga que el Pt(111)-PANI, esta película tiene menos sitios activos, hecho que se evidencia con la relación de áreas mostrada en la tabla 4-3, y un recubrimiento poco homogéneo que permite la adsorción de hidrógeno sobre el platino, lo cual es contraproducente porque favorece la formación de peróxido de hidrógeno en vez de agua.

Este mismo comportamiento se ha encontrado para otros sistemas estudiados, como el sistema Pt(*h k l*)-PEDOT/2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (DMcT) [43], en donde a pesar que las películas de PEDOT en el Pt(100) tiene la mayor constante de velocidad estándar, no son el mejor sistema debido a la baja densidad de sitios activos. Esto lleva a pensar que este tipo de comportamiento es una característica propia de los polímeros conductores cuando actúan como electro catalizadores de diversas reacciones. Sin embargo, este comportamiento no se puede evidenciar por medio de técnicas como la voltamperometría cíclica, haciendo de esta una técnica poco efectiva para la caracterización de polímeros conductores crecidos sobre electrodos mono cristalinos.

En resumen, el mejor electro catalizador para la RRO es el Pt(110)-PANI, ya que este presenta la mayor constante de velocidad estándar además de tener una mayor cantidad de sitios activos y al parecer una estructura química alrededor de los sitios activos adecuada para coordinar los intermediarios de la reacción e intercambiar iones con la disolución que compensan la carga al interior de la película, haciendo que los electrones que se transfieren no sean dos, como es esperado para estructuras quinoides, sino cuatro, hecho que no ha sido reportado para este tipo de materiales hasta el momento.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

Las condiciones energéticas y estructurales iniciales del electrodo de Pt y el potencial al cual se someta la película de PANI afectan significativamente las propiedades electrocatalíticas del sistema Pt-PANI hacia la reacción de reducción de oxígeno.

La cinética de polimerización de la anilina y su estructura (analizada mediante inferencia a partir de las propiedades electroquímicas) dependen del estado energético inicial de la superficie del electrodo de platino.

Las películas de PANI sintetizadas electroquímicamente a corriente constante tienen zonas que no están muy bien conectadas eléctricamente después de la síntesis y se hace necesaria una reducción química en atmósfera de hidrógeno con el fin de obtener películas con mayor actividad electroquímica.

Sobre los electrodos de Pt-PANI hay dos zonas de potencial donde la reducción de oxígeno ocurre por dos mecanismos diferentes; entre 0,8 V y 0,4 V se establece una secuencia de actividad Pt(111)-PANI > Pt(100)-PANI > Pt(110)-PANI, y entre 0,4 V y 0,15 V la secuencia cambia a Pt(110)-PANI > Pt(100)-PANI > Pt(111)-PANI.

La reacción de reducción de oxígeno sobre el sistema Pt(*h k l*)-PANI a bajos sobrepotenciales ocurre a través de un mecanismo de reacción caracterizado por una transferencia de 4 electrones, hecho que no ha sido reportado para este tipo de materiales hasta el momento.

El mejor sistema para la reducción de oxígeno es el Pt(110)-PANI ya que presenta la mayor constante de transferencia de carga al potencial estándar, además la PANI recubre homogéneamente el electrodo de Pt(110) y tiene un área efectiva de reacción alta.

5.2 Recomendaciones

La pureza de la anilina es fundamental para la reproducibilidad de los resultados, luego si se quieren repetir los experimentos hechos en este estudio es imperativo destilar la

anilina al menos una vez por semana y dejarla almacenada en una atmosfera de argón, en un recipiente aislado de la luz y refrigerado.

La pureza del ácido sulfúrico, para evitar posibles interferencias debe ser suprapur en todos los casos, aunque en este trabajo se mostro que las impurezas presentes en el reactivo grado analítico no influyen de manera determinante en los resultados obtenidos.

El potencial de celda abierta en cada experimento debe ser controlado para evitar la sobre oxidación de la PANI y lograr reproducibilidad de los resultados.

Como proyección se deberían realizar experimentos en presencia de peróxido de hidrogeno para comprobar varios aspectos relacionados con el mecanismo de reducción de oxigeno discutido en este trabajo.

Bibliografía

- [1] M. S. Dresselhaus y I. L. Thomas, «Alternative Energy Technologies,» *Nature*, vol. 414, p. 332, 2001.
- [2] M. G. Schultz, T. Diehl, G. P. Brasseur y W. Zittel, «Air pollution and climate-forcing impacts of a global hydrogen economy,» *Science*, vol. 302, p. 624, 2003.
- [3] M. Z. Jacobson, W. G. Colella y D. M. Golden, «Cleaning the air and improving health with hydrogen fuel-cell vehicles,» *Science*, vol. 308, p. 1901, 2005.
- [4] Sección internacional, «www.elpais.com,» 12 03 2011. [En línea]. Available: http://www.elpais.com/articulo/internacional/Fukushima/vive/peor/accidente/nuclear/Chernobil/elpepuint/20110312elpepuint_2/Tes. [Último acceso: 06 02 2012].
- [5] El Espectador, «www.elespectador.com,» 03 04 2011. [En línea]. Available: <http://www.elespectador.com/noticias/elmundo/articulo-260729-alemania-decidida-abandonar-energia-nuclear>. [Último acceso: 06 02 2012].
- [6] D. Linden y T. B. Reddy, «Basic concepts,» de *Handbook of batteries*, Third ed., New York, McGraw Hill, 2002, p. 1.6.
- [7] M. Schrope, «Which way to energy utopia?,» *Nature*, vol. 414, p. 682, 2001.
- [8] J. Tollefson, «fuel for the future?,» *Nature*, vol. 464, p. 1262, 2010.
- [9] B. C. H. Steele y A. Heinzl, «Materials for fuel-cell technologies,» *Nature*, vol. 414, p. 345, 2001.
- [10] M. Armand y J. M. Taracson, «Building better batteries,» *Nature*, vol. 451, p. 652, 2008.
- [11] R. Bashyam y P. Zelenay, «A class of non-precious metal composite catalyst for fuel cells,» *Nature*, vol. 443, p. 63, 2006.
- [12] E. Antolini y E. R. Gonzalez, «Polymer supports for low-temperature fuel cell

- catalysts,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 365, pp. 1 - 19, 2009.
- [13] A. Malinauskas, «Electrocatalysis at conducting polymers,» *synthetic metals*, vol. 107, p. 75, 1999.
- [14] V. G. Khomenko, V. Z. Barsukov y A. S. Katashinskii, «The catalytic activity of conducting polymers toward oxygen reduction,» *Electrochimica acta*, vol. 50, p. 1675, 2005.
- [15] S. Bhadra, D. Khastgir, N. Singha y J. H. Lee, «Progress in preparation, processing and applications of polyaniline,» *Progress in Polymer Science*, vol. 34, pp. 783-810, 2009.
- [16] H. Wroblowa, Y. C. Pan y G. Razumney, «Electroreduction of oxygen: A new mechanistic criterion,» *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 69, nº 2, pp. 195 - 201, 1976.
- [17] J. Perez, H. Villullas y E. Gonzalez, «Structure sensitivity of oxygen reduction on platinum single crystal electrodes in acid solutions,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 135, p. 179.187, 1997.
- [18] K. L. Hsueh, E. R. Gonzalez y S. Srinivasan, «Electrolyte effects on oxygen reduction kinetics at platinum: a rotating ring-disc electrode analysis,» *Electrochimica acta*, vol. 28, nº 5, pp. 691-697, 1983.
- [19] A. A. Gewirth y M. S. Thorum, «Electroreduction of Dioxygen for Fuel-Cell Applications: Materials and Challenges,» *Inorganic chemistry*, vol. 49, pp. 3557 - 3566, 2010.
- [20] C. Song y J. Zhang, «Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction,» de *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers. Fundamentals and applications*, Springer, 2008, pp. 89 - 134.
- [21] M. Sudan Saha, Y. Che , T. Okajima, T. Kiguchi, Y. Nakamura, K. Tokuda y T. Ohsaka, «Current oscillation behavior of the O₂:O₂ redox couple at a HMDE in non-aqueous aprotic media,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 496, pp. 61 - 68, 2001.
- [22] M. D. Maciá, J. M. Campiña, E. Herrero y J. M. Feliú, «On the kinetics of oxygen reduction on platinum stepped surfaces in acidic media,» *Journal of electroanalytical chemistry*, vol. 564, pp. 141 - 150, 2004.

- [23] A. Kuzume, E. Herrero y J. M. Feliú, «Oxygen reduction on stepped platinum surfaces in acidic media,» *Journal of electroanalytical chemistry*, vol. 599, pp. 333 - 343, 2007.
- [24] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau y A. G. MacDiarmind, «Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene,» *Physical Review Letters*, vol. 39, nº 17, pp. 1098 - 1101, 1977.
- [25] A. MacDiarmind, «"Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture),» *Angewandte chemical international edition*, vol. 40, pp. 2581-2590, 2001.
- [26] M. F. Suarez Herrera, «Conducting Polymers,» de *Electrochemistry*, EOLSS, 2010, pp. 300 - 339.
- [27] J. Heinze, B. A. Fontana-Urbe y S. Ludwings, «Electrochemistry of Conducting Polymers: Persistent Models and New Concepts,» *Chemical Reviews*, vol. 110, pp. 4724-4771, 2010.
- [28] J. Hidalgo Acosta, V. Climent, M. F. Suarez Herrera y J. Feliu, «Enhanced electrochemical reversibility of ultrathin aniline oligomer films grown on Pt(111),» *Electrochemistry Communications*, vol. 13, nº 12, pp. 1304-1308, 2011.
- [29] M. F. Suarez-Herrera y J. Feliu, «Polymerization of polypyrrole on single crystal platinum electrodes: a surface structure sensitive reaction,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, pp. 7022-7030, 2008.
- [30] M. F. Suarez y R. Compton, «In situ atomic force microscopy study of polypyrrole synthesis and the volume changes induced by oxidation and reduction of the polymer,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 462, p. 211–221, 1999.
- [31] L. Duic y S. Grigic, «The effect of polyaniline morphology on hydroquinone/quinone redox reaction,» *Electrochimica Acta*, vol. 46, p. 2795–2803, 2001.
- [32] A. Malinauskas, R. Garjonyté, R. Mažeikiené y I. Jureviciuté, «Electrochemical response of ascorbic acid at conducting and electrogenerated polymer modified electrodes for electroanalytical applications: a review,» *Talanta*, vol. 64, p. 121–129, 2004.
- [33] B. Adhikari y S. Majumdar, «Polymers in sensor applications,» *Progress in Polymer Science*, vol. 29, p. 699–766, 2004.
- [34] M. Ferreira, A. Riul, K. Wohnrath, F. Fonseca, O. Oliveira y L. Mattoso, «High-Performance Taste Sensor Made from Langmuir-Blodgett Films of Conducting

- Polymers and a Ruthenium Complex,» *Analytical Chemistry*, vol. 75, nº 4, pp. 953-955, 2003.
- [35] M. Banerjee, R. Shukla y R. Rathore, «Synthesis, Optical, and Electronic Properties of Soluble Poly-p-phenylene Oligomers as Models for Molecular Wires,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, p. 1780–1786, 2009.
- [36] H. J. Salavagione, C. Sanchís y E. Morallón, «Friendly Conditions Synthesis of Platinum Nanoparticles Supported on a Conducting Polymer: Methanol Electrooxidation,» *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, nº 33, pp. 12454-12460, 2007.
- [37] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet y R. Durand, «Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of (111) and (110) planes,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 107, p. 205, 1980.
- [38] V. Climent, N. Garcia Araes, E. Herrero y J. Feliu, «Potential of Zero Total Charge of Platinum Single Crystals: A Local Approach to Stepped Surfaces Vicinal to Pt(111),» *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 42, nº 11, pp. 1145-1160, 2006.
- [39] G. Andrade, M. J. Aguirre y S. R. Biaggio, «Influence of the first potential scan on the morphology and electrical properties of potentiodynamically grown polyaniline films,» *Electrochimica Acta*, vol. 44, p. 633±642, 1998.
- [40] N. R. Elezovic, B. M. Babic, L. M. Vracar y N. V. Krstajic, «Oxygen reduction at platinum nanoparticles supported on carbon cryogel in alkaline solution,» *Journal of the Serbian Chemical Society*, vol. 72, nº 7, pp. 699 - 708 , 2007.
- [41] H. M. Villullas y T. M. Lopez, «The hanging-meniscus rotating disk (HMRD) Part 1. Dependence of hydrodynamic behavior on experimental variables,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 384, pp. 25-30, 1995.
- [42] R. Chang, *Physical Chemistry for Biosciences*, EE. UU., 2005, p. 773.
- [43] M. F. Suarez Herrera, M. Costa Figueiredo y J. M. Feliu, «Electrochemical and electrocatalytic properties of thin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) grown on basal plane platinum electrodes,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, p. 14391–14399, 2012.