

**IV.SEGONA PART:
HÍBRIDS PPI-HCF**

ÍNDIX DE LA SEGONA PART

1. INTRODUCCIÓ

- 1.1. Síntesi electroquímica de polipirrol
- 1.2. Síntesi química de polipirrol
- 1.3. Morfologia i estructura
- 1.4. L'híbrid PPI-HCF

2. L'HÍBRID PPI-HCF OBTINGUT QUÍMICAMENT

- 2.1. Síntesi
- 2.2. Caracterització química
 - 2.2.1. Anàlisi elemental
- 2.3. Caracterització bàsica
 - 2.3.1. Anàlisi termogravimètrica (ATG)
 - 2.3.2. Conductivitat
 - 2.3.3. Espectroscòpia Infraroja per Transformada de Fourier (FT-IR)
 - 2.3.4. Microscòpia Electrònica d'Escombrat (SEM)
- 2.4. Caracterització electroquímica en medi aquós
- 2.5. Caracterització electroquímica en medi orgànic
- 2.6. Mesures de transport
 - 2.6.1. Obtenció del coeficient de difusió efectiu
 - 2.6.2. Estudi de la inserció/desinserció d'anions i cations

3. L'HÍBRID PPI-HCF OBTINGUT ELECTROQUÍMICAMENT

- 3.1. Síntesi
- 3.2. Caracterització química
 - 3.2.1. Anàlisi elemental
- 3.3. Caracterització bàsica
 - 3.3.1. Espectroscòpia Infraroja per Transformada de Fourier (FT-IR)
- 3.4. Caracterització electroquímica en medi aquós
- 3.5. Caracterització electroquímica en medi orgànic

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

- 4.1. Els components de les cel·les reversibles de liti
- 4.2. L'híbrid PPI-HCF com a càtode en cel·les reversibles de liti
 - 4.2.1. Cel·les analitzades en mode galvanostat
 - 4.2.2. Cel·les analitzades en mode potenciostat amb corrent limitat

5. CONCLUSIONS

6. BIBLIOGRAFIA

IV.1.INTRODUCCIÓ

El polipirrol va ser sintetitzat per primera vegada el 1916^{1,2}, per oxidació del pirrol amb H₂O₂, de manera que es va obtenir un sòlid insoluble en dissolvents orgànics i conegut com a “negre de pirrol”. No es va donar gaire importància a aquest descobriment fins que, a finals dels anys seixanta, es va obtenir electroquímicament el polímer en forma de pel·lícules³. Des d’aleshores, encara que el polímer es pot sintetitzar químicament, l’electropolímerització ha sigut el mètode més emprat per a la seva obtenció, de manera que actualment la seva síntesi està descrita tant en condicions potencioestàtiques com galvanostàtiques, en gran varietat d’electròlits, orgànics i aquosos, i sobre una gran diversitat de substrats.

El fet que hi hagi hagut tants treballs amb aquest polímer es deu, en bona part, a que un gran nombre d’investigadors ha trobat que el polipirrol (en la seva forma conductora oxidada) té una estabilitat ambiental raonable en aire respecte a la degradació de la conductivitat. També ha sigut objecte de diversos experiments d’anàlisi tèrmica en els quals s’ha determinat que no perd massa fins a temperatures per sobre dels 180°C⁴.

IV.1.1.Síntesi electroquímica de polipirrol

Com s’ha comentat anteriorment, s’han fet una gran quantitat d’estudis en els quals s’ha sintetitzat el polipirrol electroquímicament, emprant diferents tècniques, medis i substrats. A la taula IV.1., que no pretén ser exhaustiva sinó només donar idea de la gran diversitat d’estudis realitzats fins ara amb el polipirrol, s’esquematitzen alguns dels treballs realitzats utilitzant tècniques electroquímiques.

Taula IV.1. Esquema d'alguns dels treballs en els quals s'ha obtingut polipirrol mitjançant tècniques electroquímiques.

Medi	Electròlit	Conc pirrol	Mètode de polimerització	Substrat	Pretractament o processament	Ref
H ₂ O	0.01M K ₄ Fe(CN) ₆	0.5 M	Polsos de 3s PS des de +0.50V fins a +0.68V (SCE)	Pt	rentat	5
AN+1%H ₂ O	0.1M Et ₄ NTos	0.1M	Ox. GS a 1.6 mA/cm ²	GC		6
CP amb traces de H ₂ O	ClO ₄ ⁻		Ox GS a 0.25 mA/cm ²	metall	PPI tret del metall després de la síntesi	7
CP	0.5M LiClO ₄	0.05- 0.1M	Ox GS a 0.006-4 mA/cm ² (3.7V (Li/Li ⁺))	Pt (fil)		8
CP	0.1M LiClO ₄	0.1M	Ox GS a 1 mA/cm ²	Pt		9
CP	1M LiClO ₄	0.5M	Ox electroquímica	Pt (làmina)		10
CP	0.2M LiClO ₄ o LiPF ₆ o LiCF ₃ SO ₃ o LiBF ₄	0.2M	Ox PS de +0.22 fins a +0.84V (Ag/Ag ⁺)	Pt (placa)	DD de l'anió	11, 12
CP	0.2M LiPF ₆	0.2M	Ox PS a +3.29V (Li/Li ⁺)	Pt (placa)	DD de PF ₆ ⁻	13
CP	0.2M LiClO ₄	0.2M	Ox Ps a +0.8V (Ag/Ag ⁺)	Pt cobert amb 2µm NBR	NBR eliminat després del creixement del PPI	14
AN	0.05M LiClO ₄	0.02M	Ox GS	Pt (làmina)	DD galvanostàtic en la mateixa dissolució	15
AN	0.1M Et ₄ NClO ₄	0.1M	Ox GS a 0.7 mA/cm ²	Pt		16
AN	0.1M Et ₄ NBF ₄ o Et ₄ NClO ₄	0.1M	Ox PS o GS a +1.0V (SCE) o a 1 mA/cm ²	Au		17
AN	0.1M Bu ₄ NBF ₄ Bu ₄ NClO ₄	0.25M	Ox GS a 0.5 mA/cm ²	CFP		18
NBR	0.1M Bu ₄ NBF ₄	0.2M	Ox GS a 0.5 mA/cm ²	CFP		19
H ₂ O	0.025M DBS	0.05M	Ox GS a 1 mA/cm ²	Pt	Rentat (H ₂ O,AN), remull amb CP	20

AN=acetonitril, CP=carbonat de propilè, NB=nitrobenzè, DBS=dodecilbenzenosulfonat, GS=Galvanostàtic, PS=Potenciostàtic, CFP=placa de fibra de carboni, NBR=goma de nitril butadiè, DD=desdopatge, Ox=Oxidació

Actualment es considera que no és recomanable l'aplicació de potencials superiors a 3.9V vs Li/Li⁺ per a l'obtenció del polipirrol degut al risc que existeix, per sobre d'aquest valor, de que es produeixi una sobreoxidació del polímer²¹. De manera similar, quan es realitzen voltamperogrames cíclics on l'escombrat es fa a potencials massa positius (>1V vs SCE) sembla que el film s'oxida irreversiblement²²⁻²⁴, tot i que s'ha publicat que es pot produir una degradació del material a potencials inferiors.

Quant a les mostres obtingudes galvanostàticament, s'ha proposat que l'ús de monòmer recentment destil·lat i l'aplicació una densitat de corrent baixa ($300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) durant la síntesi porta a la formació d'un polímer altament conjugat, amb pics ben definits en els voltamperogrames cíclics^{8,25}.

Un dels mecanismes proposats per a la formació del polipirrol implica la formació de radicals, tot i que s'han suggerit dos possibles vies alternatives de reacció que impliquen respectivament un acoblament radical-radical i un acoblament radical-monòmer, tal i com s'indica a la figura IV.1.²⁶

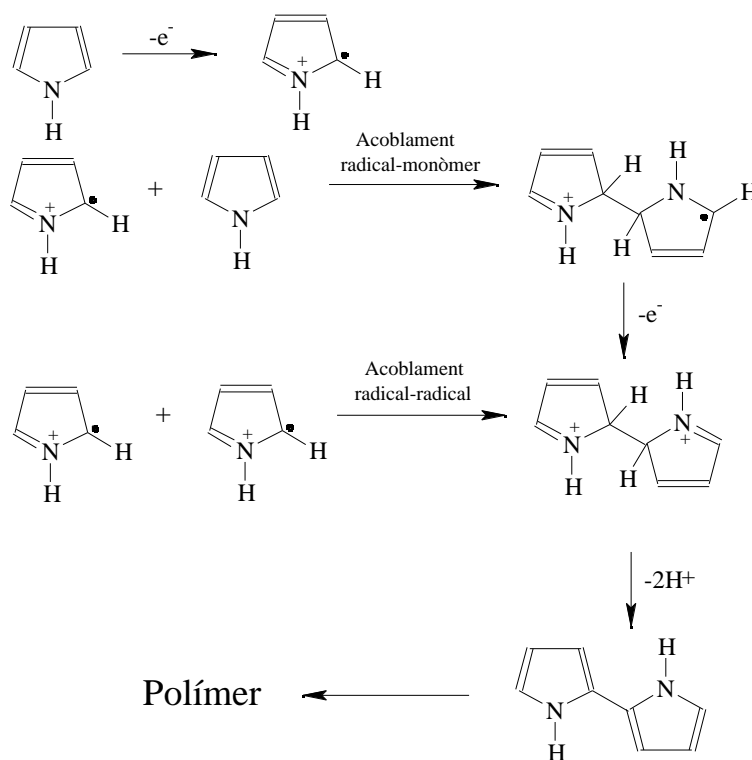


Figura IV.1. Mecanisme proposat per a la polimerització del pirrol.

Com es pot observar a la figura anterior el mecanisme de la reacció implica la formació de protons que acidifiquen el medi. Otero i Rodriguez²⁷ han proposat que aquest és el motiu pel qual es produeix una disminució en la conductivitat dels polipirrols obtinguts a elevats fluxes de corrent, ja que en aquest cas es produeix un ràpid canvi de pH al voltant de l'elèctrode que afavoreix una reacció química catalitzada per àcids (figura IV.2.) per la qual es formen oligòmers saturats que trenquen la deslocalització. Quan l'aigua és present en el medi, els protons produïts en el procés d'electropolimerització

són capturats preferentment per molècules d'aigua, més bàsiques que el pirrol, i la polimerització química catalitzada per àcids és menys important.

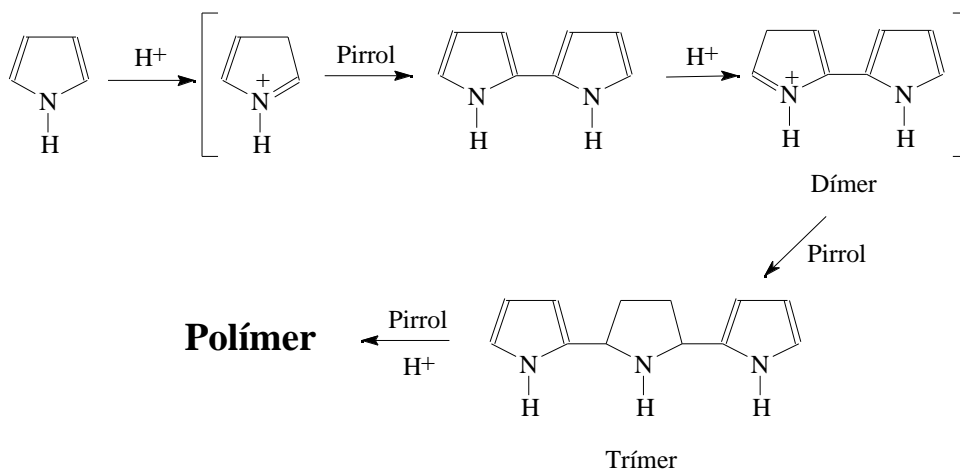


Figura IV.2. Esquema de la generació química catalitzada per àcid d'oligòmers de pirrol.

Tanmateix, en diversos treballs s'ha observat que la polimerització en medi àcid sembla donar lloc a polímers més conductors que aquells que s'obtenen en medi neutre (els polímers obtinguts en medi bàsic són aïllants). Qian *et al.*²⁸ van observar que la polimerització del pirrol es veia inhibida per l'addició en el medi d'un captador de protons, i van postular que els protons juguen un rol important en l'intermedi actiu de la reacció de polimerització. A partir d'aquesta hipòtesi van proposar un mecanisme alternatiu per a la formació del polipirrol, que s'esquematitza a la figura IV.3.

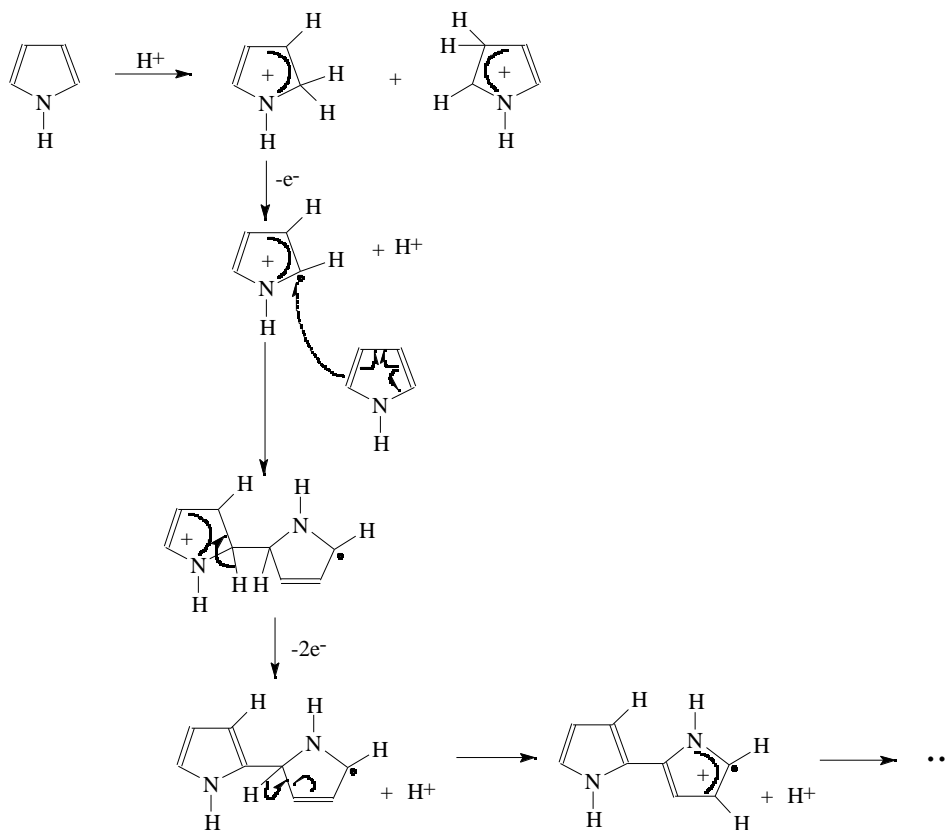


Figura IV.3. Esquema del mecanisme proposat per a la formació del polipirrol en medi àcid

IV.1.2.Síntesi química de polipirrol

Malgrat que, en general, els mètodes electroquímics són els preferits en la síntesi d'elèctrodes polimèrics degut a que ofereixen un control precís del potencial i de l'estat de càrrega del polímer obtingut, la síntesi química permet obtenir els materials massivament, de manera més barata i senzilla.

S'han dut a terme diversos treballs en els quals el pirrol s'ha polimeritzat emprant diferents agents oxidants, sobretot sals de Fe (III). Alguns d'ells s'esquematitzen a la taula IV.2.

Taula IV.2. Esquema d'alguns dels treballs en els quals s'ha obtingut polipirrol mitjançant oxidació química.

Medi	Agent oxidant	Conc pirrol	Substrat	Pretractament o processament	Ref
Et ₂ O Et ₂ O H ₂ O Et ₂ O H ₂ O H ₂ O H ₂ O CH ₂ Cl ₂ H ₂ O H ₂ O H ₂ O H ₂ O	FeCl ₃ (anhidre) FeCl ₃ ·6H ₂ O FeCl ₃ (anhidre) FeBr ₃ Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O Fe ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·5H ₂ O K ₃ Fe(CN) ₆ (C ₅ H ₅) ₂ Fe ⁺ FeCl ₄ ⁻ CuCl ₂ CuBr ₂ CuSO ₄ ·5H ₂ O Cu(NO ₃) ₂ ·5/2H ₂ O		en solució	Rentats amb H ₂ O, HCl 10%, EtOH i éter dietílic	29
H ₂ O	0.7M Fe(ClO ₄) ₃	0.3M	en solució	Rentat amb H ₂ O i CH ₃ CN	30
Et ₂ O/H ₂ SO ₄ / H ₂ O	Br ₂ o I ₂		Interfase H ₂ O/to- luè o benzè	Films de pirrol/ H ₂ SO ₄ assecats a l'aire i rentats amb H ₂ O, EtOH i CH ₃ CN abans de ser tractats amb l'oxidant	31
H ₂ O/toluè o benzè	FeCl ₃		Paper de filtre	Rentat del film format amb H ₂ O i acetona	32
H ₂ O, HAcO, CH ₃ CN, Acetona o CH ₃ CN / H ₂ O 9:1	FeCl ₃		en solució	Rentat amb HCl 1%, H ₂ O i acetona	33
H ₂ O	FeCl ₃			Rentat amb H ₂ O	34
H ₂ O	FeCl ₃ ·6H ₂ O Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O Fe(ClO ₄) ₃ ·9H ₂ O Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·5H ₂ O K ₃ Fe(CN) ₆ FeBr ₃ CuCl ₂ ·2H ₂ O CuBr ₂	0.75M 0.5M 0.5M 0.8M 0.6M 1M 1.1M 0.9M	en solució	Rentat amb H ₂ O i acetona	35
H ₂ O amb p-to- luensulfonat o 2- naftalenosulfonat	FeCl ₃	0.1M	en solució	Rentat amb H ₂ O	36
H ₂ O	FeCl ₃ · Fe(NO ₃) ₃ Fe(ClO ₄) ₃ NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ · K ₂ S ₂ O ₈ Cu(BF ₄) ₂	0.1M	paper de carbó, fibra de carbó, acer inoxidable, escuma de níquel o polipropilè	Impregnació dels substrats amb la solució de l'oxidant i exposició als vapors de pirrol	37
H ₂ O	FeCl ₃		en solució	Rentat amb H ₂ O	38

A més del tipus de síntesi i el medi emprat, la temperatura de la reacció sembla ser un paràmetre de gran importància en la polimerització del pirrol. Així doncs, Bocchi *et al.* comenten en els seus treballs la influència de la temperatura de síntesi en les característiques del polímer obtingut, establint que el marge òptim de temperatures per a obtenir una bona conductivitat electrònica dels materials obtinguts està a 0-10°C^{32,33}. Deu anys més tard, Subrahmanyam *et al.*³⁸, oxidant el pirrol amb FeCl₃, comproven que, treballant a cinc temperatures diferents, la millor conductivitat s'obté a la temperatura més baixa. Prèviament, l'any 1987, Takakubo³⁹ havia analitzat la influència de la temperatura de síntesi en la conductivitat dels films de polipirrol obtinguts

electroquímicament amb la incorporació de $\text{Cr}(\text{ox})_3^{3-}$ (trioxalat de Crom (III)) a cinc temperatures diferents, entre 0 i 50°C, on es comprovava que la disminució de la temperatura del medi provocava un augment en la conductivitat del polímer. Aquest estudi de la dependència de la conductivitat amb la temperatura, però, és més una excepció que la regla i, per exemple, pel que fa a polímers conductors dopats amb ferricianur no s'ha trobat cap treball en el qual es faci un estudi sistemàtic de la influència de la temperatura de polimerització ni del mètode de síntesi sobre la conductivitat electrònica del polímer.

Rosseinsky *et al.*⁴⁰ van comprovar, a partir de la inhibició de la polimerització química del pirrol per part de la piridina, que la reacció química té lloc a través del mateix mecanisme proposat per Evans²⁶ per a la polimerització electroquímica del polipirrol.

IV.1.3. Morfologia i estructura

S'ha observat que hi ha una gran quantitat de factors que influeixen en la morfologia i les propietats mecàniques del polipirrol, des del material de l'electrode on es deposita, o la densitat de corrent emprada en la polimerització (quan s'obté electroquímicament) fins al dissolvent i l'electròlit, o la quantitat d'aigua i d'oxigen presents al sistema²⁶.

Tot i que per ^{13}C -RMN i XPS s'ha observat un cert desordre en l'estructura del polímer, el principal enllaç entre unitats de monòmer sembla ser via les posicions 2 i 5 de l'anell de pirrol, mentre que diversos treballs han establert que el seu pes molecular oscil·la entre les 6-7 unitats de monòmer i els diversos milers²⁶.

Tanmateix, Naarman *et al.* han publicat que densitats de corrent elevades en la síntesi electroquímica de polipirrol generen estructures en dues dimensions, que es distingeixen per una conductivitat més elevada front a les estructures monodimensionals (figura IV.4.)^{41,42}.

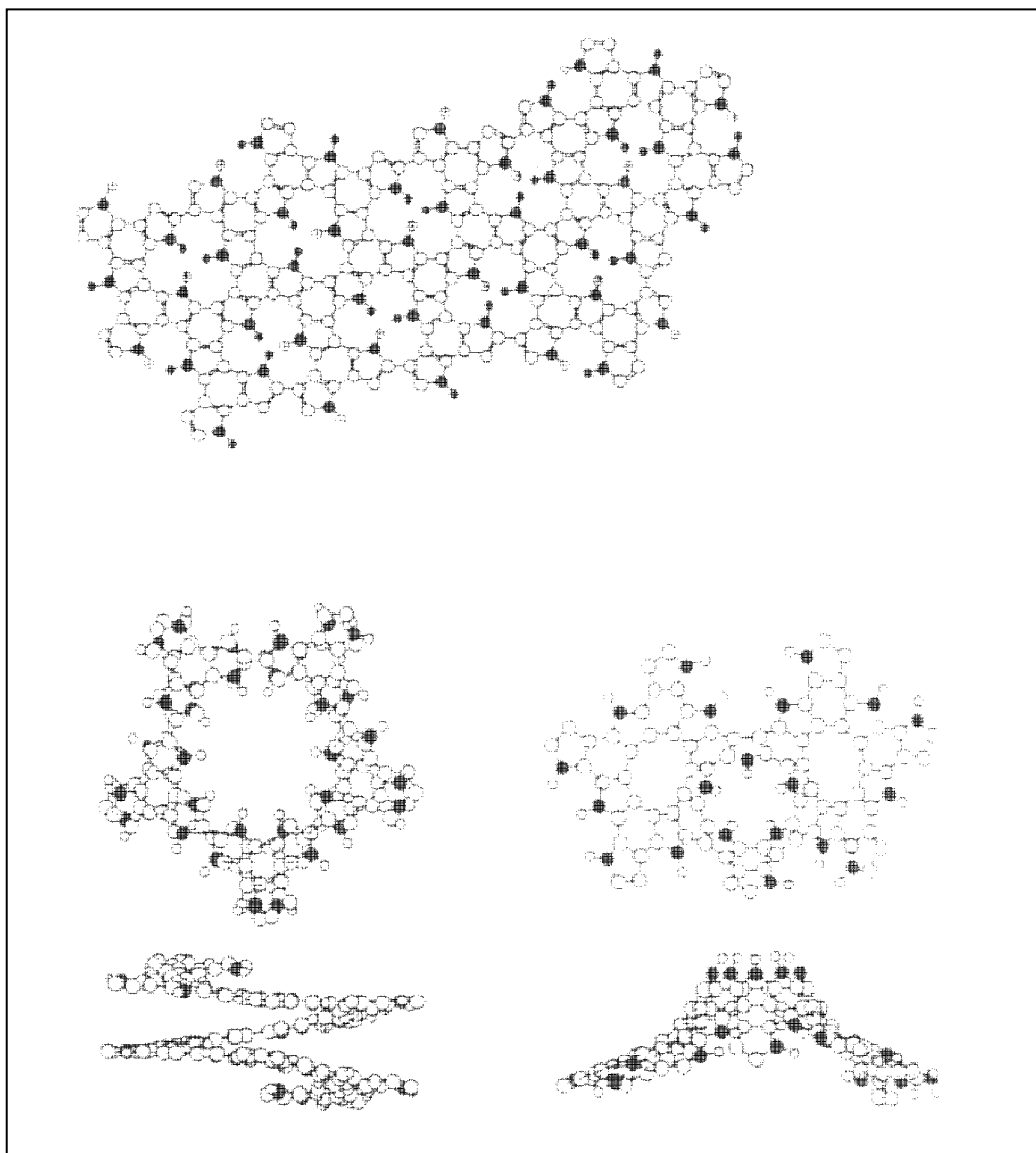


Figura IV.4. Estructures en dues dimensions proposades per Naarman (○:Carboni, ●:Nitrogen)

S'ha observat que les mostres de polipirrol obtingudes en presència d'aigua contenen quantitats d'oxigen que són anòmalament elevades⁴³, presentant per anàlisi elemental fórmules empíriques de la forma $C_4H_3NX_zO_y$, on X^- és el contraió dopant i z és el nivell de dopatge, amb valors de y entre 0.3 i 0.7. En tant que els mètodes de preparació, tant químics com electroquímics, impliquen la formació d'un catió radical per oxidació del pirrol i el seu atac per part d'altres cations radicals o molècules de pirrol com a nucleòfils, és d'esperar que el polímer resultant es vegi afectat per la nucleofília del dissolvent. Per tant, en medi aquós, el catió radical del pirrol pot ser atacat per la

mateixa aigua per a donar espècies no desitjades, tal i com es pot veure a la figura IV.5.⁴⁴

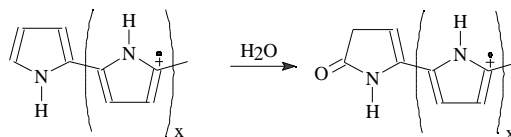


Figura IV.5. Esquema d'un possible atac nucleòfil per part de l'aigua sobre el catió radical format per l'oxidació del pirrol.

Tot i que la naturalesa de les espècies amb oxigen presents als materials així obtinguts encara no està clara, s'han suggerit tant grups carbonil com grups hidroxil. També s'ha descrit que la reacció directa del polímer en formació amb l'oxigen present al medi és una altra via per a la formació de carbonils en l'estructura polimèrica⁴⁵.

La presència dels grups oxigenats a l'estructura del polipirrol afecta les seves propietats elèctriques. En primer lloc, la resistència elèctrica serà més elevada degut als grups terminals i les cadenes polimèriques més curtes. D'altra banda, els films obtinguts en medi aquós són més porosos que aquells que se sintetitzen en medi orgànic, com es pot observar per SEM⁴⁴. Els grups hidroxil o carbonil formats en la superfície del polímer són més hidrofílics que els heterocicles de pirrol, donant lloc a grans valls i muntanyes en la seva estructura, ja que els centres hidrofòbics encarats a les molècules de dissolvent tenen tendència a agregar-se. En canvi, el polipirrol obtingut en dissolvents com l'acetonitril creix de manera més uniforme

També s'ha proposat l'adsorció per part del polipirrol del CO₂ ambiental quan, un cop sintetitzat, se l'exposa a l'aire^{34,46}, de manera que l'aplicació de buit sobre les mostres provoca una pèrdua de pes entre el 3 i el 6%. L'adsorció del CO₂ és un procés ràpid, arribant-se a la saturació, a temperatura ambient, en tan sols 10 o 15 minuts d'exposició.

Els estudis de microscòpia electrònica mostren que els processos de dopatge i desdopatge del polímer poden produir canvis morfològics importants. De fet, la incorporació dels ions en el polímer també té conseqüències en les propietats mecàniques. La creació d'espècies carregades electrònicament en el polímer poden modificar la rigidesa i longitud de les cadenes polimèriques individuals, i la incorporació dels contraions procedents de l'electròlit poden incrementar el volum de la

mostra de polímer, sobretot quan els ions estan associats amb la co-intercalació de molècules de dissolvent. Això obre la possibilitat de fer un control reversible de les propietats mecàniques per aplicació d'un voltatge, naixent així l'aplicació del polipirrol com a "actuador"⁴⁷⁻⁵⁰.

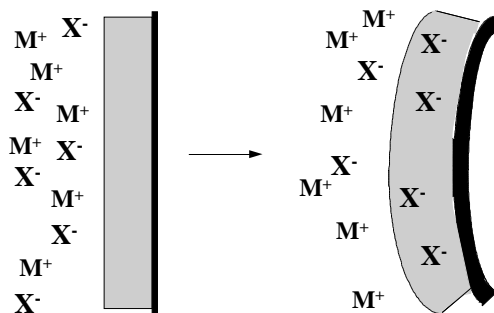


Figura IV.6. Esquema del canvi de forma d'un elèctrode macroscòpic de polímer conductor degut al canvi de volum causat per la inserció-expulsió d'anions durant els cicles de dopatge i desdopatge.

El canvi de les propietats mecàniques del polímer representa la conversió directa d'energia elèctrica o química a energia mecànica. L'efecte depèn de les diferents composicions i propietats del polímer a alts i baixos graus d'oxidació. Per al polipirrol, l'oxidació (per dopatge amb un anió) pot ser acompanyada per un gran augment de la porositat (superior al 40%) perquè una gran quantitat d'electròlit penetra en les cadenes juntament amb els contraions. Això provoca una expansió del volum tal i com s'il·lustra a la figura IV.6.⁴⁷

La presència a l'electròlit de dues espècies mòbils com són els anions i els cations pot complicar el procés de dopatge i per tant de les propietats mecàniques. L'oxidació pot tenir lloc tant amb la inserció d'anions com amb l'expulsió de cations, i la reducció amb la inserció de cations o l'expulsió d'anions. Si les mobilitats de les dues espècies són molt diferents la reducció pot esdevenir amb la inserció d'un catió ràpid, acompanyada per una expansió de volum. Per a restringir la mobilitat a només un ió és avantatjós que només un d'ells sigui prou gran com per a ser immobilitzat a l'interior del polímer⁴⁷.

El principal avantatge de l'aplicació dels electrodes polimèrics com a "actuators" és la possibilitat de ser controlats per voltatges més petits (<5V) que en els materials piezoelèctrics o electrorestringits, i la possibilitat d'un control acurat de la posició a través de l'estat electroquímic.

IV.1.4.L'HÍBRID POLIPIRROL-Fe(CN)₆ (PPI-HCF)

Malgrat que ja s'havien realitzat diversos estudis amb polipirrol dopat amb ferricianur abans de l'inici del present treball (veure la taula IV.2.), en cap d'ells s'havia plantejat la possibilitat d'usar aquest material per l'emmagatzematge d'energia o com a càtode en cel·les reversibles de liti. La literatura de la qual es disposa s'esquematitza a la taula IV.3.

Taula IV.3. Resum d'alguns dels treballs en els quals s'ha obtingut polipirrol amb l'anió ferricianur com a dopant mitjançant mètodes químics i electroquímics. La resta de literatura on s'utilitza una oxidació química per obtenir el mateix compost s'esquematitza a la taula corresponent a la síntesi química de polipirrol, juntament amb els altres agents oxidants emprats en els mateixos treballs.

Medi	Electròlit o agent oxidant	Conc pirrol	Mètode de polimerització	Substrat	Ref
H ₂ O	0.2M K ₃ Fe(CN) ₆	0.5M	Ox.Elec. PS a 0.85V (SCE)	Pt	51
H ₂ O	0.15M K ₄ Fe(CN) ₆ / 0.01M K ₃ Fe(CN) ₆	0.05M	Ox.Elec. PS a 0.75 i 1.25V (SCE)	Pt	52
H ₂ O/EtOH	0.15M K ₃ Fe(CN) ₆	0.15M	Oxidació Química	en solució	
H ₂ O	0.05M NaCl / 0.01-0.03M K ₄ Fe(CN) ₆	0.05M	Ox. Elec. PS a 0.7V (Ag/AgCl)	C vitri	53
H ₂ O	0.1M K ₃ Fe(CN) ₆	0.06M	Ox Elec. PS a 1V (SCE)	ITO	39
H ₂ O/EtOH	0.15M K ₃ Fe(CN) ₆	1.5M	Oxidació Química	en solució	54
H ₂ O	0.15M K ₄ Fe(CN) ₆ / 0.01M K ₃ Fe(CN) ₆	0.05M	Ox. Elec. PS a 0.75V (SCE)	Pt	
H ₂ O	0.2M KNO ₃ / 0.01M K ₃ Fe(CN) ₆	0.05M	Ox.Elec. PS a 0.7V (SCE)	Pt	
NM	0.1M (Bu ₄ N) ₃ Fe(CN) ₆	0.05M	Ox.Elec. GS 0.5 mA/cm ²	Pt	55
H ₂ O	0.1M K ₄ Fe(CN) ₆	0.1M	Ox.Elec. PS a 0.8V (SCE)	C vitri	56
H ₂ O	0.1M K ₄ Fe(CN) ₆	0.1M	Ox.Elec. PS a 0.8V (SCE)	Pt	57
H ₂ O	0.1M K ₄ Fe(CN) ₆	0.1M	Ox.Elec. PS a 0.8V (SCE)	Pt	58
H ₂ O	0.1M K ₄ Fe(CN) ₆	0.1M	Ox.Elec. PS a 0.7V (SCE)	Pt	59
H ₂ O	0.05-0.5M K ₄ Fe(CN) ₆	0.1-0.46M	Ox.Elec. GS amb I=30 μA o CSCV de -0.5 a 1.0V a 20mV/s	Pt	60
H ₂ O	10mM K ₄ Fe(CN) ₆	0.5M	Seqüència de polsos de 180 mV, duració 3s i amb 3s d'espera entre polsos	Pt	5
H ₂ O	0.1M K ₄ Fe(CN) ₆	0.1M	Ox.Elec. PS a 0.7V (SCE)	Pt	61

GS=Galvanostàtic, PS=Potenciostàtic, NM=nitrometà, CSCV=Continuous Scanning Cyclic Voltammetry

De fet, la gran majoria dels treballs realitzats amb polipirrol dopat amb HCF obtenen el polímer electroquímicament i amb la intenció de caracteritzar el comportament cinètic de l'anió incorporat durant la polimerització. En la majoria d'aquests estudis s'utilitza l'anió ferricianur per tal de disposar d'un anió electroactiu que pugui ser detectat mitjançant tècniques electroquímiques. Així, l'any 1981 Naofi *et al.*⁵¹ sintetitzen polipirrol dopat amb ferricianur emprant mètodes electroquímics, demostrant els seus resultats que es poden introduir espècies electroactives a l'interior del polipirrol.

Posteriorment s'han publicat diversos treballs on s'obté aquest material, però només en cinc d'ells, els anys 1985²⁹, 1987^{52,54}, 1988⁵⁷ i 1991⁴⁰, s'intenta la síntesi química de polipirrol dopat amb ferricianur. En dos d'ells es van fer estudis utilitzant dues sèries de diferents agents oxidants per sintetitzar químicament el polipirrol, obtenint-se en ambdós casos els resultats més satisfactoris amb FeCl₃. En dos treballs més, en medi aigua-etanol, la síntesi química es va fer paral·lela a l'electroquímica per tal de fer investigacions d'espectroscòpia Mössbauer, mentre que en el darrer treball es va fer la síntesi química del polipirrol amb diversos agents oxidants, de diferents capacitats d'oxidació, per tal de comprovar que el mecanisme seguit en la polimerització química d'aquest polímer era el mateix que el que s'havia postulat en la síntesi electroquímica.

Quant a l'obtenció electroquímica de polipirrols dopats amb ferricianur, Zinger i Miller⁵³, ja el 1984, van observar que podien provocar l'eliminació controlada del ferricianur d'un polipirrol obtingut per l'aplicació a l'elèctrode de polsos catòdics en medi aquós. Tres anys més tard⁵⁵ van constatar que la mida del catió emprat en l'electròlit aquós jugava un paper importantíssim durant la reducció del polímer dopat amb ferricianur. Van observar que, com més gran era el tamany del catió de l'electròlit, menor era l'expulsió del ferricianur de la matriu polimèrica, mentre que el catió s'incorporava a ella per arribar a l'electroneutralitat. En tant que els cations més grans haurien de difondre més lentament i, per tant, provocar abans l'expulsió del ferricianur, van proposar que el factor dominant era l'acidesa "suau" d'aquests cations, que preferirien els films de PPI-HCF, hidrofòbics però polaritzables, a l'aigua.

En estudis posteriors Lian i Dong^{56,57} van estudiar la influència que sobre el comportament redox dels films de PPI-HCF tenen la naturalesa dels cations de l'electròlit, la concentració d'aquest i el gruix del film de polipirrol. Van arribar a la conclusió que el ferricianur no era expulsat de la matriu polimèrica quan el radi hidratat del catió en la dissolució era petit i podia entrar fàcilment a l'interior del film de polipirrol i neutralitzar alguns dels ferricianurs. A més van confirmar mitjançant estudis de XPS i EDXS que quan el polipirrol es polimeritza electroquímicament a partir de dissolucions amb ferrocianur potàssic com a electròlit suport, l'anió s'incorpora com a Fe(CN)₆^{3-/4-} i no com a K_n⁺Fe(CN)₆⁽³⁻ⁿ⁾⁻⁽⁴⁻ⁿ⁾⁻.

L'any 1993 Michalska *et al.*⁶⁰ van usar el polipirrol dopat amb ferricianur com a sensor redox. Van emprar el film de polipirrol en la valoració de iodur amb una solució de tiosulfat, obtenint un salt de potencial en el punt d'equivalència a 29.0 ml, en bona concordança amb el valor teòric de 28.8 ml, i van arribar a la conclusió que el polipirrol pot ser usat com a elèctrode redox en el rang de potencial on és conductor, sense sobrepassar el potencial de +1V vs Ag/AgCl degut a la seva sobreoxidació. El mateix any Lee *et al.*⁵⁹ van realitzar polimeritzacions electroquímiques de polipirrol dopat amb ClO_4^- i $\text{Fe}(\text{CN})_6^{x-}$ a diferents temperatures i van observar que a prop de 30°C es produïa un màxim en la conductivitat i en la velocitat de polimerització. Aquest fet, juntament amb la interpretació dels espectres de FT-IR obtinguts per a les diferents mostres, els va fer proposar una estructura del polipirrol ramificada en lloc de la lineal habitual.

Posteriorment s'han realitzat diferents estudis electroquímics sobre el comportament redox de polipirrol dopat amb HCF, sobretot sobre la mobilitat dels anions insertats^{5,61}, i en els quals s'ha confirmat com el ferricianur és expulsat de la matriu polimèrica en medi aquós, a diferència del que succeeix amb anions més voluminosos com els heteropolitungstats que romanen ancorats dins de la matriu dels polímers conductors als seus híbrids.

Malgrat que, *a priori*, l'expulsió de l'anió electroactiu de la matriu polimèrica durant la reducció podria comportar l'exclusió de l'híbrid PPI-HCF com a possible càtode d'inserció de liti, aquest fet només s'ha constatat en materials obtinguts electroquímicament en medi aquós. Per tant, els híbrids poden mostrar un comportament totalment diferent emprats com a càtodes, tenint en compte que les cel·les reversibles de liti treballen amb electròlit orgànic. A més, en tant que es pretén preferentment obtenir l'híbrid químicament, aquest pot presentar una estructura diferent que condicioni la cinètica dels anions incorporats a la seva matriu. Totes aquestes consideracions ens van animar a prosseguir el present estudi amb l'ió ferricianur com a espècie molecular activa per tal de dur a terme un estudi sistemàtic dels seus híbrids amb polipirrol en diversos medis de cara al seu ús com a elèctrode d'inserció de liti, una decisió que, com veurem més endavant, ens va donar resultats interessants

IV.2. L'HÍBRID PPI-HCF OBTINGUT QUÍMICAMENT

IV.2.1. SÍNTESI

Per tal d'oxidar químicament el pirrol i obtenir el polímer conductor s'ha emprat l'anió ferricianur ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, HCF) com a agent oxidant sense necessitat d'afegir agents oxidants externs. En aquest procés no només s'oxiden els monòmers per obtenir el polímer sinó que, degut a que el potencial redox del polipirrol és menys positiu que el necessari per formar el polímer, també es produeix el seu "dopatge" (o oxidació), quedant el polipirrol carregat positivament i essent els anions que es troben al medi els compensadors de les càrregues positives (figura IV.7.). De fet, s'ha comprovat³⁰ que en la polimerització es consumeixen 2.3 electrons per cada molècula de pirrol, dels quals només 2 electrons corresponen a l'oxidació del monòmer. La resta d'electrons es consumeixen en l'oxidació del polipirrol.

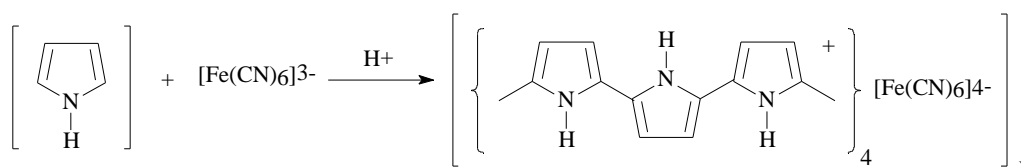


Figura IV.7. Esquema de la reacció entre el pirrol i el ferricianur en medi àcid (ja sigui en forma de HClO_4 o de $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$)

Es van realitzar estudis previs per tal de conèixer les condicions òptimes de reacció, obtenint-se bons resultats en medi aquós. S'ha observat que, en aquest cas, és necessària l'addició d'un àcid al medi per a obtenir una polimerització satisfactòria. En canvi, els intents de polimerització realitzats en medis no aquosos (com alcohol etílic o CH_3CN) no van donar els resultats esperats, obtenint-se rendiments molt baixos en el polímer, fins i tot després de llargs temps de reacció.

En un primer moment es va procedir a la utilització de reïnes de bescanvi catiònic per tal d'obtenir $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ a partir de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. D'aquesta manera s'evitava rigorosament la possibilitat que qualsevol altre anió, procedent de l'àcid, competís amb el ferricianur en el procés de dopatge del polipirrol. Aquest procediment, però, implicava haver de dur a terme el procés de bescanvi immediatament abans de cada polimerització, en ser el $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ inestable. Per aquest motiu es va procedir a usar una tècnica simplificada,

aprofitant la insolubilitat del KClO_4 i que es basa en la precipitació prèvia del KClO_4 en tractar la sal potàssica del ferricianur amb una dissolució de HClO_4 . D'aquesta manera s'obté una dissolució de $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ equivalent a l'obtinguda per cromatografia d'intercanvi catiònic però de manera molt més ràpida i senzilla (mètode b de la secció II.2.1).

Finalment també s'ha assajat un procediment més senzill fent servir directament HClO_4 com a àcid en el medi de reacció juntament amb el $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Malgrat que, *a priori*, l'anió perclorat podria ocupar posicions que haurien de correspondre al ferricianur, en realitat s'ha comprovat que no s'observa la presència d'anió perclorat en l'híbrid per espectroscòpia de FT-IR, tal i com es comentarà més endavant. Aquest fet s'atribueix a que durant la polimerització amb HClO_4 el perclorat és eliminat del medi de reacció en forma de KClO_4 *in situ* durant l'addició de l'àcid. Posteriorment es pot separar aquesta sal de l'híbrid per rentat exhaustiu del sòlid obtingut amb aigua. Tanmateix, si que s'observa una diferència important de morfologia del material segons si l'àcid usat durant la polimerització és un o l'altre. A nivell macroscòpic el sòlid obtingut amb HClO_4 forma partícules petites, en forma de pols, mentre que el material obtingut amb $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ és molt més esponjós.

A la bibliografia s'ha descrit que el polipirrol obtingut en medi aquós es caracteritza per la presència de grups hidroxil i carbonil en la seva estructura^{44,45} degut a que en aquest medi es produeix l'atac de l'aigua als cations radicals del polipirrol, generats durant la síntesi. L'extensió d'aquesta sobreoxidació, que dóna lloc a productes alternatius no desitjats, depèn del potencial, de la durada de la síntesi i de la composició de l'electròlit. Cal remarcar que, com ja s'esmenta a la literatura²⁶, en la síntesi dels polímers orgànics conductors, i especialment en el cas del polipirrol, apart de la naturalesa de l'electròlit, qualsevol petita variació en les condicions de síntesi produeix l'obtenció de polímers amb característiques diferents, cosa que dificulta la comparació de resultats entre grups de treball diferents. En general, però, es pot dir que per tal d'obtenir un polímer lineal i amb pocs defectes (tipus hidroxil o carbonil) a la seva estructura, s'hauria de realitzar una polimerització molt lenta, que afavorís l'ordenació dels monòmers en cadenes lineals, i en medi totalment exempt de fonts d'oxigen. En el nostre cas aquestes condicions no han estat possibles.

Malgrat que per definició el medi aquós emprat en l'obtenció de PPI-HCF pot generar polímers poc ordenats i probablement amb estructures molt allunyades de la ideal mostrada a la figura IV.7., s'ha intentat modificar algunes de les condicions per tal d'evitar al màxim processos secundaris no desitjats. Amb aquest objectiu s'han modificat els següents paràmetres de la reacció de polimerització:

1. *Temperatura.* S'ha termostatat el medi de reacció a diferents temperatures i s'ha comprovat la influència d'aquest factor en diferents propietats dels materials, com la conductivitat electrònica. Com era d'esperar, i com es comentarà més endavant, la disminució de la temperatura dóna lloc a híbrids amb conductivitats electròniques substancialment superiors, probablement degut a que l'absència de defectes en la cadena de pirrols permet una millor deslocalització electrònica.

2. *Addició dels reactius.* En un primer moment es van realitzar les síntesis per addició dels àcids sobre una dissolució aquosa de pirrol. Tanmateix, posteriorment també es van realitzar experiments es els quals es procedia a l'addició del pirrol sobre l'àcid per tal que la concentració de pirrol fos el més baixa possible, de manera que es produís un creixement més controlat del material. Aquesta modificació es va fer sempre en medis termostatats a 0°C, la temperatura que havia donat més bons resultats en la sèrie anterior, tot i que no es van observar diferències importants amb els materials obtinguts afegint l'àcid sobre la dissolució pirròlica.

3. *Atmosfera inert.* Durant la reacció de polimerització (també termostatada a 0°C) es va bombollear argó en la dissolució per tal de disminuir la concentració d'oxigen en el medi, en un intent de reduir la presència d'oxigen en forma de carbonils o hidroxils en l'estructura del polímer. Aquesta modificació sembla haver donat millors resultats que la síntesi a l'aire quan el material s'ha emprat com a càtode en cel·les reversibles de liti.

Els rendiments obtinguts per a les mostres sintetitzades a 0°C, amb agitació del medi de reacció durant 30 minuts després de l'addició dels reactius, oscil·len entre el 60 i 70% (definites com el número de mols de pirrol que passen a formar part del polímer, calculats a partir de la fórmula empírica de cadascun dels materials), ja sigui en les condicions habituals, amb modificació de l'ordre dels reactius o en atmosfera inert. S'ha observat que l'augment en la temperatura millora el rendiment obtingut en l'híbrid,

mentre que la filtració immediata del material just després de l'addició dels reactius el disminueix, probablement degut a que l'allargament del temps de reacció i l'augment de la temperatura ajuden a completar la reacció de polimerització.

IV.2.2. CARACTERITZACIÓ QUÍMICA

IV.2.2.1. Anàlisi elemental

Les anàlisis elementals de les mostres d'híbrids presenten continguts de C, N i H sistemàticament més baixos dels esperats, tal i com es pot observar a la taula IV.4. La relació PPI:Fe(CN)₆ s'ha calculat a partir dels percentatges de C i N presents a les mostres, de manera que la proporció d'aquests elements a l'híbrid seguís la mateixa relació que la seva proporció en les anàlisis elementals.

Taula IV.4. Percentatges calculats i experimentals dels diferents elements presents als híbrids PPI-HCF

Temperatura de síntesi	Fórmula teòrica		%C	%H	%N	%Fe*
0°C		experimental	52.98	3.30	21.53	5.53
	(PPI) _{9.9} Fe(CN) ₆	calculat	63.97	3.50	26.01	6.52
27°C		experimental	53.83	3.23	21.46	5.37
	(PPI) _{10.7} Fe(CN) ₆	calculat	64.53	3.56	25.75	6.15
49°C		experimental	51.58	2.97	19.99	4.61
	(PPI) _{12.2} Fe(CN) ₆	calculat	65.43	3.67	25.34	5.55

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

És necessari considerar oxígens i protons a les fórmules per tal d'obtenir percentatges dels elements abans esmentats que s'acostin als experimentals. Com s'ha comentat prèviament, els polipirrols que s'obtenen en medi aquós es caracteritzen per presentar oxígens i hidrògens que s'incorporen al polímer conductor en forma de carbonils i hidroxils, tal i com alguns autors han proposat anteriorment⁴³⁻⁴⁵.

A continuació s'adjunta una taula que resumeix els percentatges experimentals de C, H i N obtinguts per a algunes de les mostres sintetitzades químicament (a les temperatures indicades) i els percentatges teòrics calculats a partir de la fórmula proposada en la qual ja es té en compte l'oxigen i l'hidrogen que deu haver incorporat el polipirrol en el seu procés de síntesi.

Taula IV.5. Percentatges calculats i experimentals dels diferents elements presents als híbrids PPI-HCF considerant la presència d'oxigen i hidrogen.

Mostra		%C	%H	%N	%O	%Fe*	Fórmula teòrica
0°C	experimental	52.98	3.30	21.53		5.53	
	calculat	52.86	3.28	21.49	16.98	5.39	(PPI) _{9.9} Fe(CN) ₆ O ₁₁ H ₄
27°C	experimental	53.83	3.23	21.46		5.37	
	calculat	53.91	3.25	21.51	16.18	5.14	(PPI) _{10.7} Fe(CN) ₆ O ₁₁ H ₃
49°C	experimental	51.58	2.97	19.99		4.61	
	calculat	51.47	2.96	19.93	21.27	4.37	(PPI) _{12.2} Fe(CN) ₆ O ₁₇ H ₁

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

També s'han fet anàlisis elementals d'híbrids obtinguts en les millors condicions de temperatura, és a dir, 0°C, però amb petites modificacions de les condicions de síntesi per veure la influència d'aquests canvis en el polímer final. Aquestes modificacions pretenen, com s'ha comentat anteriorment, optimitzar l'estructura del polímer conductor, obtenir un creixement controlat de les cadenes i amb la menor quantitat possible de defectes estructurals.

Amb aquesta intenció s'han preparat mostres modificant l'ordre d'addició dels reactius, bé afegint el pirrol sobre una dissolució àcida de ferricianur en lloc de l'àcid sobre el pirrol (Mostra "Pirrol"), bé treballant en atmosfera inert (Mostra "Argó"), o bé modificant els dos paràmetres a la vegada (Mostra "P+A"). En aquests casos sempre s'ha mantingut l'agitació en el medi de reacció durant 30 minuts, després dels quals s'ha procedit al filtrat del sòlid format. Per a les mostres "Pirrol" i "P+A" s'han fet dos experiments diferents, anomenats 1 i 2 respectivament. Els valors obtinguts s'esquematitzen a la taula IV.6., on ja es té en compte la presència d'oxígens i hidrògens a les mostres.

Taula IV.6. Percentatges calculats i experimentals dels diferents elements presents als híbrids PPI-HCF obtinguts en condicions modificades, considerant la presència d'oxigen i hidrogen.

Mostra		%C	%H	%N	%O	%Fe	Fórmula teòrica
Pirrol 1*	experimental	50.98	4.29	20.73		5.57	
	calculat	50.70	4.26	20.61	19.25	5.17	(PPI) _{9,9} Fe(CN) ₆ O ₁₃ H ₁₆
Pirrol 2*	experimental	54.87	3.14	22.36			
	calculat	54.54	3.18	22.23	14.45	5.61	(PPI) _{9,81} Fe(CN) ₆ O ₉ H ₂
Argó	experimental	50.90	3.59	20.67		5.57	
	calculat	51.11	3.64	20.75	19.31	5.18	(PPI) _{9,96} Fe(CN) ₆ O ₁₃ H ₉
P+A 1**	experimental	50.68	3.88	20.68		5.65	
	calculat	50.71	3.90	20.69	19.48	5.23	(PPI) _{9,77} Fe(CN) ₆ O ₁₃ H ₁₂
P+A 2**	experimental	54.98	3.20	22.62			
	calculat	54.98	3.20	22.61	13.37	5.84	(PPI) _{9,45} Fe(CN) ₆ O ₈ H ₂

*Mostra obtinguda a 0°C emprant les condicions habituals però afegint lentament el pirrol sobre una dissolució àcida de ferricianur

**Mostra obtinguda a 0°C emprant les condicions habituals però fent la polimerització en atmosfera inert per bombolleig d'argó en el medi de reacció.

*** Mostra obtinguda a 0°C emprant les condicions habituals però afegint lentament el pirrol sobre una dissolució àcida de ferricianur i treballant en una atmosfera inert per bombolleig d'argó en el medi de reacció.

Com es pot observar a la taula anterior, hi ha diferències clares entre els dos tipus d'experiments, *1* i *2*, com ara el menor contingut d'oxigen i hidrogen a les mostres anomenades *2*. Aquest fet s'atribueix a un menor contingut d'aigua en aquestes mostres, degut a diferències en el procés de síntesi o d'assecat que no s'han pogut identificar.

IV.2.3. CARACTERITZACIÓ BÀSICA

IV.2.3.1. Anàlisi termogravimètrica (ATG)

Per tal de comprovar si part dels oxígens i hidrògens presents a les fórmules que s'han calculat a partir de l'anàlisi elemental es troben en el material en forma d'aigua (tot i l'assecat mínim de 12 hores al buit al que s'han sotmès totes les mostres abans d'analitzar-les) s'ha realitzat una anàlisi termogravimètrica dels híbrids obtinguts a 0°C, 27°C i 49°C. S'han escalfat les diferents mostres des de temperatura ambient fins a

250°C a una velocitat de 1°C per minut en atmosfera d'argó i un cop assolida aquesta temperatura s'ha mantingut durant dues hores.

A la figura IV.8., on es representa el termograma obtingut per a l'híbrid PPI-HCF sintetitzat a 0°C, es pot observar com es produeixen dues variacions brusques en el pes de la mostra. La primera, amb dues etapes a temperatures inferiors a 100°C, s'atribueix a la pèrdua de les molècules d'aigua absorbides pel material, mentre que la segona, a 250°C, és deguda a la degradació del polímer.

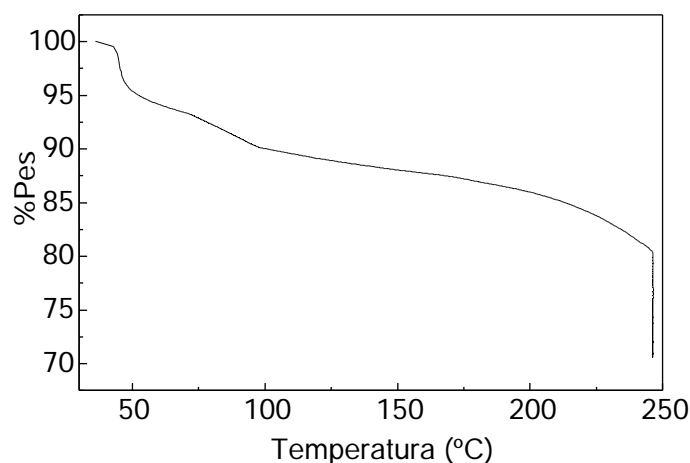


Figura IV.8. Anàlisi termogravimètrica de l'híbrid PPI-HCF en atmosfera d'argó. Velocitat d'escalfament: 1°C/min. La mostra es va mantenir 2 hores més a 250°C.

Si es considera la variació de massa que té lloc entre temperatura ambient i 100°C i se l'atribueix a l'aigua retinguda pel material, es pot obtenir una nova fórmula empírica per a cada mostra de l'híbrid PPI-HCF que inclogui aquest factor. Les fórmules obtingudes per als tres materials analitzats es resumeixen a la taula IV.7.

Taula IV.7. Fórmules empíriques calculades a partir dels termogrames per a les mostres obtingudes a diferents temperatures en les condicions habituals

Mostra	Fórmula empírica (incloent H ₂ O)
PPI-HCF sintetitzat a 0°C	(PPI) _{9,9} [Fe(CN) ₆]·5.2H ₂ O·O _{5,8}
PPI-HCF sintetitzat a 27°C	(PPI) _{10,7} [Fe(CN) ₆]·4.9H ₂ O·O _{6,1}
PPI-HCF sintetitzat a 49°C	(PPI) _{12,2} [Fe(CN) ₆]·6.4H ₂ O·O _{9,6}

És interessant observar que el contingut d'aigua és aproximadament el mateix independentment de la temperatura de síntesi, mentre que el contingut d'oxigen enllaçat covalentment augmenta amb aquesta temperatura.

Els percentatges calculats dels diferents elements que componen els híbrids tenint en compte aquestes noves fórmules empíriques que incorporen l'aigua absorbida es resumeixen, juntament amb els valors experimentals, a la taula IV.8.

Taula IV.8. Percentatges calculats i experimentals dels diferents elements presents als híbrids PPI-HCF obtinguts en condicions modificades, considerant la presència d'aigua absorbida i d'oxigen addicional.

Mostra		%C	%H	%N	%O	%Fe*	Fórmula teòrica
0°C	experimental	52.98	3.30	21.53		5.53	
	calculat	52.53	3.88	21.36	16.88	5.36	(PPI) _{9,9} [Fe(CN) ₆]·5.2H ₂ O·O _{5,8}
27°C	experimental	53.83	3.23	21.46		5.37	
	calculat	53.60	3.81	21.39	16.09	5.11	(PPI) _{10,7} [Fe(CN) ₆]·4.9H ₂ O·O _{6,1}
49°C	experimental	51.58	2.97	19.99		4.61	
	calculat	51.63	3.91	19.99	20.08	4.38	(PPI) _{12,2} [Fe(CN) ₆]·6.4H ₂ O·O _{9,6}

Per tant es pot concloure que la síntesi química de l'híbrid PPI-HCF permet obtenir materials amb diferent proporció d'anió ferricianur, que absorbeixen aproximadament unes 5 molècules d'aigua per fórmula unitat i que incorporen a la seva estructura entre 0.6 i 0.8 oxígens per anell de pirrol.

S'ha dut a terme el mateix estudi termogravimètric sobre les mostres obtingudes a 0°C però modificant l'ordre dels reactius (Mostra "Pirrol"), treballant en atmosfera inert (mostra "Argó") o bé modificant aquests dos paràmetres a la vegada, de la mateixa manera que s'ha indicat a l'apartat anterior (mostra P+A). De nou s'ha observat que els híbrids perdien pes abans dels 100°C, fet que també s'ha atribuït a la pèrdua d'aigua absorbida en el polímer. Tenint en compte aquesta consideració s'han trobat unes fórmules empíriques per als híbrids (taula IV.9.) i s'han recalculat els percentatges teòrics dels diferents elements, que s'esquematitzen, juntament amb els percentatges experimentals, a la taula IV.10.

Taula IV.9. Fórmules empíriques calculades a partir dels termogrames per a les mostres obtingudes a 0°C modificant lleugerament les condicions habituals

Mostra	Fórmula empírica (incloent H ₂ O)
Pirrol 1*	(PPI) _{9,90} [Fe(CN) ₆]·4.7H ₂ O·O _{8,3} ·H _{5,6}
Pirrol 2*	(PPI) _{9,81} [Fe(CN) ₆]·4.4H ₂ O·O _{3,56}
Argó**	(PPI) _{9,96} [Fe(CN) ₆]·5.0H ₂ O·O ₈
P+A***1	(PPI) _{9,77} [Fe(CN) ₆]·4.8H ₂ O
P+A***2	(PPI) _{9,45} [Fe(CN) ₆]·4.0H ₂ O·O _{4,02}

Taula IV.10. Percentatges calculats i experimentals dels diferents elements presents als híbrids PPI-HCF obtinguts modificant les condicions habituals, considerant la presència d'aigua absorbida i d'oxigen adicional.

Mostra		%C	%H	%N	%O	%Fe	Fórmula
Pirrol 1*	experimental	50.98	4.29	20.73		5.57	
	calculat	50.75	4.17	20.63	19.27	5.17	(PPI) _{9,9} [Fe(CN) ₆]·4.7H ₂ O·O _{8,3} ·H _{5,6}
Pirrol 2*	experimental	54.87	3.14	22.36			
	calculat	55.04	3.91	22.43	12.96	5.66	(PPI) _{9,81} [Fe(CN) ₆]·4.4H ₂ O·O _{3,56}
Argó	experimental	50.90	3.59	20.67		5.57	
	calculat	51.07	3.73	20.73	19.29	5.18	(PPI) _{9,96} [Fe(CN) ₆]·5.0H ₂ O·O ₈
P+A 1**	experimental	50.68	3.88	20.68		5.65	
	calculat	50.71	3.90	20.69	19.48	5.23	(PPI) _{9,81} [Fe(CN) ₆]·4.8H ₂ O
P+A 2**	experimental	54.98	3.20	22.62			
	calculat	54.63	3.80	22.47	13.29	5.79	(PPI) _{9,45} [Fe(CN) ₆]·4.0H ₂ O·O _{4,02}

*Mostra obtinguda a 0°C emprant les condicions habituals però afegint lentament el pirrol sobre una dissolució àcida de ferricianur

**Mostra obtinguda a 0°C emprant les condicions habituals però fent la polimerització en atmosfera inert per bombolleig d'argó en el medi de reacció.

*** Mostra obtinguda a 0°C emprant les condicions habituals però afegint lentament el pirrol sobre una dissolució àcida de ferricianur i treballant en una atmosfera inert per bombolleig d'argó en el medi de reacció.

En primer lloc cal comentar que, si es consideren únicament els experiments 2, les modificacions realitzades en les condicions de síntesi impliquen una millora en les propietats de les mostres, que tenen un contingut d'oxigen al voltant del 13% (inferior, per tant, al 16% final de les mostres obtingudes a la mateixa temperatura però amb goteig de l'àcid i en atmosfera d'aire) i només 0.4 oxígens per anell de pirrol. Tanmateix, als experiments 1 succeeix tot el contrari, és a dir, el percentatge d'oxigen es troba al voltant del 19% i és per tant similar al de la mostra obtinguda a 49°C en les condicions habituals, i la quantitat d'oxigen és de 0.8 unitats per anell de pirrol, tot i que el lleugerament superior contingut d'aigua d'aquests casos podria haver afectat les seves

característiques. Per tant deu existir algun paràmetre sintètic o d'assecat que afecta al contingut en oxigen o aigua en les mostres que no s'ha pogut determinar i que explicaria la variabilitat en les anàlisis obtingudes.

IV.2.3.2. Conductivitat

Com s'ha comentat amb anterioritat, són molts els paràmetres sintètics que influeixen en les propietats dels híbrids obtinguts químicament. S'ha observat que la conductivitat electrònica, que oscil·la aproximadament entre els 0.5 i 60 S/cm segons les condicions emprades en la síntesi, es veu especialment afectada per dos factors: la temperatura a la qual es porta a terme la polimerització i l'envelliment amb el temps dels híbrids en contacte amb l'aire.

a) Influència de la temperatura durant la reacció de polimerització

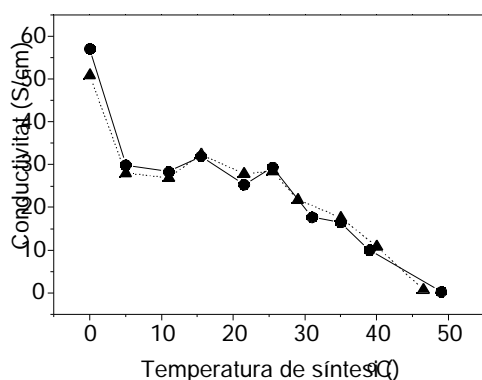
En treballs anteriors sobre polimerització electroquímica de pirrol amb altres anions diferents al ferricianur s'havia observat un cert efecte de la temperatura de polimerització en l'estructura i la velocitat de polimerització obtinguts^{33,35,62}, mentre que a la síntesi química de polipirrol dopat amb altres anions s'havia establert que el rang òptim de temperatura era de 0-14°C³². Tanmateix, no es tenia coneixement de cap estudi sistemàtic de la influència de la temperatura en la polimerització del pirrol. Amb el nostre treball hem pogut constatar que la temperatura juga un paper molt important en la síntesi química de l'híbrid PPI-HCF, similar al jugat per la densitat de corrent a la síntesi electroquímica del polipirrol dopat amb anions no electroactius^{8,63}.

Els híbrids PPI-HCF s'han obtingut seguint dos procediments lleugerament diferents i que impliquen la utilització de HClO₄ o H₃Fe(CN)₆ com a àcids. En el primer cas s'ha afegit l'àcid perclòric sobre el medi de reacció, barreja de pirrol i K₃Fe(CN)₆ en medi aquós, termostatat a la temperatura desitjada. En el segon s'ha aprofitat la insolubilitat del KClO₄, que s'ha separat prèviament a la reacció per barreja de K₃Fe(CN)₆ i HClO₄, de manera que l'únic anió present en el medi de reacció era el ferricianur. A continuació s'ha afegit el H₃Fe(CN)₆ obtingut d'aquesta manera sobre una dissolució termostatada de pirrol en aigua.

D'altra banda també s'han dut a terme, per a cadascun d'aquests procediments, dues sèries d'experiments. En la primera s'ha mantingut durant 30 minuts l'agitació en el medi de reacció termostatada, mentre que en la segona el sòlid format durant l'addició de l'àcid s'ha filtrat immediatament després de finalitzar aquest procés.

Com es pot observar a la figura IV.9., la conductivitat electrònica dels híbrids (mesurada segons el mètode de Van der Pauw⁶⁴) disminueix en augmentar la temperatura de síntesi. Aquest fet s'atribueix a l'increment del nombre de defectes en l'estructura del polímer en obtenir-lo a temperatura més elevada, defectes que interrompen la deslocalització a través del sistema d'enllaços .

a)



b)

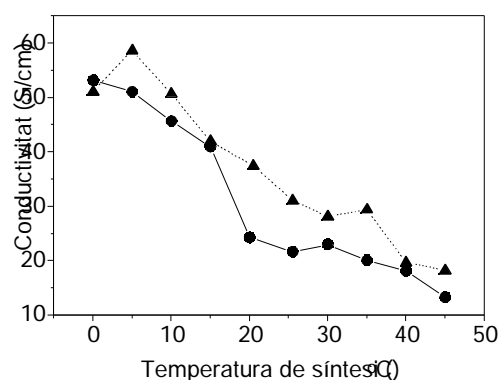


Figura IV.9. Dependència de la conductivitat electrònica dels híbrids PPI-HCF amb la temperatura de polimerització utilitzant HClO_4 (●) o $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (▲) com a àcid a) mantenint l'agitació en el medi durant 30 min b) amb filtració immediata després de l'addició de l'àcid

Es pot observar com en les dues sèries d'experiments es produeix un augment de la conductivitat electrònica de les mostres amb la disminució de la temperatura de polimerització. D'acord amb aquests resultats, les millors condicions per obtenir híbrids PPI-HCF amb la conductivitat electrònica més elevada serien baixes temperatures (especialment 0°C) i agitació durant 30 minuts. El fet de perllongar el temps de reacció a 30 minuts millora la reproducibilitat de les propietats dels materials obtinguts i, a la vegada, permet augmentar el rendiment en els híbrids.

En vista de la relació entre temperatura de síntesi i conductivitat, es va considerar oportú analitzar el contingut de ferro de mostres preparades a diverses temperatures per comprovar si els canvis de conductivitat es deuen a nivells variables de dopatge. El contingut en HCF als híbrids s'ha calculat a partir de la quantitat de ferro, que es determina per absorció atòmica del residu de calcinació de l'híbrid. Hem pogut observar (figura IV.10.) que el percentatge en pes d'anió electroactiu és més alt (proper al 25% en pes) en els híbrids obtinguts a temperatura més baixa i que també són els que presenten una conductivitat electrònica més elevada. Això indica que el nivell de dopatge és superior a les mostres preparades a baixa temperatura. Aquest resultat és en certa forma inesperat, però concorda perfectament amb la millor conductivitat de les mostres preparades a baixa temperatura. Els resultats del nostre treball impliquen que la millora de la conductivitat pot no ser només l'efecte d'un millor creixement de les cadenes conjugades sinó també d'un més gran nivell de dopatge en les mateixes assolit a més baixes temperatures.

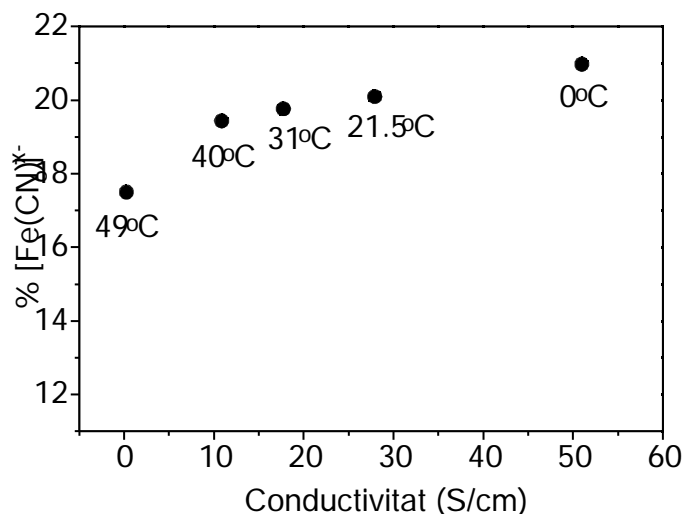
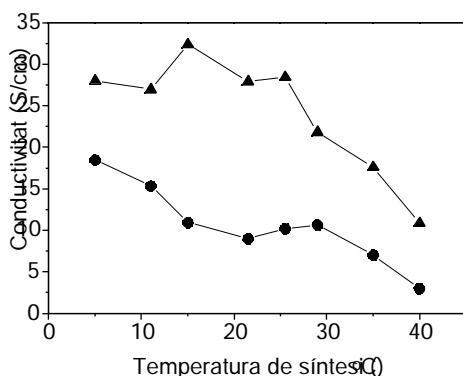


Figura IV.10. Relació entre la conductivitat electrònica i la quantitat de ferricianur (percentatge en pes respecte a l'híbrid) per a mostres obtingudes a diferents temperatures. Els materials polimeritzats a 0, 21 i 40°C s'han obtingut emprant $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ com a àcid, mentre que els polimeritzats a 31 i 49°C s'han sintetitzat utilitzant l'àcid HClO_4 . Com es pot observar, en augmentar la temperatura disminueixen tant el percentatge el pes en ferricianur com la conductivitat de les mostres

b) Influència de l'envelliment dels híbrids PPI-HCF a l'aire

Treballs anteriors al nostre havien determinat que d'altres polipirrols conductors no eren totalment estables a l'aire^{33,65}, havent-se observat una disminució de la conductivitat amb el temps. Per tal de comprovar si aquest fenomen també es presentava als híbrids PPI-HCF es van tornar a mesurar les conductivitats electròniques després d'un període de 30 dies en els quals els materials es van emmagatzemar en vials sense cap més precaució. Com es pot observar a la figura IV.11. en aquest període de temps la conductivitat electrònica es redueix sensiblement.

a)



b)

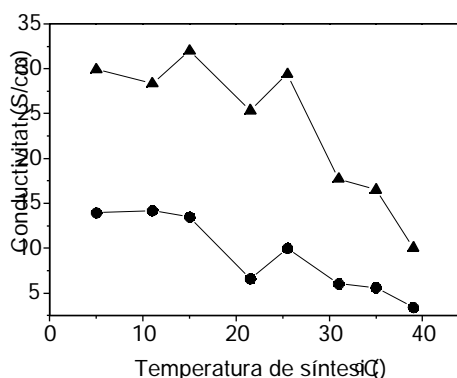


Figura IV.11. Gràfics de la conductivitat electrònica dels híbrids PPI-HCF mesurada immediatament després de ser sintetitzats (▲) i després de 30 dies (●) respecte a la temperatura de polimerització per als materials obtinguts amb agitació de 30 minuts
a) utilitzant $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ com a àcid b) utilitzant HClO_4 com a àcid

A més d'aquesta primera observació es pot constatar que la disminució en la conductivitat és directament proporcional a la conductivitat inicial dels híbrids (acabats de sintetitzar). La figura IV.12., que correspon als experiments sense agitació de 30 minuts, mostra la relació lineal entre ambdues variables. Per a les mostres obtingudes després d'agitació de 30 minuts es pot observar una relació similar però amb una considerable dispersió per a les dades a baixa temperatura (5-15°C).

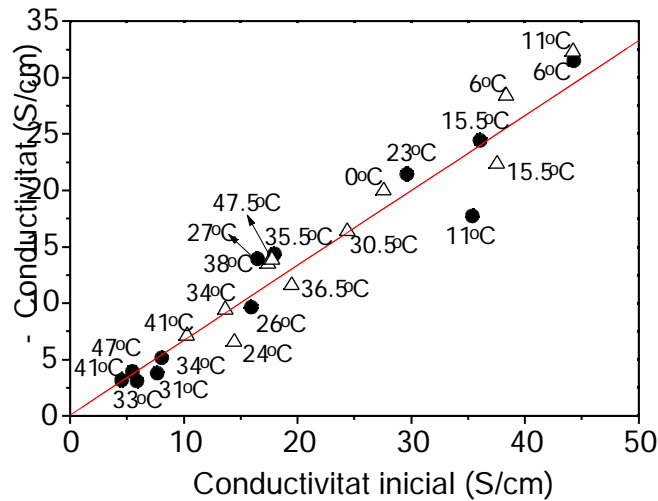


Figura IV.12. Gràfic de la disminució de la conductivitat electrònica dels híbrids respecte a la conductivitat inicial per als experiments sense agitació de 30 minuts i emprant HClO_4 com a àcid (●) o $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ com a àcid (△)

Aquest comportament sembla indicar que, malgrat que els híbrids obtinguts a temperatures més baixes presenten una millor conductivitat electrònica que els que s'han polimeritzat a temperatures elevades, en contacte amb l'aire tots ells deriven cap a un mateix estat final, termodinàmicament més estable i caracteritzat per una conductivitat electrònica relativament baixa. Per tant s'aconsella preservar els híbrids del contacte amb l'aire i utilitzar-los el més aviat possible com a càtodes en cel·les reversibles de liti per tal de poder analitzar les seves propietats en condicions òptimes de conductivitat del material.

S'han fet noves mesures de conductivitat d'algunes de les mostres obtingudes a diferents temperatures després de 15 mesos de la seva síntesi i emmagatzemades sense cap precaució especial. La figura IV.13. mostra que, tot i que es produeix una disminució substancial en la conductivitat després d'aquest temps d'envelliment, existeix la mateixa tendència observada inicialment per la qual disminueix la conductivitat en augmentar la temperatura de síntesi dels híbrids.

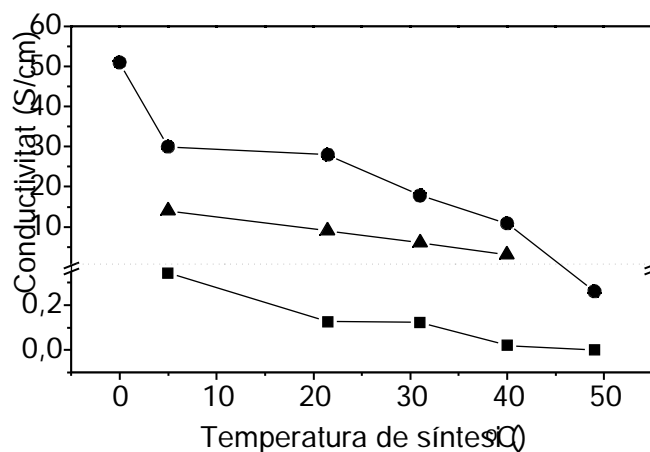


Figura IV.13. Gràfic de la conductivitat electrònica dels híbrids PPI-HCF mesurada immediatament després de ser sintetitzats (●), després de 30 dies (▲) i després de 15 mesos (■) respecte a la temperatura de polimerització

També s'ha determinat de nou la quantitat de ferricianur present a les mostres després d'aquest llarg període d'envelliment, observant-se (figura IV.14.) que es conserva la tendència de que a conductivitat electrònica més elevada el contingut de ferricianur en l'híbrid és també més elevat.

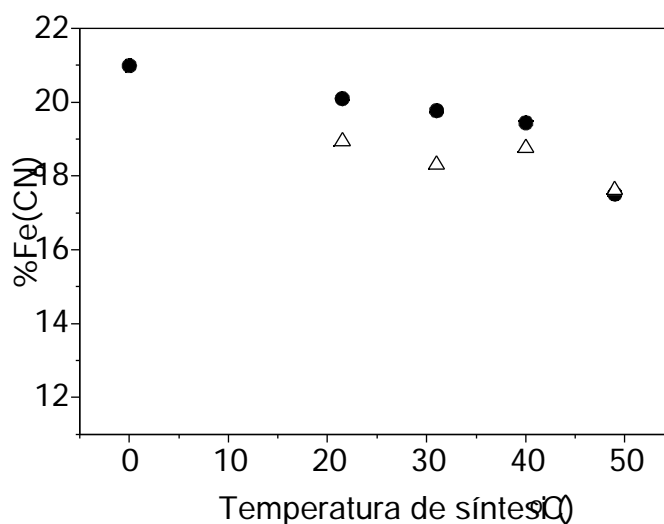


Figura IV.14. Relació entre la temperatura de síntesi i la quantitat de ferricianur (percentatge en pes respecte a l'híbrid) per a mostres obtingudes a diferents temperatures. La determinació del percentatge de ferricianur es va fer immediatament després de la síntesi (●) o després de 15 mesos (△).

Tanmateix, els percentatges d'anió electroactiu han disminuït lleugerament respecte al valors obtinguts poc després de la síntesi dels polímers. Aquest fet no s'atribueix a la pèrdua de l'anió sinó a la degradació del polímer orgànic, que en aquest temps pot haver incorporat defectes a la seva estructura produint-se un augment en el seu pes, fet que derivaria en la disminució del pes total d'anió electroactiu respecte a l'híbrid PPI-HCF. Aquesta hipòtesi concorda amb la menor variació del percentatge del ferricianur després dels 15 mesos en les mostres obtingudes a temperatures més elevades, en les quals ja es devia produir una important incorporació de carbonils i d'altres defectes durant la mateixa polimerització, de manera que el canvi de pes posterior ha de ser menor.

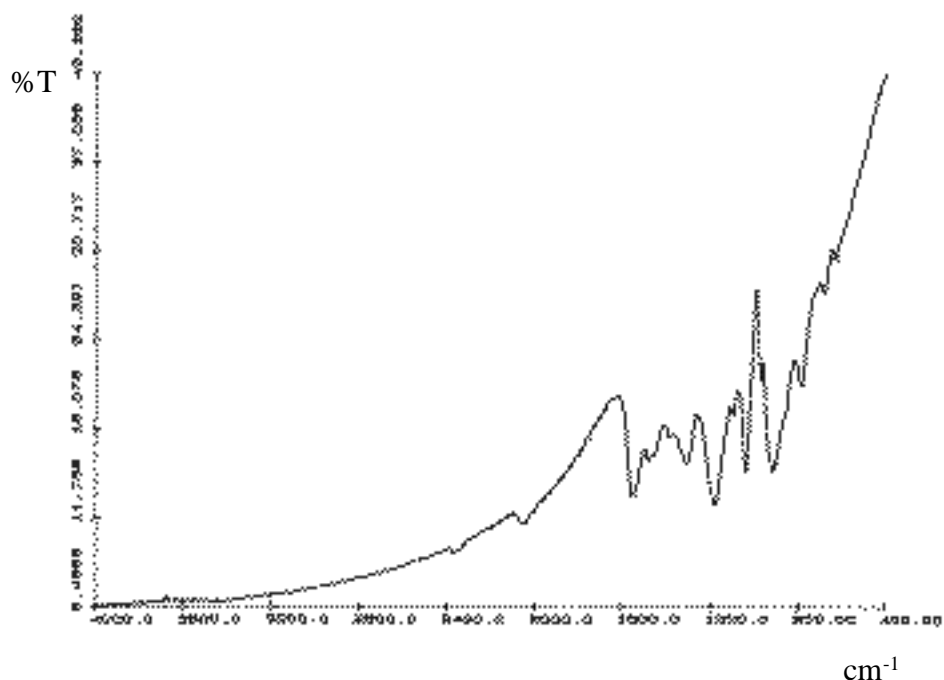
c) Influència de l'atmosfera inert i la inversió de l'addició dels reactius

S'han fet mesures de conductivitat de les mostres obtingudes amb les dues modificacions estudiades, és a dir, el bombolleig d'argó durant la polimerització per evitar la presència d'oxigen en el medi de reacció i l'addició del pirrol per goteig sobre la dissolució àcida de $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, així com de la mostra sintetitzada aplicant les dues variacions anteriors a la vegada.

Els valors de conductivitat obtinguts a les mostres sintetitzades a 0°C immediatament després de la seva síntesi han sigut de 39.3, 38.5 i 37.4 S/cm respectivament. Tot i que aquests valors són inferiors als obtinguts a les mostres equivalents a les condicions habituals, de 50 S/cm aproximadament, també són superiors als 30 S/cm dels híbrids equivalents sintetitzats a 5°C . Per tant es pot considerar que les conductivitats mesurades estan dins del marge esperat, malgrat que era desitjable l'obtenció de valors més elevats en aquest cas ja que les modificacions en les condicions sintètiques pretenien disminuir la presència de defectes estructurals.

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

A la figura IV.15. es presenta l'espectre infraroig de les mostres de l'híbrid PPI-HCF sintetitzat químicament. Es poden observar bandes característiques de polipirrol⁶⁶⁻⁶⁹ esquematitzades a la taula IV.11., mentre que la inserció de l'anió ferricianur a l'interior de la matriu polimèrica es confirma per la banda que apareix al voltant de 2050 cm^{-1} i que s'atribueix a la deformació del triple enllaç C N en aquest anió. Bàsicament no hi ha diferències entre els espectres de FT-IR dels híbrids obtinguts a diferents temperatures o en condicions de síntesi lleugerament modificades (atmosfera inert o



modificació en l'ordre d'addició dels reactius).

Figura IV.15. Espectre FT-IR per a l'híbrid PPI-HCF sintetitzat químicament

Taula IV.11. Valors de freqüència (cm^{-1}) i assignació de les bandes observades per FT-IR per al polipirrol a l'híbrid PPI-HCF.

Posició de la banda (cm^{-1})	Assignació ⁶⁶⁻⁶⁹
770-790	C-H fora del pla
1040	C-H i N-H en el pla
1170	Vibració de l'anell
1300	C-H en el pla
1380	Vibració de l'anell, contribucions C=C/C-C i C-N
1450	Vibració de l'anell, contribucions C=C/C-C i C-N
1540	Estirament C=C/C-C

Quan la síntesi s'efectua utilitzant HClO_4 com a àcid, malgrat la presència de l'anió perclorat en el medi de reacció durant la polimerització, l'espectre de FT-IR del sòlid obtingut no presenta cap de les bandes característiques del perclorat. Per tant podem concloure que en cap dels casos es produeix la inserció d'aquest anió en la matriu de polipirrol.

Tot i que en períodes curts de temps no s'observen diferències significatives en els espectres de FT-IR que poguessin donar informació sobre el procés d'envelliment dels híbrids (que provoca la disminució de la conductivitat), quan s'analitzen les mostres després de 15 mesos de ser sintetitzades si que es troben variacions en l'espectre de FT-IR (figura IV.16.).

%T

cm^{-1}

Figura IV.16. Espectre FT-IR de l'híbrid PPI-HCF sintetitzat químicament, quinze mesos després de la seva síntesi

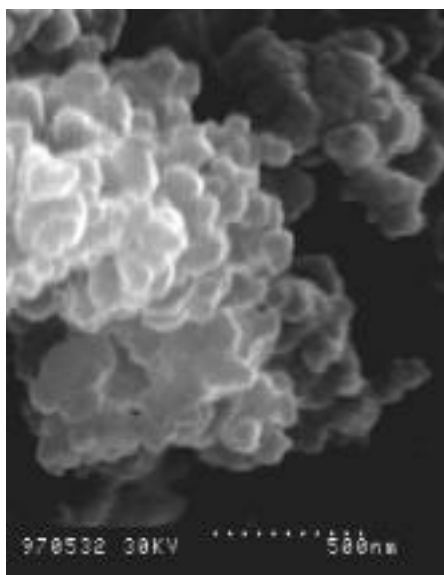
La diferència fonamental entre els dos espectres reproduïts a les figures IV.15. i IV.16. és que, en el segon cas, la cua de la banda de transferència de càrrega que donava el fons corbat a l'espectre de la figura IV.15. ha disminuït considerablement de manera que permet veure amb major claredat les bandes corresponents tant al polipirrol com a l'anió ferricianur. Aquesta observació concorda amb el fet que la conductivitat en aquest període també hagi patit una disminució considerable. A la vegada aquest fet ens permet

constatar la presència de bandes al voltant de 1750 cm^{-1} atribuïdes a grups carbonil i també dues bandes a la zona de 3000 cm^{-1} que corresponen a les tensions N-H i O-H.

IV.2.3.4. Microscòpia electrònica d'escombrat (SEM)

El material híbrid PPI-HCF presenta una morfologia globular i de gran porositat, de manera similar a d'altres derivats de polipirrol descrits a la bibliografia^{37,70-72}. Com es pot observar a les fotografies adjuntes, la morfologia dels híbrids és molt similar per als materials obtinguts seguint cadascun dels dos mètodes sintètics (a la mateixa temperatura de síntesi), si bé la mida dels glòbuls és aproximadament el doble quan l'àcid emprat és $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

a)



b)

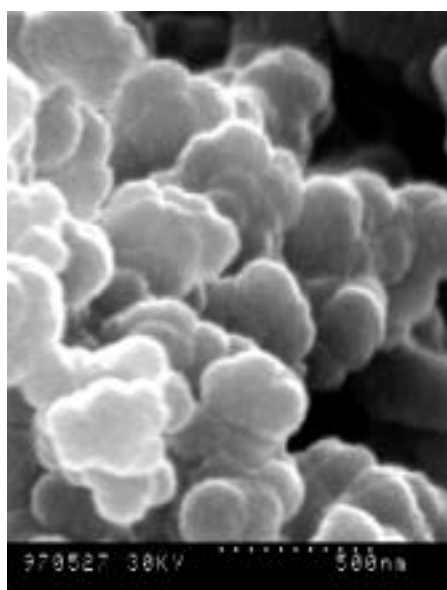


Figura IV.17. Microscòpia Electrònica d'Escombrat per a l'híbrid PPI-HCF obtingut a 5°C i amb agitació de 30 minuts
a)emprant HClO_4 com a àcid b)emprant $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ com a àcid

IV.2.4. CARACTERITZACIÓ ELECTROQUÍMICA EN MEDI AQUÓS

S'han preparat pastilles (10 T) amb els diferents híbrids sintetitzats químicament i s'han analitzat per voltamperometria cíclica en LiClO_4 1M, HClO_4 1M o HCl 1M. Als primers experiments es va observar que hi havia una gran dificultat per obtenir ones redox en els voltamperogrames cíclics, de manera que es va decidir treballar amb pastilles poroses, obtingudes per l'addició d'un dissolvent orgànic durant el procés de mòlta i la seva eliminació posterior de la pastilla per rentat amb éter dietílic o bé per barreja de l'híbrid amb un cert percentatge de grafit. Treballant amb elèctrodes formats per pastilles preparades amb un 20% en pes de grafit i analitzades en HClO_4 1M i emprant velocitat d'escombrat molt lentes (0.075 mV/s) s'han pogut detectar processos específics que, com es pot veure a la figura IV.18., no són reversibles.

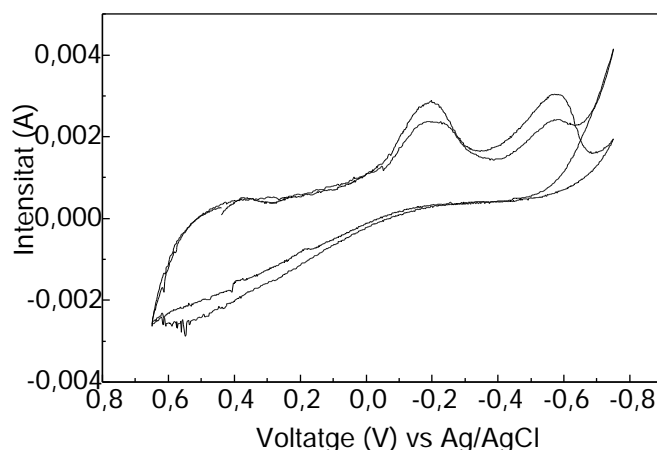


Figura IV.18. Voltamperogrames cíclics (velocitat d'escombrat 0.075 mV/s) en HClO_4 1M d'una pastilla d'híbrid PPI-HCF obtingut químicament a 0°C i amb un 20% de grafit.

És important remarcar que després de l'anàlisi electroquímica per VC en medi aquós dels materials en forma de pastilla, l'electròlit utilitzat presenta sempre un color groguenc. S'ha comprovat que aquesta coloració és deguda a l'anió ferricianur que ha sigut expulsat de la matriu polimèrica, ja que per addició d'una dissolució de FeCl_2 a l'electròlit s'aprecia clarament coloració blavenca per formació de blau de prússia (prova qualitativa positiva per a la presència de ferricianur). També s'ha analitzat l'electròlit per espectroscòpia d'UV-Vis. Les bandes observades en l'espectre, tot i que poc intenses, coincideixen amb les que també presenta una dissolució aquosa patró de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0.5mM (figura IV.19.).

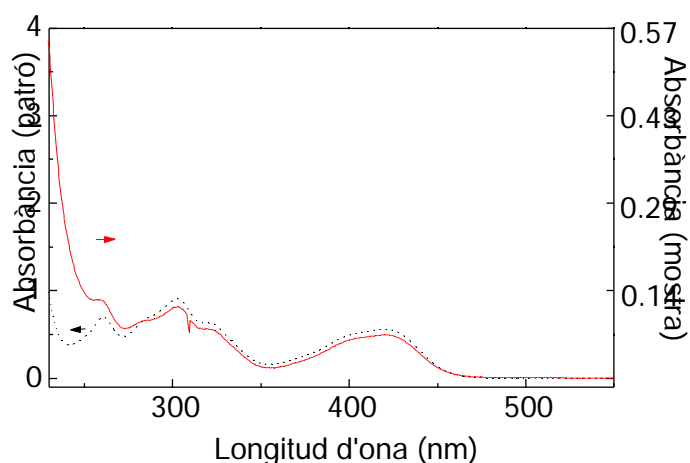


Figura IV.19. Espectre d'UV-Vis a) d'electròlit LiClO_4 1M després d'haver realitzat un VC d'una pastilla d'híbrid PPI-HCF (---) b) d'una dissolució patró de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0.5mM (.....)

Amb l'objectiu de fer una mesura semiquantitativa de l'anió que és expulsat de la matriu polimèrica durant la reducció en medi aquós, s'ha dut a terme la reducció electroquímica d'un elèctrode de PPI-HCF durant 16 hores en LiClO_4 0.5M a -0.4V (vs Ag/AgCl) i s'ha mesurat l'espectre d'UV-Vis de l'electròlit abans i després de la reducció. A partir de l'absorbància de l'ona que apareix a 302 nm en una dissolució patró de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1mM i mitjançant la llei de Beer, s'ha calculat l'absortibilitat molar ($=1697 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$) i s'ha determinat la concentració d'anió ferricianur en l'electròlit de reducció. Tenint en compte el percentatge de ferricianur a l'híbrid i la fracció de pastilla en contacte amb l'electròlit, s'ha determinat que aproximadament un 40% de les molècules de ferricianur són expulsades de la matriu polimèrica durant la reducció en aquestes condicions. D'altra banda, tot i que confirmada l'expulsió de l'anió electroactiu de la matriu polimèrica, l'espectroscòpia FT-IR de la pastilla de l'híbrid després de ser analitzada per VC encara mostra la presència de la banda a 2050 cm^{-1} i a més amb una intensitat similar, de manera que s'ha de considerar que l'eliminació del ferricianur no és total per a les pastilles emprades, almenys amb un número de cicles reduït.

En un pas següent s'ha intentat esbrinar a quin potencial es comença a produir l'expulsió de l'anió ferricianur de la matriu de polipirrol, i amb aquest objectiu s'han fet reduccions successives en LiClO_4 1M d'una pastilla d'híbrid PPI-HCF aplicant potencials de -0.1 , -0.2 , -0.3 i -0.4V durant dues hores, canviant l'electròlit després de cadascuna de les reduccions. Amb aquest experiment es pretenia observar la coloració blava després del

tractament amb FeCl_2 només als electròlits corresponents a les reduccions al potencial a partir del qual es produïa l'expulsió de l'anió electroactiu, però no es va obtenir una prova positiva de ferricianur després de l'aplicació de cap d'aquests potencials. En canvi, l'aplicació dels mateixos potencials durant 12 hores mostren clarament la presència de ferricianur en l'electròlit per a qualsevol dels potencials aplicats (encara que amb coloracions més intenses de blau de prússia a potencials més reductors). Aquest fet sembla indicar que la sortida dels anions està impedida per l'estructura del polímer i són necessaris temps llargs per a que sigui possible la seva difusió cap a l'electròlit.

IV.2.5. CARACTERITZACIÓ ELECTROQUÍMICA EN MEDI ORGÀNIC

L'anàlisi electroquímica de pastilles d'híbrid PPI-HCF en medi orgànic utilitzant cel·les electroquímiques convencionals de tres elèctrodes va presentar una gran dificultat als assaigs inicials. Ni tan sols a velocitats d'escombrat molt baixes es va poder observar cap ona redox, malgrat haver emprat pastilles amb diferents percentatges de grafit o poroses. En lloc d'ones ben definides corresponents a processos redox específics s'observaven corrents prou elevats en tot el rang de voltatge escombrat, en un comportament més propi de corrents capacitius que podrien emascarar les ones específiques dels nostres processos redox.

Per tal de comprovar si es produeix la sortida de l'anió ferricianur de l'interior de la matriu polimèrica en medi orgànic s'han fet reduccions successives en LiClO_4 1M EC:DME 1:1 a -0.1, -0.2 i -0.3V vs Ag/AgCl durant 12 hores d'una pastilla preparada a pressió (10 T) del material híbrid, de manera similar a com s'havia fet en medi aquós. De nou es van fer servir dos mètodes per determinar la presència o no de l'anió electroactiu a l'electròlit. En primer lloc es va fer un rentat amb aigua d'una alíquota de l'electròlit i es van afegir unes gotes de dissolució de FeCl_2 a l'aigua de rentat. No es va observar coloració blava de blau de prússia, cosa que hauria indicat la presència de ferricianur a la dissolució. També es van fer espectres d'UV-Vis dels electròlits després de les reduccions i no es van observar les bandes corresponents al ferricianur.

Per tant sembla que, tot i que en medi aquós es produeix l'expulsió de l'anió electroactiu de la matriu polimèrica, en medi orgànic aquest fenomen no té lloc, potser degut a la baixa solubilitat del ferricianur en medi orgànic que deu dificultar la seva difusió cap a l'electròlit.

En un intent d'obtenir voltamperogrames cíclics que mostressin les ones redox del polipirrol i del parell ferricianur/ferrocianur s'han realitzat experiments de voltamperometria cíclica emprant cel·les muntades en caixa seca, amb l'híbrid en forma de film com a càtode, amb liti com a ànode i LiPF_6 1M EC:DEC 1:1 com a electròlit, mullant la membrana que separa ànode i càtode (figura IV.20.). D'aquesta manera s'obtenen VC amb dues ones redox que en principi podrien assignar-se al polipirrol i al parell ferricianur/ferrocianur, tot i que això no s'ha pogut confirmar. De fet, West *et al.*⁸ en experiments similars amb polipirrols dopats amb anions no electroactius i obtinguts a densitats de corrent molt baixes observen dues ones redox que són degudes únicament al polipirrol, polímer que, sintetitzat en aquestes condicions, presenta una estructura molt propera a la ideal.

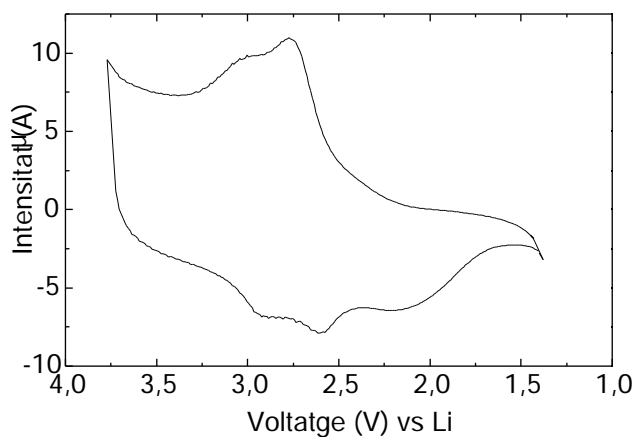


Figura IV.20. Voltamperograma cíclic (velocitat d'escombrat 0.1mV/s) de l'híbrid PPI-HCF obtingut químicament a 0°C usat com a càtode (en forma de film) en una cel·la reversible de liti.

A partir dels voltamperogrames cíclics realitzats d'aquesta manera s'ha calculat la càrrega específica de les cel·les per integració de l'àrea dels voltamperogrames cíclics (que té unitats de V·A) i aplicant la transformació següent:

$$\text{Càrrega específica (Ah/kg)} = \frac{\text{Àrea (V}\cdot\text{A)}}{\text{velocitat d'escombrat (V/s)} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\text{massa activa càtode (kg)}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}}}$$

El factor 1/2 s'introdueix perquè l'àrea calculada per integració a partir d'un voltamperograma cíclic correspon a la càrrega i descàrrega i per tant és necessari dividir per dos per obtenir la càrrega específica, que es refereix únicament a la descàrrega.

S'han comparat els valors de càrrega específica obtinguts per a cel·les d'híbrid PPI-HCF obtinguts a tres temperatures diferents (0, 27 i 42°C) i s'ha observat que, per a cada velocitat d'escombrat, la càrrega específica obtinguda és sempre més alta en cel·les reversibles amb càtodes d'híbrids obtinguts a temperatures més baixes (figura IV.21.) de manera que la temperatura de polimerització, que ja s'ha vist que afecta a la conductivitat electrònica dels polímers, també afecta al seu comportament electroquímic i per tant a les seves propietats com a elèctrodes en cel·les reversibles de liti.

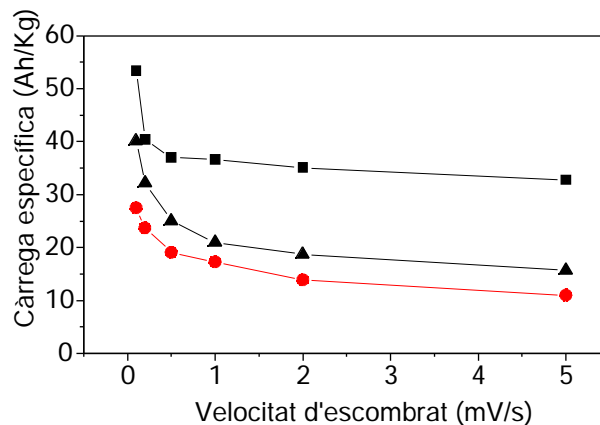


Figura IV.21. Càrrega específica (obtinguda a partir dels voltamperogrames cíclics realitzats a diferents velocitats d'escombrat) vs velocitat d'escombrat per a cel·les que empren com a càtode els híbrids PPI-HCF obtinguts a 0°C (■), 27°C (▲) i 42°C (●)

Com es pot observar a la figura anterior, conforme augmenta la velocitat d'escombrat de potencial en els voltamperogrames cíclics menor és la càrrega específica obtinguda. Això és degut, com s'explicarà a continuació, a la difusió dels ions liti a l'interior del càtode. Quan la conductivitat electrònica del càtode és prou elevada, la seva descàrrega està limitada bàsicament per la mobilitat iònica. Conforme el liti es mou cap a l'interior

del càtode des de l'electròlit, primer la concentració va augmentant només a la interfase i aleshores és transportada cap a l'interior de l'elèctrode per difusió, produint-se un gradient de concentració. Si s'assumeixen certes simplificacions (com per exemple que el coeficient de difusió del liti no depèn del grau d'intercalació) el perfil de concentració presenta una forma parabòlica, la forma i pendent de la qual depenen del temps de descàrrega. La figura IV.22. mostra l'evolució del perfil de concentracions de ions liti en un elèctrode d'inserció per a dues densitats de corrent diferents (la de la dreta és el doble que la de l'esquerra)⁷³.

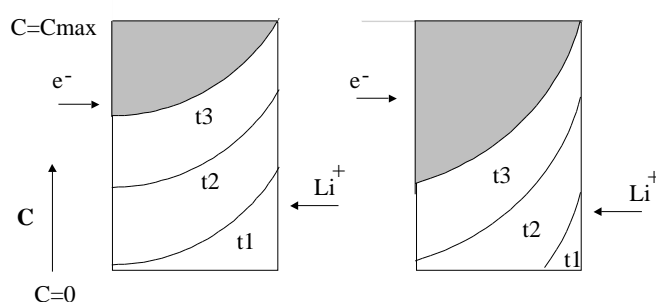


Figura IV.22. Perfils de concentració de ions Li^+ en un elèctrode d'inserció per temps de descàrrega successius $t_1 < t_2 < t_3$. Quan $t = t_3$, $C = C_{\text{màx}}$. A la gràfica de la dreta la densitat de corrent és el doble que a la de l'esquerra

Quan la concentració a la interfase assoleix el valor de $C_{\text{màx}}$ el voltatge cau i la descàrrega s'atura. La càrrega no utilitzada (o irreversible) és proporcional a l'àrea fosca de la figura. La pèrdua de càrrega depèn de la densitat de corrent, del coeficient de difusió del liti i del gruix de l'elèctrode. Com més gran és el valor del temps de descàrrega (més baixa la velocitat d'escombrat en els voltamperogrames cíclics) menor és la càrrega perduda.

Estudi de la inserció/desinserció d'anions i cations en l'híbrid PPI-HCF

Com s'ha esmentat anteriorment, la majoria de treballs realitzats amb polímers conductors dopats amb anions es basen en la desinserció durant la reducció dels anions que compensaven les càrregues positives del polímer i la seva posterior reinserció durant l'oxidació. Tanmateix, un dels principals objectius del nostre treball és

aconseguir que els anions que s'incorporen a la matriu polimèrica, electroactius i amb una elevada densitat de càrrega, quedin ancorats al seu interior i siguin els ions liti els que s'insertin i desinsertin del càtode, seguint un mecanisme similar al que presenten els càtodes inorgànics que intercalen liti.

Els estudis electroquímics realitzats sobre l'híbrid PPI-HCF en medi aquós semblen confirmar que l'anió és expulsat de la matriu polimèrica quan és reduït durant un cert temps. De tota manera, en medi orgànics els experiments electroquímics realitzats en cel·les de tres elèctrodes semblen indicar el contrari. En tant que es pretén aplicar els materials híbrids sintetitzats en cel·les reversibles de liti que, òbviament, treballen amb electròlits orgànics, seria factible aprofitar aquest comportament en medi orgànic.

En aquest apartat es descriu com s'ha analitzat amb més profunditat quin és el comportament del material híbrid quan s'utilitza com a càtode en cel·les reversibles de liti.

Existeixen dues possibilitats, no excloents, en el mecanisme d'actuació de l'híbrid PPI-HCF:

1. Que els anions entrin i surtin del polímer durant la reducció i oxidació respectivament.
2. Que els cations liti entrin i surtin durant la reducció i l'oxidació i respectivament.

Segons l'equació de Nernst, per a la reacció esquematitzada:

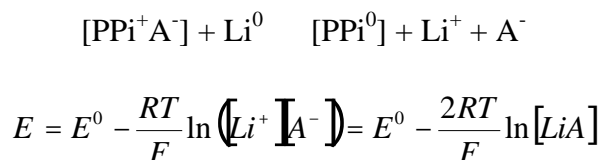


On Ox és l'espècie oxidada i Red és l'espècie reduïda, el potencial redox del procés ve donat per:

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}^+]}$$

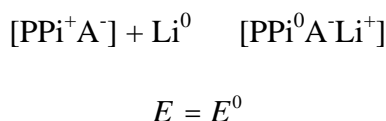
On E^0 és el potencial estàndard, R i F són les constants dels gasos perfectes i de Faraday respectivament, n és el nombre d'electrons que intervenen en la reacció electroquímica i $[Red]$, $[Ox+]$ són les concentracions de les espècies reduïda i oxidada respectivament.

Si el mecanisme és del tipus 1:



Ja que la concentració de l'anió és la mateixa que la del catió liti i correspon a la concentració de l'electròlit. El valor de $2RT/F$ equival a 118 mV, que hauria de ser el pendent del canvi en $E-E^0$ en canviar la concentració de l'electròlit.

Si el mecanisme és del tipus 2:



I per tant no hi ha canvis en les posicions de les ones redox quan es varia la concentració de l'electròlit emprat en la cel·la electroquímica.

Si els dos mecanismes tenen lloc a la vegada, és d'esperar que es trobin valors intermedis en la variació de la posició de les ones redox.

Amb l'objectiu d'esbrinar quin és el mecanisme que té lloc quan s'utilitzen els híbrids PPI-HCF com a càtodes en cel·les reversibles, es van muntar en caixa seca cel·les electroquímiques amb un disc de liti com a ànode, films de material híbrid com a càtode i electròlit ($LiPF_6$ en EC:DEC) la concentració del qual oscil·lava entre 0.02M i 1M. Emprant el mateix liti com a elèctrode de referència es van realitzar voltamperogrames cíclics a la mateixa velocitat d'escombrat (0.1mV/s) sobre les cel·les amb diferents concentracions (figura IV.23.).

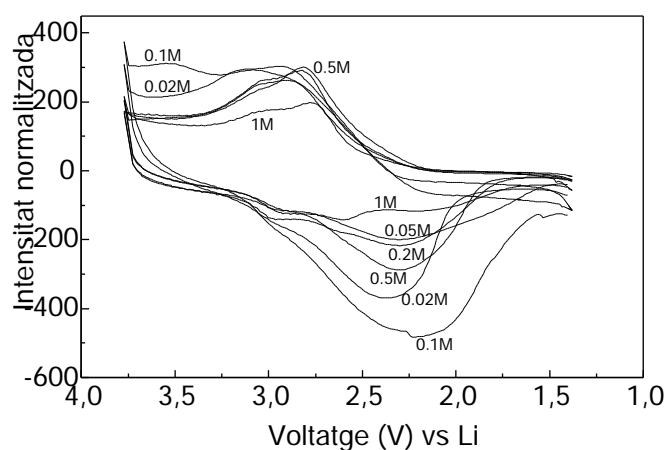


Figura IV.23. Voltamperogrames cíclics (velocitat d'escombrat 0.1mV/s) de cel·les amb films de PPI-HCF obtingut a 0°C com a càtode i diferents concentracions d'electròlit. La intensitat s'ha normalitzat respecte a la massa activa en el càtode.

Un cop normalitzats tots els VC respecte a la massa de material actiu emprat en cadascuna de les cel·les, s'observa un cert desplaçament de les ones redox en modificar la concentració de l'electròlit, tot i les diferències entre els experiments. La baixa reproduïbilitat dels VC és deguda a diversos factors, com la impossibilitat d'obtenir films exactament del mateix gruix, o l'error comès en la preparació de les dissolucions d'electròlit, molt difícil en tant que s'ha de treballar en caixa seca i realitzar diversos processos d'assecat emprant Al_2O_3 i zeolites, i fa impossible arribar a cap conclusió definitiva sobre el mecanisme seguit pels híbrids PPI-HCF en medi orgànic.

IV.2.6. MESURES DE TRANSPORT

IV.2.6.1. Obtenció del coeficient de difusió efectiu pels híbrids PPI-HCF

El mètode més habitual emprat per l'estudi de la cinètica d'intercalació de ions en polímers conductors són les mesures d'impedància AC, definida com l'oposició total que presenta un circuit al pas d'un corrent altern amb una freqüència determinada. Se suposa que el transport degut a la difusió en la matriu polimèrica es pot descriure mitjançant un

circuit equivalent que habitualment presenta una forma com la que es reproduïx a la figura IV.24.

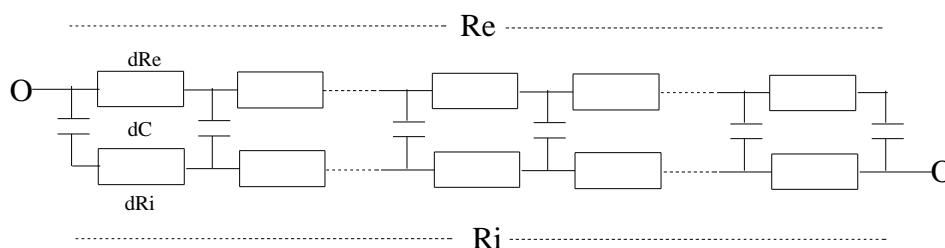


Figura IV.24. Circuit equivalent per a descriure el transport per difusió en films de polímers conductors.

En aquest circuit la branca superior ($R_e = dR_e$) correspon al transport d'electrons, la branca inferior ($R_i = dR_i$) al transport de ions compensadors de càrrega i les capacitats (dC) representen l'acumulació de càrrega en cada element de volum, essent la suma de càrregues la càrrega diferencial reversible del polímer. La mesura d'impedàncies permet obtenir el coeficient de difusió dels ions en l'interior del polímer⁷⁴.

Existeixen diverses maneres d'aplicar els senyals als elèctrodes i mesurar la resposta del sistema. La més habitual és l'aplicació d'un escombrat de senyals de corrent altern d'una determinada freqüència i la mesura de la impedància per a cada freqüència, en el que s'anomena un experiment clàssic en el domini de freqüències. Una altra tècnica també emprada és l'aplicació d'un senyal de soroll blanc aleatori a la cel·la, de manera que s'obté un senyal complex que s'ha de descodificar mitjançant l'ús de l'algoritme de la Transformada de Fourier per tal de determinar la impedància a cadascuna de les freqüències discretes.

Tanmateix, quan es treballa amb un experiment en el domini de freqüències (l'únic aplicable amb l'instrumental disponible al departament de Química-Física de la Technical University of Denmark, on es va fer aquest estudi), la necessitat d'establir l'equilibri en cadascuna de les freqüències a les que es fa l'escombrat fa que calgui disposar de films de polímer suficientment prims, de gruix inferior o igual a $10\mu\text{m}$, per a que l'equilibri s'assoleixi en temps relativament curts. D'altra forma, el temps necessari per als experiments amb polímers que no complissin aquest requisit seria prohibitiu.

També cal que els films siguin estables en els temps durant el qual es du a terme l'experiment.

En el nostre cas no ha estat possible obtenir films d'híbrid PPI-HCF sintetitzat químicament suficientment prims (el més prim tenia un gruix d'uns 50 μm). D'altra banda, i com es comentarà més endavant, els dipòsits electroquímics d'aquest híbrid, tot i que haguessin estat prou prims, no eren estables en períodes de temps suficientment llargs. Tot això va fer impossible fer mesures convencionals dels coeficients de difusió de ions en els híbrids PPI-HCF per mesures d'impedància AC.

Com a alternativa, K. West *et al.*⁷⁵ han descrit un altre mètode que permet estimar un coeficient de difusió per als ions en la matriu de polipirrol a partir de voltamperogrames cíclics realitzats a velocitats d'escombrat suficientment lentes. El mètode consisteix bàsicament a realitzar VC a diferents velocitats d'escombrat sobre cel·les electroquímiques on el càtode és un film del material que es vol estudiar. Es representa la càrrega normalitzada per a cada experiment, és a dir, la càrrega específica en Ah/kg dividida per cadascuna de les velocitats d'escombrat utilitzades, vs l'invers de l'arrel quadrada de la velocitat d'escombrat i s'obté una gràfica de punts de la qual es poden agrupar dues zones ajustables a rectes amb diferents pendents. El punt d'intersecció de les dues rectes permet llegir una velocitat d'escombrat crítica ($v_{\text{crít}}$) a partir de la qual es pot estimar una constant de temps (τ) per al moviment dels ions a l'interior del polímer a partir de l'expressió:

$$\tau = \text{Rang de voltatge (V)} / \text{Velocitat d'escombrat llegida (V/s)}$$

Coneixent el gruix del film emprat com a càtode (δ) es pot obtenir el valor del coeficient de difusió dels ions segons l'equació:

$$D = \tau^2 / \delta^2$$

A diferència del que succeeix amb les mesures d'impedància AC, on s'aplica sempre el mateix potencial a la cel·la electroquímica, en aquest mètode es fan escombrats de potencial. Això fa que hi hagi una certa influència de l'estructura del polipirrol sobre el

valor de coeficient de difusió obtingut, ja que aquesta estructura va canviant durant cadascun dels cicles de voltamperometria cíclica en compactar-se durant la reducció i obrir-se durant l'oxidació. Aquest fet introdueix un error addicional en el mètode i és un dels motius de que a les gràfiques de càrrega diferencial no es passi per l'origen de coordenades.

Quan s'utilitzen cel·les amb un càtode de PPI-HCF amb Li metàl·lic com a ànode i LiPF_6 1M en EC:DEC com a electròlit a la velocitat d'escombrat crítica (v_{crit}) llegida segons aquest mètode (figures IV.25. i IV.26.) és de $2.04 \cdot 10^{-4}$ V/s.

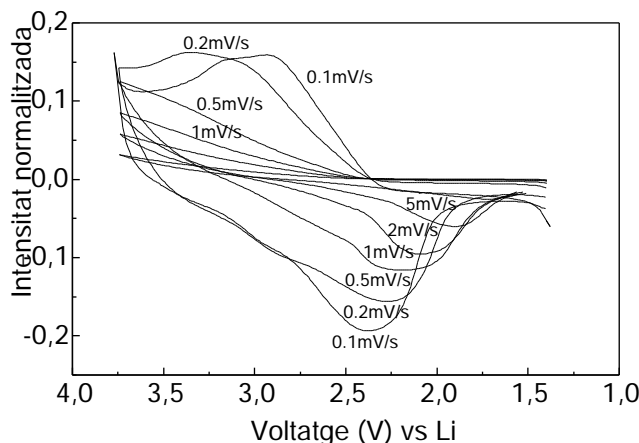


Figura IV.25. Voltamperogrames cíclics amb la intensitat normalitzada respecte les diferents velocitats d'escombrat per als híbrids obtinguts a 0°C

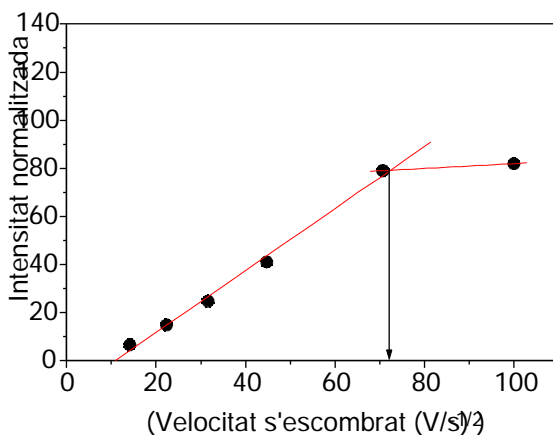


Figura IV.26. Lectura de la velocitat d'escombrat crítica (v_{crit}) per al càlcul de la constant de temps

Amb aquest valor es calcula una constant de temps $\tau = 6600$ s, cosa que significa que s'haurien de realitzar càrregues i descàrregues de la cel·la reversible de prop de dues hores per tal d'obtenir la màxima càrrega possible del material. Finalment, el valor obtingut del coeficient de difusió és de $D = 5.5 \cdot 10^{-9}$ cm²/s, valor que es considera típic de la química d'estat sòlid.

IV.3. L'HÍBRID PPI-HCF OBTINGUT ELECTROQUÍMICAMENT

IV.3.1. Síntesi

Paral·lelament a la síntesi química dels híbrids PPI-HCF s'ha dut a terme també la seva síntesi electroquímica en un intent d'aprofundir en la formació i control de pel·lícules electroactives d'aquest tipus de material. Aquest estudi dels materials en forma de capes o dipòsits electroquímics constitueix una tecnologia paral·lela però clarament diferenciada de la síntesi dels mateixos materials massivament per mètodes químics. Tanmateix s'ha intentat realitzar la síntesi electroquímica en les condicions més semblants possibles a les que s'han emprat en la síntesi química, és a dir, en medi aquós i evitant la presència d'anions addicionals al $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$.

Els millors resultats s'han obtingut realitzant la síntesi mitjançant cronoamperometria, aplicant un potencial constant de 0.7-0.8V vs Ag/AgCl, de manera que l'híbrid es diposita sobre un elèctrode de treball de platí a partir d'una dissolució 0.1M en pirrol i 0.1M en $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. No és possible la utilització de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ perquè es produeix la polimerització química en la mateixa cel·la electroquímica. Malgrat que s'ha intentat la polimerització del pirrol en el mateix medi per cronopotenciometria a baixes densitats de corrent (per tal d'obtenir un polímer amb millors característiques estructurals), en aquestes condicions no s'obté cap dipòsit sobre l'elèctrode de treball. Totes les síntesis electroquímiques s'han dut a terme a temperatura ambient.

IV.3.2. CARACTERITZACIÓ QUÍMICA

IV.3.2.1. Anàlisi elemental

De la mateixa manera que amb les mostres d'híbrid obtingudes químicament, s'ha realitzat l'anàlisi elemental dels materials obtinguts electroquímicament. De nou els continguts en C, H i N són sistemàticament més baixos dels esperats, de manera que és necessari considerar la presència d'oxígens i hidrògens extra a les fórmules per a que els valors teòrics dels diferents elements s'acostin als experimentals.

A la taula IV.16. es resumeixen els percentatges de C, H, N i O per a l'híbrid obtingut electroquímicament tenint en compte la presència d'oxigen i d'hidrogen.

Taula IV.16. Percentatges calculats i experimentals dels diferents elements presents als híbrids PPI-HCF, obtinguts electroquímicament considerant la presència d'oxigen i d'hidrogen

	%C	%H	%N	%O	Fórmula
experimental	48.77	4.20	19.94		
calculat	48.89	4.22	19.98	21.82	(PPI) _{9,69} Fe(CN) ₆ O ₁₅ H ₁₇

IV.3.3. CARACTERITZACIÓ BÀSICA

IV.3.3.1. Anàlisi per espectroscòpia infraroja amb Transformada de Fourier

Els espectres de FT-IR de l'híbrid PPI-HCF sintetitzat electroquímicament són pràcticament idèntics als corresponents als mateixos materials obtinguts químicament, tal i com es pot observar a la figura IV.27. De nou la presència de l'anió electroactiu a l'interior de la matriu polimèrica es confirma per la presència de la banda situada aproximadament a 2050 cm^{-1} .

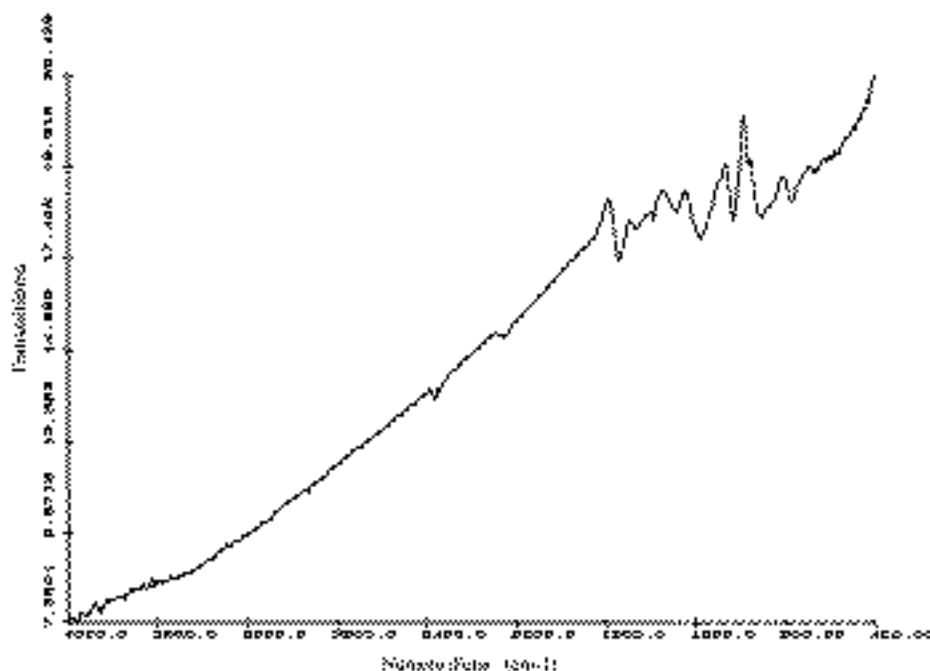


Figura IV.27. Espectre FT-IR per a l'híbrid PPI-HCF sintetitzat electroquímicament.

IV.3.4. CARACTERITZACIÓ ELECTROQUÍMICA EN MEDI AQUÓS

Un cop obtingut el dipòsit de PPI-HCF, s'ha analitzat electroquímicament per voltamperometria cíclica en LiClO_4 0.5M o HClO_4 1M després de rentar-lo amb abundant aigua desionitzada.

La primera observació important és que, en l'anàlisi tant en LiClO_4 0.5M com en HClO_4 1M, el primer cicle després de la síntesi és totalment diferent a la resta. En ell s'observen, durant la reducció, dues ones redox, una a 0V i l'altra cap a -0.5V, la darrera amb una espatlla a -0.6V (figura IV.28.). En canvi, després del primer cicle d'oxidació, ja es poden veure les ones redox previsibles per a un polímer d'aquest tipus: el parell $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ al voltant de 0.2-0.3V i una altra ona molt ampla a potencials més reductors i que correspon al polipirrol.

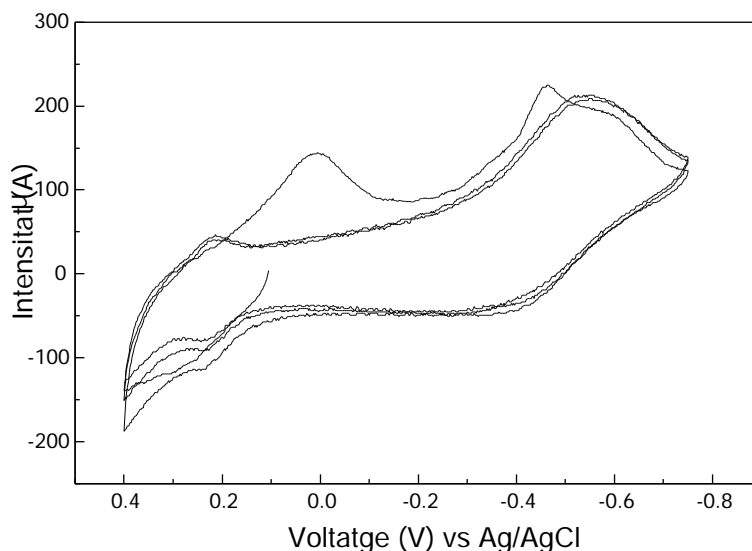


Figura IV.28. Primers tres voltamperogrames cíclics (velocitat d'escombrat 5 mV/s) en LiClO_4 0.5M sobre elèctrode d'híbrid PPI-HCF sintetitzat electroquímicament

Aquest comportament s'atribueix a la presència de monòmers o oligòmers de pirrol en l'interior de la matriu polimèrica acabada de sintetitzar i que són eliminats del film de polímer un cop s'ha fet el primer cicle.

Aquesta hipòtesi es veu corroborada amb una sèrie d'experiments emprant HClO_4 com a electròlit. S'havia observat que, quan els voltamperogrames cíclics sobre elèctrodes de materials obtinguts electroquímicament es feien emprant HClO_4 com a electròlit, després d'unes hores en contacte amb l'aire l'electròlit que havia estat emprat prenia un color groc-daurat. Mitjançant espectrofotometria d'UV-Vis, vam poder detectar com els

espectres d'aquest electròlit desenvolupaven una petita banda a 462 nm associada amb l'aparició del color groc (figura IV.29.). Aquest fenomen no es presentava en l'anàlisi electroquímica dels materials obtinguts químicament.

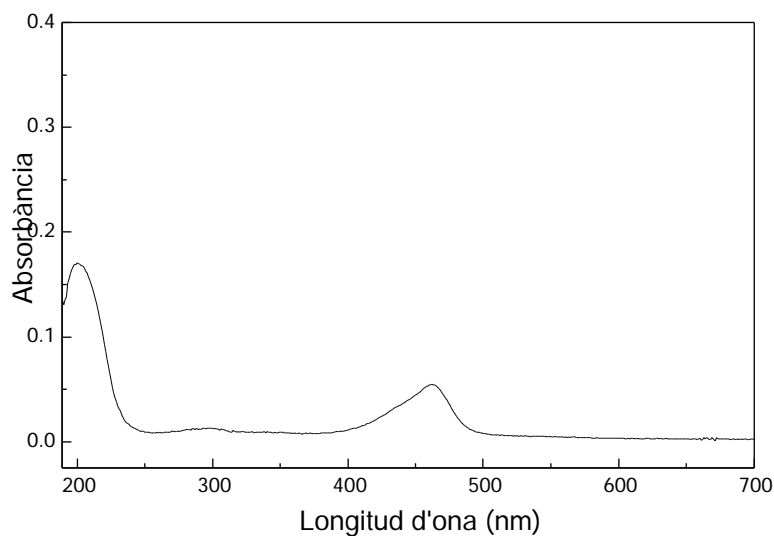


Figura IV.29. Espectre d'UV-Vis de l'electròlit (HClO_4 1M) usat en l'anàlisi per voltamperometria cíclica de l'híbrid PPI-HCF obtingut electroquímicament, després de mantenir-lo diverses hores en contacte amb l'aire.

Davant la sospita que s'estigués fent un "rentat" de l'elèctrode, és a dir, que durant els experiments de VC s'estiguessin eliminant restes de monòmers o oligòmers que haguessin quedat adherits al film de polipirrol, es va decidir fer reduccions successives de l'elèctrode durant 2 hores, canviant cada cop l'electròlit per un altre de nou, i es van analitzar per UV-Vis cadascuna de les mostres de HClO_4 obtingudes. L'observació generalitzada va ser que la banda a 462 nm era menys intensa conforme s'anava canviant l'electròlit per un altre de nou, tal i com es pot observar a les taules IV.17 i IV.18:

Taula IV.17. Absorbàncies obtingudes per a la banda de 462 nm en els espectres UV-Vis dels electròlits (HClO_4 1M) després de sotmetre a successius potencials reductors un elèctrode d'híbrid PPI-HCF obtingut electroquímicament. S'observa com l'absorbància decreix conforme successivament es van renovant de l'experiment 1 al 2 i al 3 els electròlits emprats.

Experiment	Absorbància de la banda a 462nm			
	-0.1V	-0.2V	-0.3V	-0.4V
1	0.0547	0.0378	0.018	0.025
2	0.0139	0.0192	0.0121	0.0099
3	0.0275	0.0186	0.0145	0.013

Taula IV.18. Absorbàncies obtingudes per a la banda de 462 nm en els espectres UV-Vis dels electròlits (HClO_4 1M) després de sotmetre a successives reduccions al mateix potencial (-0.1V) un elèctrode d'híbrid PPI-HCF obtingut electroquímicament. S'observa el mateix fenomen que a la taula anterior

Experiment	Absorbància de la banda a 462nm			
	1er cicle	2on cicle	3er cicle	4art cicle
1'	0.0495	0.0381	0.0164	0.0236

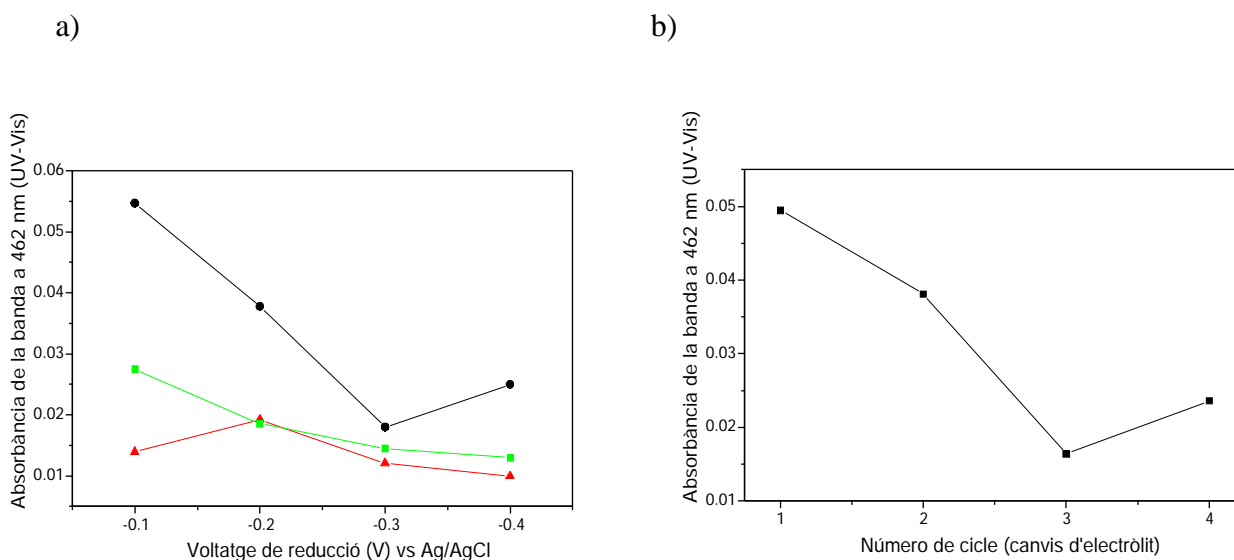


Figura IV.30. Representació gràfica de les taules 14 (a) i 15 (b). A la figura (a) es representen els experiments 1 (●), 2 (▲) i 3 (■)

Per tant es pot concloure que la coloració daurada (i la banda a 462 nm en l'espectre de UV-Vis) és deguda a productes de degradació de monòmers i oligòmers de pirrol en HClO_4 , que van ser eliminats del film de polímer i que en contacte amb l'aire són atacats per l'àcid generant productes de degradació que absorbeixen a l'espectre d'UV-Vis.

Tot i que es podria pensar que una certa part del polímer PPI-HCF també pot ser degradada per l'àcid durant l'anàlisi electroquímica, aquesta hipòtesi es pot descartar, ja que en el cas dels híbrids obtinguts químicament, que també haurien de ser susceptibles de ser atacats pel HClO_4 , l'electròlit obtingut després de realitzar diversos cicles de VC sobre aquestes mostres no presenta cap coloració en contacte amb l'aire. D'altra banda, la presència d'aquests monòmers es veu confirmada per l'anòmal primer cicle en el voltamperograma cíclic realitzats en LiClO_4 (figura IV.28.), electròlit que no degrada el polímer.

Una segona observació important en l'anàlisi electroquímica en medi aquós és el fet que l'anió és expulsat de la matriu polimèrica obtinguda electroquímicament, tant si se sotmet l'elèctrode a diversos voltamperogrames cíclics en LiClO_4 0.5M, de manera similar al que succeïa amb els híbrids obtinguts químicament, com si se'l deixa a circuit obert (sense aplicar cap potencial) en aigua desionitzada. Aquest fet es pot comprovar per la desaparició de l'ona redox assignable al parell $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en el voltamperograma cíclic de l'híbrid obtingut electroquímicament després de deixar l'elèctrode en aigua desionitzada durant dues hores (figura IV.31).

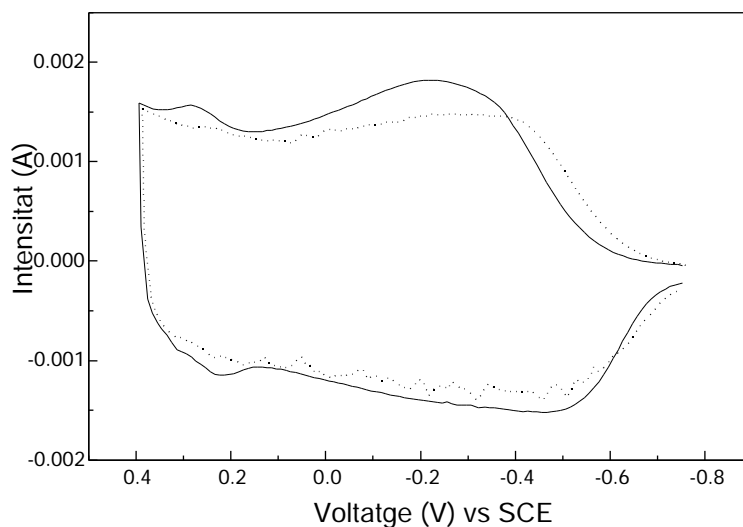


Figura IV.31. Voltamperogrames cíclics (velocitat d'escombrat 5 mV/s) en LiClO_4 0.5M de PPI-HCF sintetitzat electroquímicament immediatament després de la síntesi (—), mostrant l'ona redox de ferricianur a 0.25V aproximadament, i després de mantenir-lo dues hores en aigua a circuit obert (.....), on l'ona redox corresponent a l'anió electroactiu ha desaparegut.

Tanmateix, si un elèctrode obtingut de la mateixa manera es manté en LiClO_4 durant 12 hores a -0.4V vs Ag/AgCl i després s'analitza mitjançant un voltamperograma cíclic, s'observa com l'ona redox de l'híbrid que s'atribueix al parell $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ no ha desaparegut. Aquest fet sembla confirmar la compactació del polímer quan se li aplica un potencial reductor, evitant que l'anió pugui difondre cap a la dissolució. En canvi, quan se'l manté en aigua desionitzada a circuit obert, les cadenes del polímer estan prou obertes com per a permetre la difusió del ferricianur cap a l'exterior.

El procés de desinserció dels anions concentrats als híbrids pot respondre a dues possibles "driving forces". Per una part es podria donar el procés espontani de difusió molecular activat per la diferència de potencial químic d'aquesta espècie a l'híbrid i a l'electròlit. Aquest procés no involucra canvis redox, per la qual cosa la sortida de l'anió actiu de l'híbrid aniria acompanyada de la sortida simultània de cations o la incorporació d'altres anions. En el si d'un polímer d'elevat pes molecular és previsible que aquest procés sigui lent. D'altra banda es pot produir la sortida d'anions actius associada a processos de reducció del polímer per tal d'ajustar el balanç de càrregues descompensat per l'esmentat procés.

IV.3.5. CARACTERITZACIÓ ELECTROQUÍMICA EN MEDI ORGÀNIC

A més de la seva caracterització en medi aquós, també es va fer l'anàlisi electroquímica per voltamperometria cíclica dels materials híbrids en medi orgànic, que representa unes condicions més properes a les emprades normalment en cel·les reversibles de liti. Tanmateix, tot i que s'esperava observar l'ona redox del parell $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, els resultats no han estat satisfactoris.

Per a aquests estudis, els dipòsits obtinguts en medi aquós a potencial constant sobre un fil de platí van ser rentats amb aigua abundant i assecats al buit a 50°C durant 4 hores. Per tal de poder fer aquest anàlisi en total absència d'aigua i d'oxigen es va utilitzar una cel·la especial per a ser muntada en l'interior d'una caixa seca i que s'esquematitza a la figura IV.32:

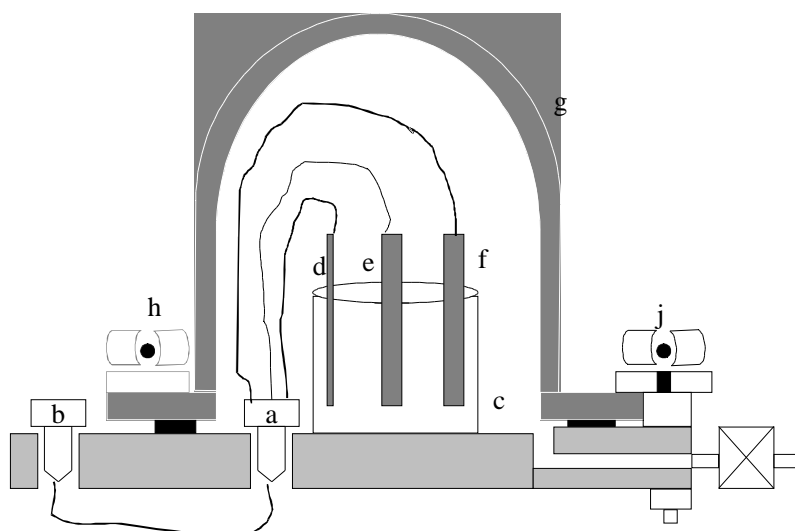


Figura IV.32. Esquema de la cel·la emprada per a l'anàlisi electroquímica en medi orgànic dels híbrids PPI-HCF en medi orgànic per voltamperometria cíclica.

Com es pot observar, la cel·la consta d'un peu a la part interior del qual es troben els contactes dels diversos elèctrodes (a) i que es connecten amb les tres respectives sortides a l'exterior (b) per tal de poder fer la connexió a un potenciostat-galvanostat. Sobre aquest peu, a l'interior de la caixa seca, se situa un vas de precipitats (c) que conté l'electròlit orgànic i s'hi introdueixen l'electrode de treball (l'híbrid PPI-HCF obtingut electroquímicament sobre un fil de platí, d), el contraelectrode i l'electrode de referència (ambdós làmines de liti, e i f) i es fan les connexions adients. A continuació

es tanca hermèticament la cel·la amb la tapa de vidre (**g**) mitjançant les claus **h** i **j** i es realitza l'experiment electroquímic a l'exterior de la caixa seca.

Tanmateix, els voltamperogrames cíclics obtinguts seguint aquest procediment a diferents velocitats d'escombrat es van caracteritzar per la presència d'una sola ona redox apreciable, molt ampla, i atribuïda al polipirrol, tal i com es pot observar a la figura IV.33.:

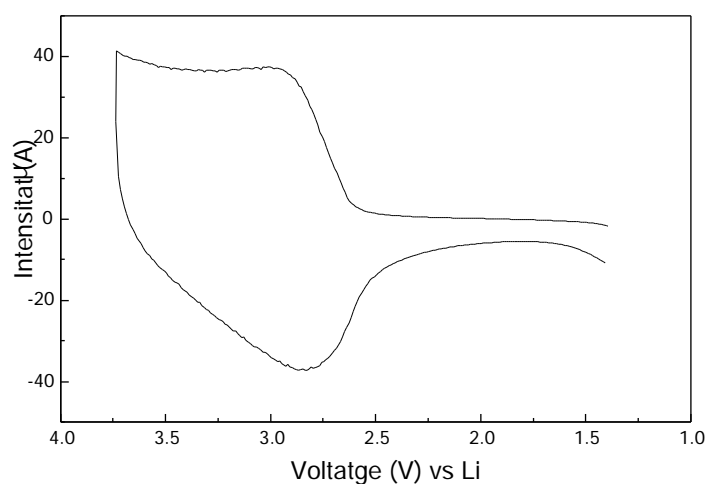


Figura IV.33. Voltamperograma cíclic (velocitat d'escombrat 100 mV/s) en medi LiPF_6 1M EC:DEC 1:1 de l'híbrid PPI-HCF obtingut electroquímicament.

IV.4.CEL·LES REVERSIBLES DE LITI

Aquest capítol recull els nostres assaigs d'aplicació dels materials obtinguts com a elèctrodes en bateries recarregables de liti. Aquests assaigs representen la integració d'elèctrodes formats pels nostres materials en cel·les electroquímiques reversibles que es completen amb ànodes de liti i electròlits de sals de liti dissoltes en dissolvents orgànics.

Tots aquests estudis s'han fet emprant híbrids PPI-HCF obtinguts químicament en cel·les de tipus convencional que es descriuen a la Part Experimental del present treball.

IV.4.1. ELS COMPONENTS DE LES CEL·LES REVERSIBLES DE LITI

La investigació en cel·les reversibles es pot dividir en dues àrees: investigació bàsica en la síntesi i les propietats fonamentals estructurals i electroquímiques dels materials o bé investigacions que impliquin l'estudi de la cel·la completa, en vistes a la fabricació de prototipus.

Mentre que la síntesi dels materials i la investigació de la seva estructura és un problema habitualment de fàcil solució (tot i que també pot esdevenir un terrible maldecap), la determinació de les propietats electroquímiques i de transport de substàncies fins i tot ben caracteritzades pot ser molt difícil. Per exemple, en la determinació del coeficient de difusió del liti en el disulfur de titani, dos grups d'investigació van donar els valors 10^{-8} cm²/s i 10^{-10} cm²/s^{76,77}. Aquesta diferència de dos ordres de magnitud en una propietat fonamental d'un dels compostos d'intercalació més ben coneguts reflecteix la complexitat dels experiments electroquímics fins i tot quan impliquen el mínim nombre de components.

El problema de la interpretació dels experiments electroquímics esdevé inclús més difícil quan es treballa en el segon tipus d'investigació, on les cel·les reversibles emprades normalment no treballen amb components cristal·lins i on tant els elèctrodes com l'electròlit poden ser barreges complexes.

Abans d'estudiar les cel·les reversibles com a únic sistema, és necessari conèixer algunes de les propietats de cadascun dels seus components. Els paràmetres importants

per als materials que formaran els elèctrodes són les seves conductivitats electrònica i iònica i el seu potencial de descans. En el cas de l'electròlit el paràmetre més important és la conductivitat iònica, mentre que per al conjunt dels components de la cel·la és necessària una bona estabilitat i compatibilitat química i física.

En el cas dels materials que s'usen com a càtode, i que normalment són compostos d'intercalació de liti, la conductivitat electrònica no és sempre suficientment elevada i s'afegeix alguna forma de carboni conductor el qual, a la vegada, millora la ciclabilitat de molts d'aquests materials. S'ha de tenir en compte, però, que la naturalesa del carboni és essencial: algunes varietats especials tenen estructures que els fan susceptibles de formar xarxes conductores tridimensionals quan es troben en baixos percentatges de massa (5-15%), mentre que el grafit ordinari és ineficient. Per aquest motiu s'ha afegit carboni Súper P als materials híbrids obtinguts en el present treball abans de ser usats com a càtodes en les cel·les reversibles de liti⁷³.

Si s'assumeix que la conductivitat electrònica del càtode és suficientment elevada, aleshores la conductivitat iònica serà el fenomen limitant en la seva descàrrega. El transport iònic en el càtode està caracteritzat per un coeficient de difusió, essent el temps de difusió proporcional al quadrat del camí de difusió, típicament el gruix de l'elèctrode. Per tant, per tal de millorar la seva conductivitat iònica és interessant l'obtenció dels elèctrodes en forma de pel·lícules fines i poroses. Amb aquest objectiu s'han preparat els elèctrodes d'híbrid PPI-HCF utilitzant PVDF, un agent plastificant que permet "lligar" les partícules de polímer per a obtenir una pel·lícula homogènia del material. La preparació dels càtodes seguint aquest procediment és una tecnologia patentada i emprada actualment per a l'anàlisi de bateries com les de $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ⁷⁸.

Quant a la conductivitat iònica de l'electròlit, no representa cap problema quan s'utilitza un electròlit líquid, com en el present treball. En aquest cas, el problema ha estat, des del començament del desenvolupament de les cel·les reversibles amb elèctrodes polimèrics, l'estabilitat dels electròlits i els solvents. El fet de trobar electròlits estables ha estat especialment difícil degut als valors extrems dels potencials anòdics i catòdics als quals treballen els polímers. A més a més, tant els polímers de tipus *p* com els de tipus *n* han demostrat ser bastant actius catalíticament⁷⁹. De tota manera, s'ha avançat força en la identificació de solucions electrolítiques estables. En el cas dels polímers

oxidats, una gran varietat de solvents, com el carbonat de propilè o diversos nitrils tenen prou estabilitat front a l'oxidació com per a poder ser usats amb molts dels polímers. De la mateixa manera, diversos anions com BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- i CF_3SO_3^- també han mostrat suficient estabilitat front a l'oxidació. Les taules IV.19 i IV.20 esquematitzen alguns dels electròlits emprats amb cel·les de liti, amb els potencials d'oxidació límits als quals es poden usar⁸⁰.

Taula IV.19. Valors màxims de voltatge a temperatura ambient per als electròlits de composició EC+DMC(1:1)+Sal 1M, mesurats sobre un elèctrode de LiMn_2O_4 (LiMn_2O_4 +10% negre de carboni), en funció del tipus de sal.

Sal	Voltatge màxim (vs Li, V)	Comentaris
LiPF_6	5.1	Baixa conductivitat i oxidació de l'electròlit a voltatges elevats Problemes de seguretat
LiBF_4	5.1	
LiClO_4	5.1	
LiAsF_6	4.7	
$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	4.35	
LiCF_3SO_3	3.2	

Taula IV.20. Valors màxims de voltatge a temperatura ambient per als electròlits de composició Dissolvent+ LiPF_6 1M, mesurats sobre un elèctrode de LiMn_2O_4 (LiMn_2O_4 +10% negre de carboni), en funció de la natura i la composició del dissolvent.

Dissolvent	Voltatge màxim (vs Li, V)	Comentaris
DMC+EC(1:1)	5.1	No es forma capa de passivació sobre el carboni Major oxidació de l'electròlit a voltatges elevats Baixa conductivitat i major oxidació de l'electròlit a voltatges elevats Baixa conductivitat
DMC	5.1	
DMC+PC(1:1)	5.1	
PC	5.1	
EC+PC(1:1)	5.1	
DEC	3.8	
EC+DEC(1:1)	4.8	

Els electròlits emprats en el present treball en les cel·les reversibles de liti (EC:DME LiPF_6 o EC:DEC LiPF_6) són els que s'utilitzen habitualment en aquest tipus de cel·les, i per als quals s'ha comprovat l'estabilitat en un marge ampli de potencials.

IV.4.2. L'HÍBRID PPI-HCF COM A CÀTODE EN CEL·LES REVERSIBLES DE

LITI

Tot seguit es descriuran els resultats obtinguts en la caracterització d'alguns dels diferents materials híbrids PPI-HCF obtinguts químicament en el present treball en cel·les electroquímiques reversibles, emprant-lo com a càtode front a un ànode de liti metàl·lic, d'acord amb els criteris presentats anteriorment. Les cel·les emprades van ser de dos tipus diferents, descrits a la part experimental d'aquest treball.

A diversos assaigs el nostre sistema va presentar un voltatge a circuit obert entre els 2.9 i els 3.5V i es va analitzar amb cicles de càrrega i descàrrega a intensitat constant en un rang de potencial de 3.6 a 1.4V (vs Li), a un règim lent (C/30).

A gairebé totes les cel·les reversibles analitzades la primera descàrrega té una càrrega específica molt més elevada que les descàrregues dels següents cicles, és a dir, presenten una capacitat irreversible elevada. Tot i que indesitjable, aquest comportament és força freqüent i s'ha pogut observar en altres treballs amb polipirrols. Estudis de voltamperometria cíclica de polipirrols dopats amb diferents anions (Cl^- , HSO_4^- , metilsulfonat o tosilat) han mostrat que, durant el primer cicle, el pic de reducció del polímer és molt més agut i amb una àrea molt més gran que en els cicles següents, atribuint-se aquest fet a un canvi físic o químic irreversible que té lloc durant el primer escombrat de voltatge⁸¹. Basant-se en resultats experimentals, Heinze *et al.*^{82,83} han proposat la formació d'una estructura terciària particularment estable i desconeguda anteriorment entre els segments de cadena carregats i els contraions solvatats en el polímer durant la polimerització galvanostàtica o potencioestàtica, de forma que durant la descàrrega aquesta estructura és alterada irreversiblement. Es considera que aquest és el motiu de la pèrdua de càrrega (i per tant de l'existència sistemàtica d'una càrrega irreversible) dels càtodes de polipirrol.

El comportament ideal d'una cel·la electroquímica reversible de liti on el càtode està format per un polímer orgànic seria aquell que impliqués la mateixa càrrega durant els processos de càrrega i descàrrega. Tanmateix, en la realitat pot presentar dues variants que impliquen un augment successiu de la càrrega específica de la cel·la en augmentar el número de cicles de càrrega i descàrrega, o bé la disminució progressiva de la càrrega

específica de la cel·la durant el mateix procés. Aquest comportament és degut a dos fenòmens diferents:

1. Durant el ciclatge l'estructura del polímer es va obrint degut a les successives oxidacions i reduccions de manera que millora la seva cinètica i es produeix un augment en la càrrega específica.
2. Contràriament al que succeeix en el cas anterior, també es pot produir una disminució en la càrrega de la cel·la a mesura que s'augmenta el número de cicles a què es veu sotmesa degut a la degradació del polímer. L'activitat del material disminueix degut a una oxidació irreversible que provoca el trencament de la conjugació.

IV.4.2.1. Cel·les analitzades en mode galvanostat

En la majoria de les cel·les estudiades s'ha treballat en mode galvanostat, és a dir, amb corrent constant, tant per a la càrrega com per a la descàrrega. Com s'ha comentat a la part experimental del present treball, el corrent aplicat s'ha calculat per tal d'obtenir un règim de descàrrega de $C/30$, de manera que és diferent a cada mostra depenent de la massa d'híbrid present al càtode.

Els primers estudis realitzats amb els híbrids PPI-HCF com a càtodes en cel·les reversibles de liti es van fer treballant amb el càtode en forma de pols, barrejant el polímer amb un 20% de carboni Súper P, de forma que per compressió amb les membranes separadores es formava una pel·lícula de l'híbrid. A la figura IV.34. s'esquematitzen els deu primers cicles d'una cel·la preparada seguint aquest procediment.

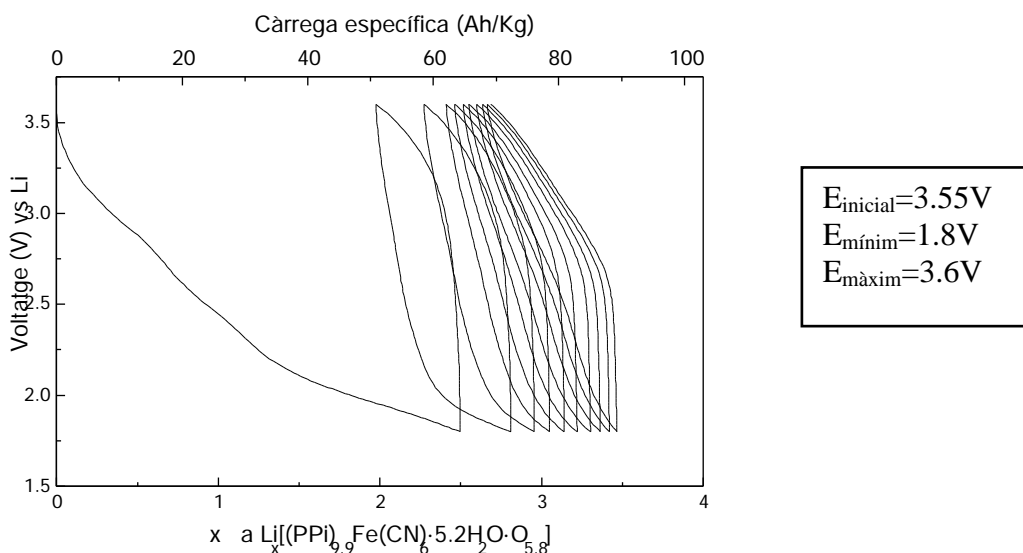


Figura IV.34. Primers cicles de descàrrega i càrrega d'una cel·la reversible de liti on el càtode està format per l'híbrid PPI-HCF en pols obtingut seguint el procediment habitual (0°C i goteig de l'àcid sobre la dissolució aquosa de pirrol, amb agitació de 30 min) amb un 20% de carboni Súper P.

Tanmateix, aquest mètode presenta un problema important i és que no es controlen paràmetres com el gruix o la porositat del càtode, importants per al comportament cinètic del material.

Per tal d'evitar aquest inconvenient es van preparar pel·lícules poroses dels híbrids tal i com s'indica a la part experimental, emprant PVDF com a agent plastificant i afegint carboni Súper P per a millorar la conductivitat electrònica del càtode. El comportament de la cel·la reversible de liti muntada emprant aquest càtode es representa a la figura IV.35:

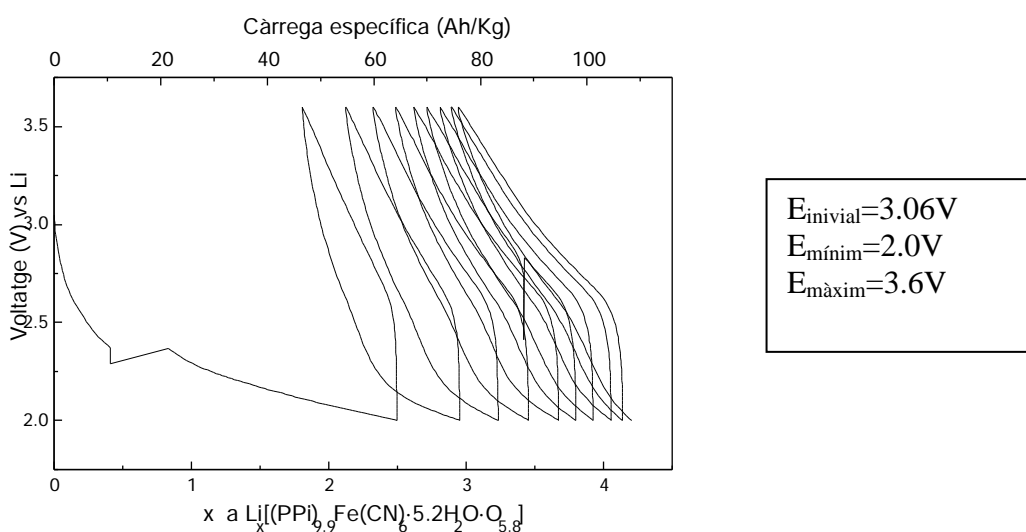


Figura IV.35. Primers cicles de descàrrega i càrrega d'una cel·la reversible de liti on el càtode en pel·lícula està format per l'híbrid PPI-HCF obtingut en les condicions habituals (0°C i goteig de l'àcid sobre la dissolució aquosa de pirrol amb agitació de 30 min). El salt de voltatge a la primera descàrrega és degut a una oscil·lació a l'ARBIN durant el ciclatge de la cel·la.

Si es comparen les càrregues específiques per a cada cicle en les dues cel·les electroquímiques reversibles anteriors (figura IV.36.) es pot observar com el fet d'utilitzar el càtode d'híbrid en forma de pel·lícula provoca un augment de la càrrega específica de la cel·la.

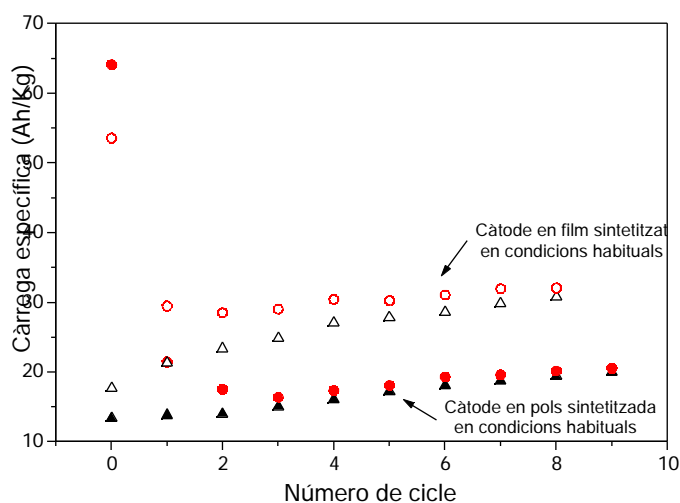


Figura IV.36. Esquema de la càrrega específica de cada cicle de càrrega (▲) i descàrrega (●) per a cel·les reversibles de liti on el càtode s'ha obtingut a partir d'híbrid PPI-HCF sintetitzat a 0°C i en les condicions habituals en el present treball i s'ha utilitzat en forma de pols o de pel·lícula.

Finalment també es van analitzar en cel·les reversibles de liti càtodes en forma de pel·lícula preparats amb híbrids PPI-HCF sintetitzats en atmosfera inert i amb inversió en l'ordre dels reactius per tal d'intentar millorar l'estructura del polipirrol minimitzant la presència de defectes. El resultat s'esquematitza a la figura IV.37.:

$$\begin{aligned} E_{\text{inicial}} &= 3.15\text{V} \\ E_{\text{mínim}} &= 2.0\text{V} \\ E_{\text{màxim}} &= 3.6\text{V} \end{aligned}$$

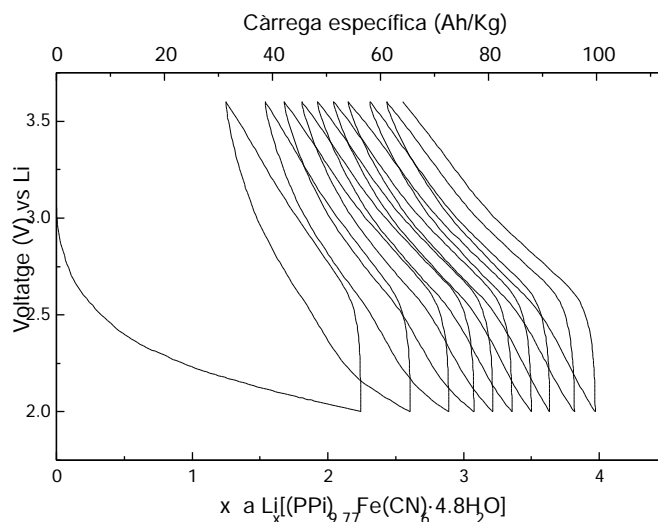


Figura IV.37. Primers cicles de descàrrega i càrrega d'una cel·la reversible de liti on el càtode en pel·lícula està format per l'híbrid PPI-HCF obtingut a 0°C en atmosfera inert i amb l'addició del pirrol sobre l'àcid, amb agitació de 30 min.

Tot i que la càrrega específica obtinguda a la primera descàrrega de la cel·la anterior és menor que la de les cel·les analitzades prèviament, de fet la càrrega específica reversible és en aquest cas superior. A la figura IV.38. es comparen les càrregues específiques per als diferents cicles de descàrrega i càrrega de les tres cel·les analitzades en mode galvanostat. Com es pot observar, la modificació en les condicions de síntesi per tal d'intentar evitar al màxim la presència de defectes estructurals permet obtenir càtodes que, quan s'utilitzen en cel·les reversibles de liti, generen càrregues específiques superiors.

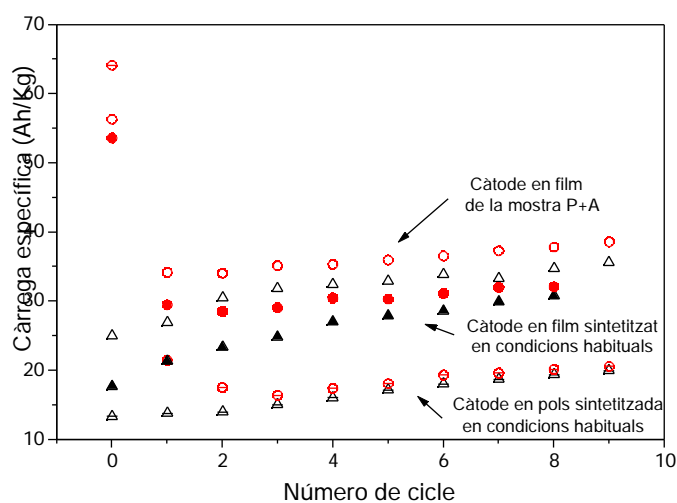


Figura IV.38. Esquema de la càrrega específica de cada cicle de càrrega (▲) i descàrrega (●) per a cel·les reversibles de liti on el càtode s'ha obtingut a partir d'híbrid PPI-HCF sintetitzat a 0°C, en les condicions

habituals en el present treball o amb inversió dels reactius i utilització d'atmosfera inert, i s'ha utilitzat en forma de pols o de pel·lícula.

Per tant es pot concloure que la millor tecnologia per a l'obtenció de càtodes d'híbrid PPI-HCF implica la formació de pel·lícules conductores i poroses on el material s'hagi sintetitzat intentant minimitzar al màxim la presència de grups amb oxigen que acaben trencant la conjugació de les cadenes polimèriques.

Finalment cal remarcar que en tots tres casos la càrrega específica augmenta amb el número de cicles. Això és degut a que no tota la càrrega accessible (útil) de l'elèctrode és emprada inicialment degut sens dubte a factors cinètics. A mesura que és sotmès a més cicles, l'elèctrode deu millorar la seva impregnació amb l'electròlit a nivell microscòpic, cosa que resulta en l'increment de càrrega. En aquest sentit també és important notar com en tots tres casos conforme augmenta el número de cicles es va desenvolupant de mica en mica a les corbes de descàrrega un "plateau" a aproximadament 2.5V mentre que el "plateau" cap a 2.0V disminueix.

IV.4.2.2. Cel·les analitzades en mode potenciostat amb corrent limitat

Aquest mètode d'anàlisi de les cel·les reversibles es basa en mantenir els potencials màxim i mínim de les càrregues i descàrregues durant un cert temps, fins que la intensitat mesurada a aquest potencial disminueix per sota d'un determinat valor preestablert. Quan s'ha assolit aquest valor se segueix l'escombrat de potencial.

Totes les cel·les analitzades d'aquesta manera es van estudiar al Departament de Química-Física de la Technical University of Denmark, i són en les que s'han dut a terme un major nombre de cicles de càrrega i descàrrega. En tots els casos el criteri emprat per a la continuació de l'escombrat de potencial a partir dels voltatges màxim o mínim ha estat que el corrent fós inferior al 50% del corrent inicial.

En primer lloc es va intentar la síntesi de pel·lícules d'híbrid de gruix controlat, conductores i poroses emprant tefló com a agent "l·ligand". D'aquesta manera es van barrejar els materials híbrids amb un 20% de carboni Súper P, un 10% de tefló granulat

i unes gotes de DBP que es va eliminar, un cop modelades les pel·lícules, per rentat de les mateixes amb éter dietílic.

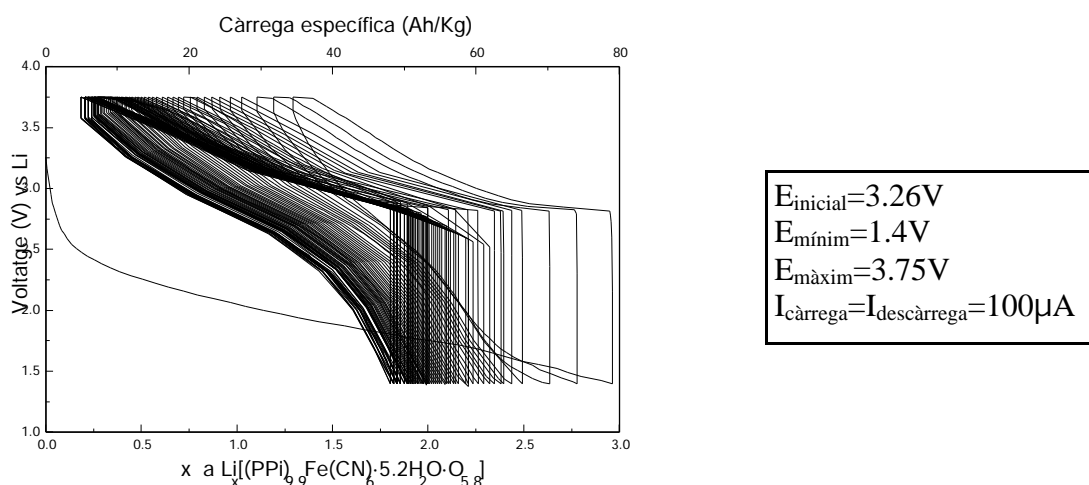


Figura IV.39. Esquema dels primers 51 cicles de la cel·la reversible de liti preparada emprant com a càtode una pel·lícula porosa preparada amb tefló i carboni Súper P. L'híbrid PPI-HCF es va obtenir a 0°C seguint el procediment habitual.

Com es pot veure a la figura anterior, la màxima càrrega específica s'obté al primer cicle, disminuint ràpidament a continuació, de la mateixa manera que succeeix a les cel·les analitzades en mode galvanostat. El salt de potencial que es produeix al final de cada descàrrega, just en començar la càrrega, és degut a la baixa conductivitat electrònica del càtode al seu estat descarregat (reduït) que dona lloc a una cel·la molt polaritzada. Com es pot veure aquest salt no es produeix a la zona oxidant, on el polímer, dopat, té una bona conductivitat. Per tant les pel·lícules preparades d'aquesta manera no són suficientment conductores en tot el rang de potencial emprat tot i l'addició del carboni Súper P.

També es van analitzar les cel·les amb càtodes preparats tal i com es comenta a la part experimental del present treball, utilitzant el PVDF com a plàstic base per a formar les pel·lícules. En aquest cas es van analitzar cel·les amb càtodes obtinguts a partir d'híbrids que s'havien preparat a diferents temperatures de polimerització: a 0, 27 i 42°C.

Pel que fa a les cel·les amb càtodes d'híbrid PPI-HCF preparat a 0°C, els millors resultats es van obtenir amb la cel·la els primers 51 cicles de la qual es representen a la

figura 46. Per a aquesta cel·la es van analitzar 98 cicles, entre els quals la màxima càrrega específica reversible assolida, de 69 Ah/Kg, es va obtenir al cicle número 94. Això suposa la inserció reversible de 2.7 litis per fórmula unitat.

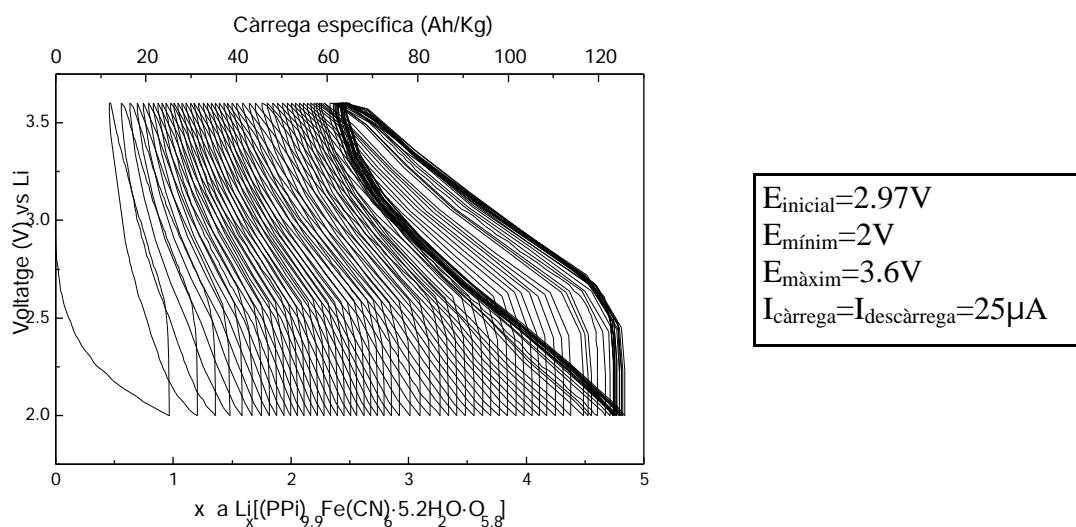


Figura IV.40. Esquema dels primers 51 cicles de la cel·la reversible de liti preparada emprant com a càtode una pel·lícula porosa preparada amb PVDF, carboni Súper P i híbrid PPI-HCF obtingut a 0°C.

Com s'ha comentat anteriorment, durant el ciclatge es pot produir un augment de la càrrega específica, com en aquest cas, degut a "l'obertura" de les cadenes del polímer, de manera que es facilita la intercalació i desintercalació dels ions. A partir del cicle 94 la càrrega reversible s'estabilitza i sembla començar un procés (d'altra banda més freqüent) de disminució lenta de la càrrega amb el número de cicles.

El càtode preparat amb híbrid sintetitzat a 27°C també es va sotmetre a diversos cicles de càrrega i descàrrega, però sense obtenir tan bons resultats com en el cas anterior, tal i com es pot veure a la figura IV.41.

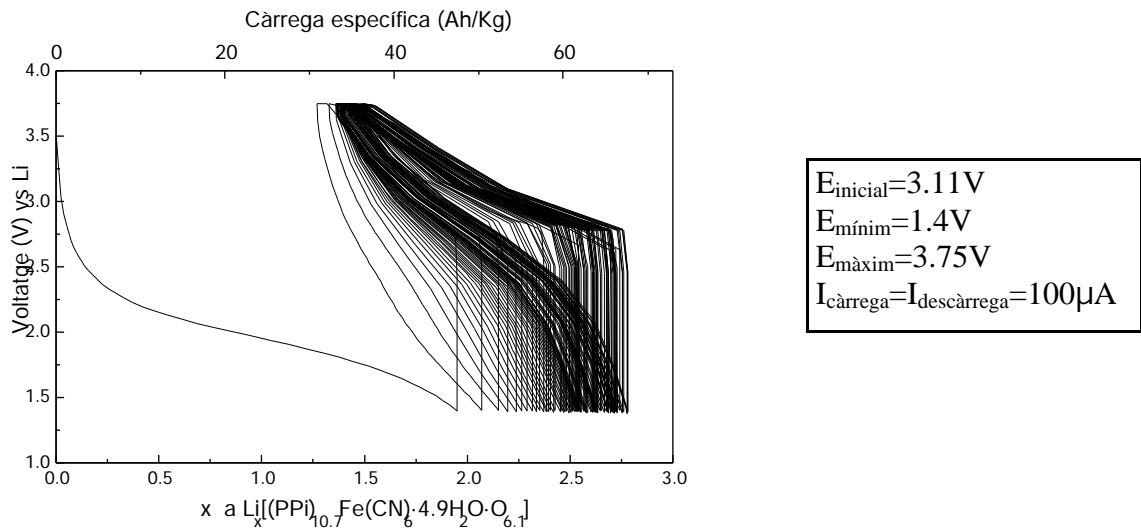


Figura IV.41. Esquema dels primers 51 cicles de la cel·la reversible de liti preparada emprant com a càtode una pel·lícula porosa preparada amb PVDF, carboni Súper P i híbrid obtingut a 27°C.

En aquest cas la càrrega específica reversible és només d'uns 30Ah/Kg, amb un liti insertat reversiblement per fórmula unitat al final del procés d'estabilització de càrrega i descàrrega. S'ha de tenir en compte, però, que les condicions d'anàlisi de la cel·la són més dures en aquest cas, ja que el ciclatge es duu a terme en un marge més ampli de potencial i el corrent exigut a la cel·la és 4 vegades més gran que en el cas anterior.

Finalment, els càtodes preparats amb híbrids sintetitzats a 42°C també es van analitzar en cel·les els processos de descàrrega i càrrega d'una de les quals es representa a la figura IV.42. Com es pot observar, també en aquesta cel·la es produeix el salt de potencial en iniciar la càrrega degut a la baixa conductivitat electrònica del càtode. Tot i que les condicions són les mateixes que en la cel·la anterior, i per tant més dures que les emprades per analitzar l'híbrid obtingut a 0°C, la mostra obtinguda a 42°C també s'ha sotmès a diversos cicles de càrrega i descàrrega en condicions més suaus ($E_{\text{mínim}}=2$, $E_{\text{màxim}}=3.6$, $I_{\text{descàrrega}}=I_{\text{càrrega}}=25 \mu\text{A}$) sense obtenir-se millors resultats.

$E_{\text{inicial}}=2.45\text{V}$
 $E_{\text{mínim}}=1.4\text{V}$
 $E_{\text{màxim}}=3.75\text{V}$
 $I_{\text{càrrega}}=I_{\text{descàrrega}}=100\mu\text{A}$

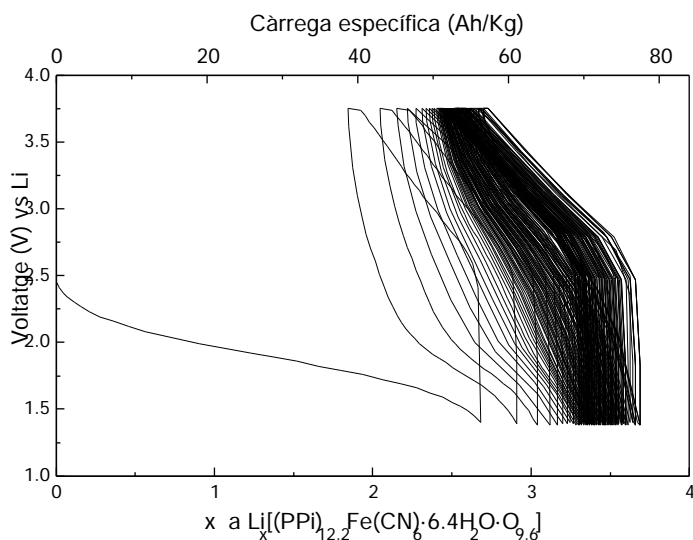


Figura IV.42. Esquema dels primers 51 cicles de la cel·la reversible de liti preparada emprant com a càtode una pel·lícula porosa preparada amb PVDF, carboni Súper P i híbrid obtingut a 42°C.

Per tant es pot concloure que hi ha diferències clares entre els híbrids obtinguts a diferents temperatures quan s'analitza el seu comportament com a càtodes en cel·les reversibles de liti, presentant un millor comportament els materials sintetitzats a temperatures més baixes.

En aquesta sèrie d'experiments també es pot constatar el progressiu desenvolupament d'un procés de descàrrega característic centrat a 2.5V juntament amb la disminució dels processos per sota de 2V en augmentar els cicles.

IV.5. CONCLUSIONS

S'ha demostrat que els híbrids PPI-HCF poden ser usats com a càtodes en cel·les reversibles de liti. Aquestes cel·les presenten sempre una elevada càrrega específica irreversible, de manera similar al que succeeix en d'altres càtodes de polímers orgànics conductors. D'altra banda, poden ser recarregades durant més de 100 cicles, amb la característica addicional de que en alguns casos la càrrega específica reversible augmenta amb el número de cicles.

S'ha comprovat que els híbrids PPI-HCF sintetitzats a menor temperatura (0°C) presenten una càrrega específica superior que els obtinguts a temperatures superiors, els quals, d'altra banda, presenten una forta polarització a potencials reductors degut a la baixa conductivitat electrònica dels materials. També la forma de preparació dels càtodes influeix en la càrrega específica de les cel·les reversibles, donant les pel·lícules poroses preparades amb PVDF els millors resultats, ja que, entre d'altres coses, milloren el contacte entre el material actiu i l'electròlit en presentar una millor porositat.

També sembla haver-hi millores en la reversibilitat de la inserció-desinserció del liti quan els híbrids s'obtenen en atmosfera inert i amb inversió de l'ordre dels reactius, degut probablement a la minimització dels defectes estructurals presents al polímer orgànic, tot i que aquest aspecte necessita ser estudiat amb més profunditat per a poder-se establir una conclusió definitiva.

Finalment, cal destacar que el valor màxim de la càrrega específica obtinguda per a l'híbrid PPI-HCF fins al moment representa, com es pot veure a la taula IV.21., una millora respecte als valors òptims obtinguts amb híbrids orgànic-inorgànics del mateix tipus (moleculars) preparats anteriorment al nostre grup d'investigació.

Taula IV.21. Valors teòrics i experimentals de les càrregues específiques obtingudes amb diversos híbrids orgànic-inorgànics sintetitzats al Laboratori de Química d'Estat Sòlid de l'ICMAB.

Material actiu	Càrrega específica teòrica (Ah/Kg)	Número d'electrons*	Càrrega específica experimental (Ah/Kg)	Ref.
PPi-PMo12 (C ₄ H ₃ N) ₉ ·PMo ₁₂ O ₄₀ ·H ₂ O	63.0	5.7	34.6	73,74,75
PAni-PMo12 (C ₆ H ₅ N) ₉ ·PMo ₁₂ O ₄₀ ·H ₂ O	75.3	7.5	53.2	73,75,76,77
PPi-HCF (0°C) (C ₄ H ₃ N) _{9,9} ·Fe(CN) ₆ ·5.2H ₂ O·O _{5,8}	102.8	4	69.0	Aquest treball

*Número d'electrons esperats en el procés redox

Tot i que el valor esmentat, de 69 Ah/Kg (corresponent a 2.7 litis per fórmula unitat) està lluny de la càrrega específica teòrica, superior a 100 Ah/Kg gràcies al baix pes de l'anió ferricianur si el comparem amb els altres anions assajats anteriorment, s'espera que l'optimització de la síntesi dels híbrids PPI-HCF permeti aconseguir càrregues específiques superiors a les actuals.

IV.6.BIBLIOGRAFIA

- (1)A.Angeli, *Gazz.Chim.Ital.*, **1916**, 46, 279
- (2)A.Angeli, L.Alessandri, *Gazz.Chim.Ital.*, **1916**, 46, 283
- (3)A.Dall'Olio, G.Dascola, V.Varacca, U.Bocche, *C.R.Acad.Sci.*, **1968**, 433, 267C
- (4)M.A.Druy, *Synth.Met.*, **1986**, 15, 243-248
- (5)M.Tölgyesi, A.Szücs, C.Visy, M.Novák, *Electrochim.Acta*, **1995**, 40, 1127
- (6)J.B.Schlenoff, H.Xu, *J.Electrochem.Soc.*, **1992**, 139, 2397
- (7)D.Naegele, R.Bitthin, *Solid State Ionics*, **1988**, 28-30, 983
- (8)K.West, T.Jacobsen, B.Zachau-Christiansen, M.A.Careem, S.Skaarup, *Synth.Met.*, **1993**, 55-57, 1412-1417
- (9)F.Trinidad, J.Alonso-Lopez, M.Nebot, *J.Appl.Electrochem.*, **1987**, 17, 215
- (10)S.Panero, P.Prosperi, F.Bonino, B.Scrosati, *Electrochim.Acta*, **1987**, 32, 1465
- (11)T.Osaka, K.Naoi, S.Ogano, *J.Electrochem.Soc.*, **1988**, 135, 1071
- (12)T.Osaka, K.Naoi, S.Ogano, S.Nakamura, *J.Electrochem.Soc.*, **1987**, 134, 2096
- (13)K.Naoi, H. Sakai, S.Ogano, T.Osaka, *J.Power Sources*, **1987**, 20, 237
- (14)K.Naoi, A.Ishijima, T.Osaka, *J.Electroanal.Chem.*, **1987**, 217, 203
- (15)S.Panero, P.Prosperi, F.Bonino, B.Scrosati, *Electrochim.Acta*, **1987**, 32, 1007
- (16)S.Holdcroft, B.L.Funt, *J.Appl.Electrochem*, **1988**, 18, 619
- (17)A.Mohammadi, O.Inganäs, I.Lundström, *J.Electrochem.Soc.*, **1986**, 133, 947
- (18)T.Yamamoto, M.Zama, M.Hishinuma, A.Yamamoto, *J.Appl.Electrochem*, **1987**, 17, 607
- (19)T.Yamamoto, M.Zama, A.Yamamoto, *Chem.Lett.*, **1985**, N°5, 563
- (20)R.C.D.Peres, M.A. De Paoli, S.Panero, B.Scrosati, *J.Power Sources*, **1992**, 40, 299
- (21)P.Novák, K.Müller, K.S.V.Santhanam, O.Haas, *Chem.Rev.*, **1997**, 97, 207-281
- (22)S.Asavapiriyant, G.K.Chandler, G.A.Gunawardena, D.Pletcher, *J.Electroanal.Chem.*, **1984**, 177, 229
- (23)A.F.Diaz, J.Castillo, J.A.Logan, W.Y.Lee, *J.Electroanal.Chem.*, **1981**, 129, 115
- (24)R.Qian, J.Qiu, B.Yan, *Synth.Met.*, **1986**, 14, 81
- (25)S.Skaarup, K.West, B.Zachau-Christiansen, T.Jacobsen, *Synth.Met.*, **1992**, 51, 267
- (26)G.P.Evans in H.Gerisher and C.W.Tobias (Eds), *Advances in electrochemical science and engineering*, Vol 1, VCH, Weinheim (Germany), **1990**, pp 1-74
- (27)T.F.Otero, J.Rodriguez, *Synth.Met.*, **1993**, 55-57, 1418-1423
- (28)R.Qian, Q.Pei, Z.Huang, *Makromol.Chem.*, **1991**, 192, 1263-1273
- (29)R.E.Myers, *J.Electron.Mater.*, **1986**, 2, 61-69

- (30)N.Mermilliod, J.Tanguy, F.Petiot, *J.Electrochem.Soc.*, **1986**, *133*, 1073-1079
- (31)M.Salmón, K.K.Kanazawa, A.F.Diaz, M.Krounbi, *J.Pol.Sci.,Pol.Lett.Ed.*, **1982**, *20*, 187-193
- (32)V.Bocchi, G.P.Gardini, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, **1986**, 148
- (33)V.Bocchi, G.P.Gardini, S.Rapi, *J.Mat.Sci.Lett.*, **1987**, *6*, 1283-1284
- (34)S.P.Armes, *Synth.Met.*, **1987**, *20*, 365-371
- (35)S.Rapi, V.Bocchi, G.P.Gardini, *Synth.Met.*, **1988**, *24*, 217-221
- (36)J.C.Thiéblemont, M.F.Planche, C.Petrescu, J.M.Bouvier, G.Bidan, *Synth.Met.*, **1993**, *59*, 81-96
- (37)K.Nishio, M.Fujimoto, O.Ando, H.Ono, T.Murayama, *J.Appl.Electrochem.*, **1996**, *26*, 425-429
- (38)V.S.Subrahmanyam,S.K.Das, B.N.Ganguly, A.Bhattacharya, A.De, *Mat.Res.Bull.*, **1997**, *32*, 1063-1072
- (39)M.Takakubo, *Synth.Met.*, **1987**, *18*, 53-58
- (40)D.R.Rosseinsky, N.J.Morse, R.C.T.Slade, G.B.Hix, R.J.Mortimer, D.J.Walton, *Electrochim.Acta*, **1991**, *36*, 733-738
- (41)S.J. van Eyck, H.Naarman, *Synth.Met.*, **1993**, *58*, 223
- (42)G.Paasch, D.Schmeier, A.Bartl, H.Naarman, L.Dunsch, W.Göpel, *Synth.Met.*, **1994**, *66*, 233
- (43)J.Lei, C.R.Martin, *Synth.Met.*, **1992**, *48*, 331-336
- (44)J.M.Ko, H.W.Rhee, S.M.Park, C.Y.Kim, *J.Electrochem.Soc.*, **1990**, *137*, 905-909
- (45)P.Novák, *Electrochim.Acta*, **1992**, *37*, 1227-1230
- (46)D.Delabouglise, *J.Chim.Phys.*, **1995**, *92*, 2048-2059
- (47)S.Skaarup, K.West, B.Zachau-Christiansen, "Electronically conducting polymers as electrodes and actuators" in Solid State Ionics: New Developments, R.Chowdari et al. De., World Scientific Publishing Co., pp 201-213
- (48)Q.Pei, O.Inganäs, *Adv.Mater.*, **1992**, *4*, 277-278
- (49)T.F.Otero, *Bioelectrochem and Bioenerg.*, **1995**, *38*, 411-414
- (50)J.M.Sansiñena, V.Olazábal, T.F.Otero, C.N.Polo da Fonseca, M.A. De Paoli, *Chem. Commun.*, **1997**, 2217-2218
- (51)R.Noufi, D.Tench, L.F.Warren, *J.Electrochem.Soc.*, **1981**, *128*, 2596-2599
- (52)J.Przyluski, M.Zagórska, A.Prón, Z.Kucharski, J.Suwalski, *J.Phys.Chem.Solids*, **1987**, *48*, 635-640
- (53)B.Zinger, L.L.Miller, *J.Am.Chem.Soc.*, **1984**, *106*, 6861-6863

- (54) M. Zagorska, A. Pron, S. Lefrant, Z. Kucharski, J. Suwalski, P. Bernier, *Synth. Met.*, **1987**, *18*, 43-48
- (55) L. L. Miller, B. Zinger, Q. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 2267-2272
- (56) G. Lian, S. Dong, *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, *260*, 127-136
- (57) S. Dong, G. Lian, *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, *291*, 23-39
- (58) W. Breen, J. F. Cassidy, M. E. G. Lyons, *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, *297*, 445-460
- (59) S. Lee, J. Han, W. Paik, *Synth. Met.*, **1993**, *55-57*, 1129-1134
- (60) A. Michalska, A. Lewenstam, A. Ivaska, A. Hulanicki, *Electroanal.*, **1993**, 261-263
- (61) H. Sung, S. Lee, J. Han, W. Paik, *Synth. Met.*, **1995**, *69*, 485-486
- (62) S. Lee, J. Han, W. Paik, *Synth. Met.*, **1993**, *55-57*, 1129-1134
- (63) K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, S. Skaarup, *Mat. Sci. Eng.*, **1992**, *B13*, 229-233
- (64) L. J. van der Pauw, *Phillip Res. Reports*, **1958**, *13*, 1-9
- (65) M. Zagorska, A. Pron, S. Lefrant, Z. Kucharski, J. Suwalski, P. Bernier, *Synth. Met.*, **1987**, *18*, 43-48
- (66) J. Pozniczek, A. Bielanski, I. Kulszewicz, M. Zagorska, A. Pron, *J. of Molecular Catalysis*, **1991**, *69*, 223-233
- (67) H. Sung, H. So, W. Paik, *Electrochim. Acta*, **1994**, *39*, 645-650
- (68) G. Bidan, E. M. Genies, M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1988**, *251*, 297-306
- (69) R. G. Davidson, T. G. Turner, *Synthetic Met.*, **1995**, *72*, 121-128
- (70) Q. Pei, R. Qian, *Synthetic Met.*, **1991**, *45*, 35-48
- (71) F. Selampinar, U. Akbulut, T. Yalçın, S. Süzer, L. Toppare, *Synthetic Met.*, **1994**, *62*, 201-206
- (72) A. Mahommedi, O. Inganäs, I. Lundström, *J. Electrochem. Soc.*, **1986**, *133*, 947-949
- (73) S. Skaarup, "Limiting Processes in Lithium Solid State Cells", in "Solid State Materials", Eds.: S. Radhakrishna and A. Daud, Narosa Publishing House, New Delhi, **1991**, pages 3-14
- (74) K. West, M. Careem, S. Skaarup, *Solid State Ionics*, **1993**, *60*,
- (75) K. West, T. Jacobsen, B. Zachau-Christiansen, S. Atlung, *Electrochim. Acta*, **1983**, *28*, 97-107
- (76) A. Vaccaro, T. Palanisamy, R. L. Kerr, J. T. Maloy, *J. Electrochem. Soc.*, **1982**, *129*, 682
- (77) K. West, S. Atlung, T. Jacobsen, Discussion note to A. Vaccaro et al., *J. Electrochem. Soc.*, **1982**, *129*, 2875

- (78)D.Guyomard, J.M.Tarascon, *J.Electrochem.Soc.*, **1992**, 139, 937
- (79)R.H.Baughman, N.S.Murthy, G.G.Miller, L.W.Shacklette, R.M.Metzger, *J.Physique C3*, **1983**, 44, 53
- (80)J.M.Tarascon, D.Guyomard, *Solid State Ionics*, **1994**, 69, 293-305
- (81)L.F.Warren, D.P.Anderson, *J.Electrochem.Soc.*, **1987**, 134, 101-105
- (82)J.Heinze, M.Dietrich, *Mat.Science Forum*, **1989**, 42, 63-78
- (83) J.Heinze, M.Dietrich, J.Mortensen, *Makromol.Chem., Macromol.Symp.*, **1987**, 8, 73