

anodic wave at a lower potential than that corresponding to the $\text{Re(I)} \rightarrow \text{Re(II)}$ oxidation of the original species. The characterization of the derived product is under progress.

Since the net electron donor/acceptor character of a ligand (as measured by P_L) can be correlated with the redox potential of its complexes by equation $E_{1/2}^{\text{ox}} = E_S + \beta P_L$ [1], where the E_S (electron-richness) and β (polarizability) parameters are known [3] for the $\text{trans}\{-\text{Re}(\text{CNMe})(\text{dppe})_2\}^+$ metal site, we have estimated P_L for the N-containing ligands of this study and compared their electron donor/acceptor properties.

The calculated P_L values for cyanamide and cyanoguanidine are similar (-0.85 and -0.81V, respectively) thus indicating similar electronic properties, although cyanoguanidine behaves as a slightly weaker net electron donor.

The considerably lower values of the P_L parameter for cyanamide and cyanoguanidine when compared with, for instance, acetonitrile ($P_L = -0.57$) or methyl isocyanide ($P_L = -0.17$) when coordinated at the same binding centre, indicate a higher net electron donor ability for the former ligands. Moreover, hydrogen-cyanamide (NCNH^-) presents a rather low P_L value (-1.34V, which is even lower than that known for Cl^-), thus reflecting an even better electron donor character, in view of its anionic charge.

REFERENCES

- [1]- J.Chatt, C.T.Kan, G.J.Leigh, C.J.Pickett, D.R.Stanley, J. Chem.Soc., Dalton Trans. (1980) 2032
- [2]- A.J.L.Pombeiro, C.J.Pickett, R.L.Richards, J.Organometal. Chem., 224 (1982) 285
- [3]- M.F.N.N.Carvalho, A.J.L.Pombeiro, J.Chem.Soc., Dalton Trans., (1989) 1209

COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL POLIPIRROL EN MEDIO POLIESTIRENSULFONATOSODICO.

M. J. GONZÁLEZ-TEJERA; A. de la PLAZA⁺; I. HERNÁNDEZ-FUENTES.

Depto. Química Física. I. Fac. CC. Químicas. Univ. Complutense. 28040 MADRID (ESPAÑA).

⁺ Dpto. Química Física. Universidad Nacional de Educación a Distancia. 28040 MADRID (ESPAÑA).

Resumen:

Se han preparado películas de PPy en medio poliestirensulfonato sódico (NaPSS), potenciostática y potenciodinámicamente.

Se ha hecho el estudio electroquímico a diferentes velocidades de barrido. Se ha medido la conductividad de las películas crecidas sobre platino y se han hecho micrográficas de barrido electrónico (SEM) a fin de poder esclarecer su textura, utilizando contraiones de carácter hidrofílico polar poliméricos.

Introducción.

El análisis de los trabajos publicados en los últimos doce años sobre la generación de portadores de carga en los sistemas poliméricos conjugados y su transporte a lo largo y a través de las cadenas, pone de manifiesto las dificultades de investigación e interpretación del mecanismo de la conductividad eléctrica en estos sistemas. El PPy es un buen ejemplo de esta situación, por lo que no podemos decir que su estructura, entrecruzamiento y morfología estén bien definidos (1).

El uso del poliestirensulfonato sódico (NaPSS) como contraión hace que la distribución de este contraión polimérico no sea homogénea en la matriz del PPy y no tenga facilidad para su salida de esta en el proceso de reducción (2), hecho que debe ponerse de manifiesto en el trazado de los voltamogramas en este medio (3-4). Hemos estudiado potenciodinámicamente este efecto. Por la obtención de micrográficas de barrido electrónico (SEM) a películas de diferentes espesores, hemos aportado datos sobre la textura sólida obtenida, de excelente flexibilidad y características semejantes a las descritas por Kanazawa y col (4).

La medida de conductividad eléctrica potencia su mayor aplicación como electrodos

para reacciones redox, para baterías y como sustratos para deposición de metales (2).

Experimental.

Los experimentos de electropolimerización y caracterización se llevaron a cabo en células de un solo compartimento y tres electrodos. El electrodo de referencia fue el de calomelanos saturado a través de un capilar Luggin; como contraelectrodo se utilizó una malla de platino con superficie muy superior a la del electrodo de trabajo, este fue una lámina de platino de 10 x 20 mm² de superficie. Por las células se pasaba una corriente de nitrógeno ultrapuro durante 15 minutos desde la disolución, durante las medidas se pasaba nitrógeno por encima de la disolución a fin de evitar la presencia de oxígeno durante el experimento.

La composición estándar del electrolito fue la siguiente: 0.05 M de pirrol en 0.017 M de NaPSS, el pirrol fue destilado y conservado a vacío a baja temperatura y en la oscuridad.

Las medidas de conductividad se llevaron a cabo por el método de los cuatro puntos.

Las curvas potenciodinámicas fueron realizadas a temperatura ambiente con un equipo formado por un potenciostato Wenking 68FR 0.5, un generador de barrido Wenking Model VSG 72 y un registrador X-Y Sefram tipo Yt.25.

Resultados y discusión

La obtención de las películas de PPy se ha realizado potenciostáticamente a un potencial de 0.6 V vs ECS y por ciclados continuados entre -0.8 y 0.5 V a velocidad de barrido $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$ tomando coloraciones desde el amarillento verdoso en los primeros segundos hasta azul oscuro y negro posteriormente.

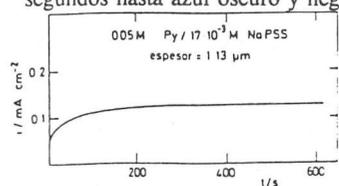


Fig. 1.- Cronoamperograma de obtención de la película de PPy en presencia de contraiones polímeros a un potencial de depósito $E_{dep} = 0,6 \text{ V vs ECS}$.

El cronoamperograma muestra en los primeros segundos un proceso de nucleación instantáneo (5) y un progresivo crecimiento que se manifiesta en centros aislados y se mantiene constante con el tiempo Fig. 1.

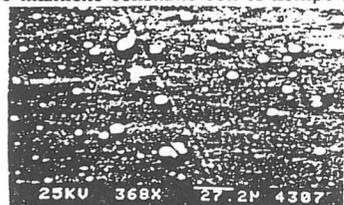


Fig. 2.- Micrografía de barrido electrónico (SEM) a una película de PPy crecida sobre Pt, espesor = 13,4µm. en NaPSS.

En la micrografía de barrido electrónico que muestra la Fig. 2 pueden apreciarse los nódulos de crecimiento tridimensional de PPy sobre un fondo uniforme y adherente al sustrato. La película de PPy formada a potencial constante tiene mayor adherencia sobre el electrodo soporte que la obtenida por ciclados continuados.

La Fig. 3 muestra los voltamogramas sucesivos de formación de PPy trazados

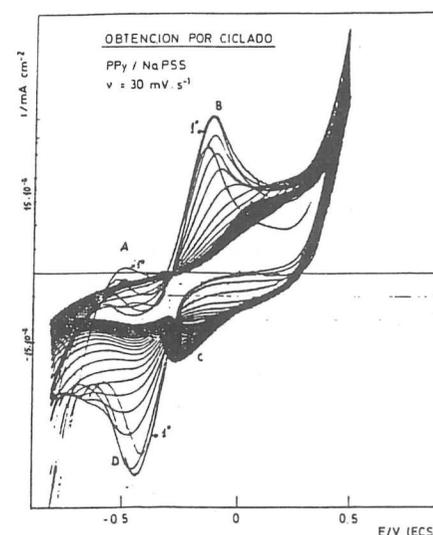


Fig. 3.- Formación de la película PPy con ciclados continuados en medio NaPSS 17.10^{-3} M a $v = 30 \text{ mV.s}^{-1}$

partiendo del potencial de reposo del electrodo de Pt y en sentido positivo hasta alcanzar el potencial final de 0.5 V de inicio de la formación de cationes radicales monoméricos. En el ciclo catódico siguiente se presenta un pico de reducción muy definido (D). El primer ciclo anódico muestra una onda de oxidación a potenciales muy negativos, a continuación un pico muy definido (B) y aumento de la densidad de corriente al potencial en el que el proceso de nucleación comienza (0.5V). Esta va disminuyendo en los siguientes ciclos hasta alcanzar un valor constante debido al crecimiento tridimensional.

A partir del primer voltamograma, siempre diferente a los siguientes puesto que la oxidación del monómero es distinta sobre el metal que sobre las sucesivas monocapas ya formadas (6), éste evoluciona y a partir del octavo ciclo, el pico A sufre una disminución progresiva hasta desaparecer prácticamente, el B igualmente disminuye. Esto nos indica una pérdida de actividad y posible pasivación del PPy lo que lleva a un aumento de su resistividad con el aumento del espesor (7).

Respecto del pico D la evolución es similar en cuanto a la disminución de su densidad de corriente. Simultáneamente se inicia una onda de reducción a un potencial de -0.27V que se va transformando en los sucesivos ciclos en el pico C muy señalado y con un crecimiento progresivo. A lo largo del ciclo anódico tendrán lugar la formación primero de los cationes radicales que inician el proceso de polimerización los cuales se adicionan con otras moléculas de pirrol de carácter nucleofílico para formar dímeros hasta llegar a la formación del polímero a potenciales más positivos (8-9). El ΔE_p entre el pico B y el D es de 0.320V lo que

indica una franca irreversibilidad en la formación de las especies oxidadas y reducidas, teniendo en cuenta el criterio dado por Genies y col. (10), sin embargo la relación de intensidades de ambos picos $i_p^D/i_p^B = 1$ lo que según el criterio de Diaz y col. (11) indica el proceso redox reversible.

La presencia de la onda de reducción a un potencial de -0.27V (pico C) no debe ser atribuido a la reducción del contraion polímero que se ha presentado en los primeros ocho ciclos en el pico D sino a otro cation presente en la disolución con mayor movilidad en su entrada y salida en la posible membrana que queda constituida con el PPy formado y los contraiones polimericos de PSS (12).

En la representación de la densidad de corriente de corriente del pico frente a la $v^{1/2}$ y frente a v aparece una relación lineal Fig. 4 que nos indica en el primer caso la existencia

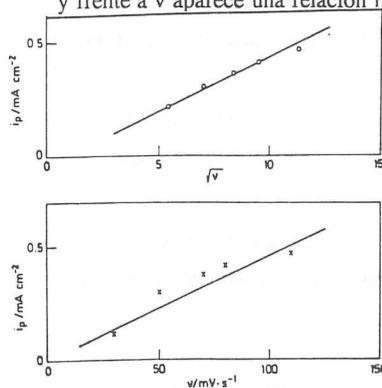


Fig. 4.- Relación $i_p(B)$ vs $v^{1/2}$ y $i_p(B)$ vs v para una película de PPy de $1,13 \mu m$ de espesor.

de una transferencia de carga faradaica y en el segundo un proceso capacitivo (13) lo que nos hace pensar en la existencia de varios procesos simultáneos de difusión y de adsorción del contraion que limitan la velocidad de oxidación y reducción del PPy (14). En el trazado de voltamogramas a velocidades lentas a 1 y 5 mVs^{-1} se aprecia una variación en el valor de los potenciales de los picos y una disminución en sus densidades de corriente.

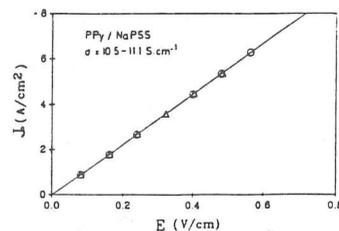


Fig. 5.- Medida de la conductividad de una película de PPy con $13,4 \mu m$ de espesor.

Conclusiones.

De lo anteriormente expuesto podemos deducir que el contraion polimérico se incorpora y sale de la matriz del PPy en las primeras monocapas de depósito según un

proceso de oxidación reducción irreversible.

Una vez crecida la película de PPy el contraion polímero permanece en ella constituyendo una membrana polimérica que ejerce atracción electrostatica sobre el cation más móvil existente en el medio, el Na^+ .

Concluimos que la película obtenida en este medio presenta la posibilidad de ser utilizada para aplicaciones industriales por sus propiedades mecánicas, su mayor conductividad y su comportamiento redox.

Agradecimientos:

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto nº PB 89-0089 de la DGICYT. Ministerio de Educación y Ciencia. España.

Bibliografía:

- (1) BUHKS, C.E. ; HODGE, I.M. J. Chem. Phys 83 (1985)5976.
- (2) GLATZHOFFER, D.T. ; ULANSKI, J. WEGNER. G. Polymer 28 (1987) 449.
- (3) WERNET, W; WEGNER.G. Makromol. Chem. 188 (1987) 1465.
- (4) KANAZAWA K.K; DIAZ, A.F.; GILL, W.D.; GRANT, P.M.; STREET G.B. ; GARDINI, G.P.; KWAK, J.F. Synth. Metals 1 (1979/80) 329.
- (5) Instrumental Methods in Electrochemistry Southanton Electrochemistry Group. Ellis Horwood Limited (1985).
- (6) FERNANDEZ OTERO, T; TEJADA, R; ELOLA , A.S. Polymer 28 (1987) 651.
- (7) FERNANDEZ OTERO, T; LARRETA, E. Synth. Metals 26 (1988) 79.
- (8) KANAZAWA K.K, and GARDINI, G.P. ; J. Chem. Soc. Chem. Commun 635 (1979).
- (9) WERNET, W.; MONKENBUSCH, M.; and WEGNER G.; Makromol Chem. rapid commun 5, (1984) 157.
- (10) GENIES, E.M.; SYED, A.A.; Synth. Metals 10, (1984/85). 21.
- (11) DIAZ A.F.; CASTILLO J.I.; LOGAN, J.A.; YAUNG LEE , W; J. Electroanal. Chem 129. (1981) 115.
- (12) KUWABATA, S., NAKAMURA, J.;and YONEYAMA. H.; J. Electrochem. Soc. 137, (1990) 2147.
- (13) HEINZE, J.; DIETRICH, M.; MORTENSEN, J.; Makromol Chem. Macromol Symp 8, (1987), 73.
- (14) YEU, T.; NGUYEN, T.V.; y WHITE, R.E.; J. Electrochem. Society 135 (1988) 1971.
- (15) VORK, F.T.A.; SCHUERMANS, B.C.A.M.; and BARENDRECHT, E.; Electrochim. Acta 35 (1990), 567.