

Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Biblioteca Digital FCEN-UBA

Estudio de films nanoestructurados obtenidos mediante técnicas de autoensamblado capa por capa

Tagliazucchi, Mario Eugenio
2009

Tesis Doctoral

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires

www.digital.bl.fcen.uba.ar

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Fuente / source:

Biblioteca Digital de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

**ESTUDIO DE FILMS NANOESTRUCTURADOS
OBTENIDOS MEDIANTE TÉCNICAS DE
AUTOENSAMBLADO CAPA POR CAPA**

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires
en el área Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Mario Eugenio Tagliazucchi

Director de Tesis: Dr. Ernesto J. Calvo

Lugar de Trabajo: Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física –
INQUIMAE

Buenos Aires, 2009

A mis papás

A Pau

Agradecimientos

Esta Tesis está dedicada a mis papás, Jorge y Maus, y a mi esposa Pau. A mi papás por todo lo que me dieron, porque siempre apoyaron todos mis proyectos. Un agradecimiento a todos los padres que, como ellos, piensan que una buena educación es lo más importante que se le puede dar a un hijo. A Pau, por ser lo que más quiero en el mundo. Por ser mi cable a tierra, quererme y aguantarme.

Mis agradecimientos a Ernesto por haberme convencido de quedarme a hacer un doctorado, jamás me arrepentí de esa elección. Por hacer y enseñar a hacer ciencia para entender, pero sin perder nunca de vista su aplicación. Por darle siempre para adelante, por su devoción al trabajo y su honestidad.

A Igal, por sus enseñanzas a nivel científico y humano, por sus consejos. Sin él esta Tesis no hubiese sido lo mismo. Por hacerme sentir como en casa estando tan lejos. Por los *expressos* y el asado de Chicago.

A mis compañeros pasados y presentes de laboratorio, porque no puedo imaginarme un mejor ambiente de trabajo del que tuve estos años. A Ceci por todas las veces que me ayudó con el IR y por ser la voz de la experiencia. A Doris por las meriendas y por estar siempre dispuesta a dar una mano. Siempre fue la persona que incorporó a la gente al grupo y yo no fui la excepción. A Sil por su amistad incondicional desde la carrera y por su complicidad en el labo. A Edgar por muchas cosas, pero sobre todo por ser tan buen tipo. A Migue por el deuterio y las demostraciones de karate, porque más de una vez me dolió la mandíbula de tanto reírme. A Ale por ponerle alegría al labo, pero también una buena dosis de sentido común. A Pablito, alias Sco alias Chiche por las charlas sobre cualquier cosa. A Néstor por sus historias, su amistad y por el trabajo que hace por el labo. A Mariano por compartir sus conocimientos, su criterio y sus consejos. Un especial agradecimiento a Lucila por leer y corregir parte de esta tesis y por la buena onda. A Vic por ayudarme en mis primeros pasos con la electroquímica y el autoensamblado. A Santiago por su constancia y optimismo. A Gabriel (chiquito) por sus sabios consejos sintéticos y su pasión por la química de antaño. A aquellos que llegaron hace poco y no tuve mucho tiempo de conocer tanto, Matías, Federico, Ale Dottore. A aquellos que se fueron hace mucho y con los que me hubiese gustado compartir más tiempo, Aleka, Marcelo, Churcas, Andrea, Cintia. A Claudio Rolli por su capacidad para hacerse amigo. A Ian por aprender a hablar en castellano para que nosotros no tengamos que hablar inglés. Al resto de la legión extranjera: Rafael, Liz, Joaquín y Jackie.

A aquellos que hicieron más fáciles mis estadías en EEUU. A Gabriel por ser el primer contacto argentino, a Rikkert por las largas e interesantes charlas sobre ciencia y otras cosas, a Mark por ser un tipazo y al resto de los integrantes del grupo de Igal por la hospitalidad. A Julian Gelman por compartir los almuerzos acá y allá. A Marcelo Carignano por hacer que las compus siempre funcionen. A Mark Ratner por su aporte en mi última visita. A Claudia Danilowicz por sus consejos en Boston. A la comisión Fulbright y a la UBA por las becas.

Agradezco a todos los excelentes profesores y docentes que tuve durante la carrera y el doctorado. A Gabriel por la electroquímica, los comentarios ingeniosos y por aconsejarme que estudie. A Federico Williams por sus enseñanzas sobre superficies y las medidas de XPS. A Luis Baraldo por las síntesis. A Daniel Laria por sus consejos, por las clases de termodinámica y sobre todo por hacerme pensar. A Lelia, Enrique y Pedro por las clases de fotoquímica y a Darío por las clases de cuántica. A Ernesto Marceca por salvar más de un trabajo práctico de FQ. A Fernando Battaglini por los préstamos y las clases de electroquímica.

A todos los integrantes del departamento e INQUIMAE. A los integrantes de la lista del fútbol. A Pablo H. y a Dami por su amistad durante tantos años. A Pocha por su sentido del humor. A Matías Jobbagy, Andrés, Martín Mirenda, Marcos, Nano, Eze, Mariana, Sole, Betty, Diego Pallarola, Sil, Julia, Eugenia, Carina y Juan, Germán, Gustavo Moriena... y todos aquellos con los que compartí un turno docente, un almuerzo o una charla de pasillo. Porque esos pequeños detalles permiten disfrutar del día a día.

A Walter y Nancy por hacer mucho más fácil el trabajo docente. A Alejandra y Claudia por ayudarme con la burocracia.

A aquellos que con su trabajo contribuyeron con esta Tesis. A los chicos del grupo de Luis Baraldo, en especial Ale Cadranel y Martín Gaitan, por los complejos de osmio. A Claudia Marchi y Silvio por las fotos de SEM. A José por los RMNs. A Vicente y Yanina por el uso del liofilizador. A Phil Bartlett por las discusiones sobre los Trumpets. A Andrea Bragas, Catalina, Pablo y Agostina por enseñarme un poco de física. A Ale Parise por las charlas sobre los complejos.

A mi hermano Enzo. A mis tíos. A la familia de Pau: Luis, Sara, Ari, Lau, Luci y la abuela Teresa. A Pablo coco por su amistad.

Al INQUIMAE y el DQIAQF por el lugar de trabajo. A CONICET y FUDETEC por la beca. A todos los que a través de sus impuestos hacen posible la educación pública y gratuita y el sistema científico nacional.

Resumen

Los electrodos modificados químicamente son sustratos conductores recubiertos con una película delgada que les confiere propiedades funcionales de interés: electrocatálisis, electrocromismo, protección de la corrosión y otras. El método de autoensamblado capa por capa es una técnica para preparar películas de polielectrolitos de espesor nanométrico sobre todo tipo de sustratos. En esta Tesis se estudian las propiedades fisicoquímicas y la respuesta electroquímica de electrodos modificados mediante este método y su dependencia de las condiciones de deposición y medición y de la arquitectura molecular de la película. Los polielectrolitos redox empleados en esta Tesis son una poli(alilamina) modificada con el complejo $\text{Os}(\text{bpy})_2\text{pyCl}^{2+/+}$ (PAH-Os) y nuevos polímeros conteniendo el complejo $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-/2-}$.

Se estudió la estructura, composición y propiedades electroquímicas de equilibrio de multicapas de polielectrolitos redox empleando una combinación de técnicas espectroscópicas y electroquímicas y modelado teórico. A partir del modelo de Donnan se relacionó el potencial de interface medido por voltametría cíclica con la composición interna y las propiedades de intercambio iónico. Se propuso un conjunto de reglas de diseño para controlar la permselectividad iónica de películas multicapa redox y no-redox controlando la relación entre el pH de ensamblado y de medición y la capa terminal. El caso de una única capa de PAH-Os sobre un electrodo tiolado se estudió con una teoría molecular que considera en forma explícita el tamaño, forma, carga y conformaciones de las todas las moléculas en la interfase, sus interacciones y la presencia de los equilibrios químicos. La teoría describe cuantitativamente la respuesta electroquímica del sistema bajo distintas condiciones experimentales y el espesor de la capa y puede usarse para estudiar propiedades no accesibles a los experimentos. La teoría predice que la estructura, el potencial electrostático y el potencial redox aparente de la cupla redox dependen de la distancia al electrodo y que los equilibrios redox y ácido-base se encuentran acoplados debido a la regulación de carga.

Las propiedades de transporte y transferencia de carga en las multicapas se estudiaron con distintas técnicas electroquímicas. Para películas terminadas en polianión, se observa un impedimento al proceso redox. Mediante un análisis con voltametría cíclica y un modelo de difusión modificado, se mostró que el coeficiente de difusión para el transporte de carga cae aproximadamente 3 órdenes de magnitud al adsorber el polianión y que es posible revertir este fenómeno aumentando la fuerza iónica de la solución. Se atribuyó el efecto a cambios en los movimientos segmentales del polímero. Se empleó la técnica de microbalanza de cristal de cuarzo con control electroquímico para estudiar el transporte de iones y solvente en las películas redox. Se observó un aumento de la masa de la película durante la oxidación y una disminución durante la reducción. Este proceso es afectado por la última capa ensamblada y efectos específicos de aniones. Se discute el origen del aumento en la masa de la película que se observa con el número de ciclos de oxidación-reducción.

Se prepararon electrodos modificados con nanopartículas de Pd para reducción electrocatalítica mediante la reducción electroquímica de iones Pd confinados en el interior de una multicapa depositada sobre un electrodo de tela de carbono. El análisis de los materiales preparados mediante XPS, elipsometría y microscopía SEM demostró que las nanopartículas se forman preferencialmente en la interfase electrodo/película. La selectividad y eficiencia de los nanocatalizadores superan con creces la de los electrodos depositados por electroreducción directa de sales de Pd, tradicionalmente usados en la literatura de electrosíntesis.

Las películas electroactivas nanoestructuradas preparadas por el método capa por capa presentan algunos comportamientos que no se observan en películas desordenadas depositadas por métodos tradicionales. Estas diferencias surgen de las nuevas variables de proceso disponibles, que pueden ser ajustadas para optimizar las propiedades funcionales.

Palabras Clave: *Electrodos modificados, polímeros redox, polielectrolitos, multicapas, potencial Donnan, teoría molecular, acoplamiento entre el equilibrios, regulación de carga, transporte de carga, difusión, intercambio de iones, intercambio de solvente, complejos de osmio, catalizadores, nanopartículas de paladio.*

Abstract

Chemically modified electrodes are conductive substrates coated with a thin layer that introduces functional properties of interest: electrocatalysis, electrochromism, corrosion protection and so on. Layer by layer self-assembly is a novel method for the preparation of nanometer-thick polyelectrolyte films. In this thesis we address the physicochemical properties and electrochemical response of layer by layer modified electrodes and their dependence on the assembly, testing conditions and the molecular architecture of the film. The redox polyelectrolytes used in this Thesis are a poly(allylamine) modified with the complex $\text{Os}(\text{bpy})_2\text{pyCl}^{2+/+}$ (PAH-Os) and new polymers bearing the complex $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-/2-}$.

The structure, composition and equilibrium electrochemical properties of redox polyelectrolyte multilayers were studied with a combination of spectroscopic and electrochemical techniques and theoretical models. The Donnan partition model was used to link the interfacial potential measured by cyclic voltammetry with the inner composition and ionic exchange. We proposed a set of design rules to control ionic permselectivity in redox and non-redox multilayers by means of the relationship between assembly and testing pH and the polyelectrolyte in the outmost layer. In order to study a single layer of PAH-Os on a thiolated electrode we developed a molecular theory which explicitly considers the size, shape, charge and conformations of all the molecular species at the interface, their interactions and the chemical equilibria. It quantitatively describes the electrochemical response under different experimental conditions as well as the thickness of the layer. Moreover, the theory can be used to study properties that are difficult to address experimentally. It predicts that the structure, electrostatic potential and apparent redox potential of the couple depend on the distance to the electrode. The theory shows the coupling between the redox and acid-base equilibria that arises due to charge regulation, as well as its experimental manifestations.

Charge transfer and transport in multilayer films were studied with different electrochemical techniques. For polyanion capped multilayers, we observe a hindrance for the redox process. Based on cyclic voltammetry measurements and a modified diffusion model, we showed that the diffusion coefficient for charge transport decreases by 3 orders of magnitude upon the assembly of the polyanion and that this hindrance for the redox process can be eliminated by increasing solution ionic strength. The effect was attributed to changes in polymer segmental mobility. In order to study ion and solvent fluxes in the films we used electrochemical quartz crystal microbalance. An increase of film mass during oxidation and a decrease upon reduction was observed. This process is affected by the outmost layer and specific anionic effects. We discuss why the mass of the film increases with the number of oxidation-reduction cycles.

We prepared electrodes modified with Pd nanoparticles for electrocatalytical hydrogenation. This material was prepared by electroreduction of Pd ions confined inside a multilayer deposited on a carbon felt electrode. The as prepared electrodes were characterized with XPS, ellipsometry and SEM. These techniques showed that the nanoparticles preferentially grow at the electrode/film interface. The selectivity and performance of the nanocatalyzers greatly surpasses those of the electrodes prepared by direct electroreduction of Pd salts in solutions, which are a standard in the electrosynthesis literature.

Electroactive nanostructured multilayer films can behave differently to random films prepared by traditional techniques. The differences arise from the new process variables available in the layer by layer technique, which can be tuned to optimize film functional properties.

Keywords: *modified electrodes, redox polymers, polyelectrolytes, multilayer, Donnan potential, molecular theory, coupling between equilibria, charge regulation, charge transport, diffusion, ion exchange, swelling, osmium complex, catalyst, Pd nanoparticles.*

Índice

Capítulo I: Introducción y Objetivos

1.1	Modificación de Superficies	2
1.2	Electrodos Modificados	4
1.2.1	Una clasificación de los electrodos modificados con películas poliméricas	5
1.2.2	Algunos aspectos importantes de la fisicoquímica de los electrodos modificados con polímeros	7
1.3	Polímeros, polielectrolitos y complejos de polielectrolitos	11
1.4	El método de autoensamblado capa por capa	12
1.4.1	Las películas autoensambladas capa por capa como una forma de nanotecnología	14
1.4.2	Algunos aspectos relevantes de la estructura y propiedades fisicoquímicas de los autoensamblados capa por capa	16
1.4.3	Nanoreactores	18
1.5	Estado del Conocimiento y Objetivos	19

Capítulo II: Materiales y Métodos

2.1	Métodos Instrumentales	28
2.1.1	Técnicas Electroquímicas	28
2.1.2	Elipsometría	32
2.1.3	Microbalanza de Cristal de Cuarzo	36
2.1.4	Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X	38
2.1.5	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier	39
2.1.6	Microscopía SEM	40
2.2	Materiales	41
2.2.1	Soluciones y Reactivos	41
2.2.2	Preparación de electrodos de oro	41
2.2.3	Modificación de electrodos de oro mediante el método capa por capa	42
2.2.4	Preparación de electrodo de tela de carbono	42
2.2.5	Modificación de electrodos de tela de carbono	42

2.3 Síntesis de nuevos polímeros redox: PAH-OsCN y PAA-OsCN	43
2.3.1 Estrategia de Síntesis	43
2.3.2 Síntesis y caracterización del complejo $K_2[Os(CN)_5NO].H_2O$	44
2.3.3 Síntesis y caracterización de PAH-Py	45
2.3.4 Síntesis y caracterización de PAH-OsCN	46
2.3.5 Síntesis y caracterización de PAA-py	47
2.3.6 Síntesis y caracterización de PAA-OsCN	47

Capítulo III: Efectos del Equilibrio Ácido Base sobre la Estructura, Composición y Potencial Interfacial de las Películas Multicapa

3.1 Introducción	52
3.2 Espesor	52
3.3 Composición Interna	55
3.4 Determinación del Potencial Donnan	59
3.4.1 Aproximaciones	61
3.4.2 Efecto del pH de ensamblado en la respuesta electroquímica	63
3.4.3 Las diversas contribuciones a C_F	66
3.4.4 Comparación con experimentos de XPS	68
3.5 Intercambio Iónico: Experimentos de EQCM	69
3.6 Reglas simples de diseño para controlar el intercambio iónico	71
3.7 Apéndice I: Deducción de la ecuación de Donnan	72

Capítulo IV: Una Teoría Molecular para Polielectrolitos Redox sobre Electroodos

4.1 Introducción y motivaciones	75
4.2 Aproximación teórica	76
4.2.1 Introducción	76
4.2.2 El funcional de energía libre	79
4.2.3 Minimización de la Energía libre del sistema	85
4.2.4 Determinación de la respuesta electroquímica de equilibrio	89
4.2.5 Modelo molecular	90

4.3 Comparación con los experimentos.....	93
4.4 Análisis de la respuesta electroquímica y comparación con modelos simples.....	96
4.4.1 Posición de pico en función de la fuerza iónica.....	97
4.4.2 Posición de pico en función del pH.....	99
4.4.3 Ancho de pico.....	101
4.4.4 Efecto del modelo molecular en la respuesta electroquímica.....	104
4.5 Organización Molecular en la interfase Electrodo/Polímero/Solución.....	105
4.5.1 Distribución de especies moleculares y perfil de potencial electrostático.....	105
4.5.2 Espesor de la película.....	111
4.5.3 Fracción de protonación de los grupos amino: acoplamiento entre los equilibrios redox y ácido-base.....	112
4.5.4 Fracción de ionización de los grupos sulfonato en el tiol.....	116
4.5.5 Compensación de carga por iones móviles.....	117
4.6 Apéndice I: Discretización y resolución de la teoría molecular.....	120
4.7 Apéndice II: Definición de los símbolos empleados en la teoría.....	123

Capítulo V: Dinámica de la Respuesta Electroquímica: Flujos Electrones, Iones y Solvente

5.1 Introducción.....	126
5.2 Transporte y transferencia de carga.....	126
5.2.1 Cronoamperometría.....	126
5.2.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).....	128
5.2.3 Transporte difusional de carga en películas autoensambladas: un estudio mediante Voltametría Cíclica.....	138
5.2.4 Una discusión sobre el efecto de la última capa.....	149
5.2.5 Efectos específicos de iones: el ion ClO_4^-	162
5.3 Intercambio de iones y solvente.....	164
5.4 Apéndice I: Espesor elipsométrico <i>in-situ</i>	173
5.5 Apéndice II: Deducción de la ecuación de difusión modificada.....	173

Capítulo VI: Electrodeposición de Nanopartículas desde Iones Confinados en Multicapas de Polielectrolitos

6.1	Introducción	180
6.2	Preparación de los Nanocatalizadores	181
6.3	Caracterización de los electrodos modificados con nanopartículas de Pd	182
6.3.1	Microscopía SEM	182
6.3.2	Espectroscopia XPS	184
6.3.3	Voltametría Cíclica	186
6.4	Aplicación en hidrogenación electrocatalítica	187

Capítulo VII: Conclusiones Generales

7.1	Comparación con Películas preparadas por Métodos Tradicionales	191
7.2	Efectos del Equilibrio Ácido-Base	193
7.3	Modelado Teórico de Electrodos Modificados con Polímeros	193
7.4	Aplicaciones.....	196
7.5	Consideraciones Finales	197
	Referencias	200

Capítulo I

Introducción y Objetivos

1.1 Modificación de Superficies

La modificación de superficies mediante películas delgadas es de gran importancia tecnológica. Únicamente uno de aproximadamente cien millones de átomos en un objeto de un centímetro de largo se ubica en la superficie¹. Sin embargo, estos átomos y sus vecinos más cercanos en el interior y en el exterior del objeto determinan muchas propiedades importantes: adhesión, mojado, actividad catalítica, biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, propiedades ópticas, etc.

En muchos casos las propiedades superficiales nativas de un material resultan inapropiadas para una aplicación dada. En lugar de diseñar un material nuevo con la composición interna y las propiedades superficiales adecuadas, resulta mucho más simple modificar la superficie de uno ya existente mediante un recubrimiento. Durante mucho tiempo, la modificación de superficies se basó en la aplicación física de recubrimientos gruesos o en el uso de técnicas de electroplateado con el fin de decorar o proteger. A comienzos del siglo XX, se empezó a investigar la adsorción física de moléculas sobre superficies² y posteriormente la modificación de superficies mediante uniones químicas (uniones covalentes)^{3, 4}. El advenimiento de la nanotecnología a finales de ese siglo, introdujo nuevas técnicas para el estudio de estas películas delgadas (como por ejemplo las microscopías de sonda de barrido⁵) e impulsó el desarrollo de nuevos métodos de deposición.

La modificación de superficies con películas delgadas compuestas de materiales orgánicos es una opción especialmente atractiva. Un recubrimiento de este tipo, de espesor nanométrico, requiere una cantidad muy pequeña de material y el uso de técnicas de deposición muy simples y por lo tanto puede implementarse a un costo bajo. Una vez superada la fase inicial de investigación y desarrollo, estas tecnologías podrían aplicarse con un inversión inicial baja. Sin embargo, su valor comercial es potencialmente muy elevado por su capacidad para introducir nuevas propiedades funcionales en materiales convencionales.

Existen tres conceptos muy actuales ligados a la modificación de superficies con películas orgánicas delgadas: nanotecnología, autoensamblado y funcionalidad. Estos conceptos se aplican a lo largo de esta Tesis en el estudio de las películas ensambladas capa por capa. Para ilustrarlos proponemos al lector analizar otro ejemplo paradigmático de películas orgánicas delgadas: las monocapas autoensambladas⁶. Estas películas se forman durante la adsorción de ciertas moléculas que presentan grupos con afinidad química al sustrato a modificar unidos a cadenas carbonadas de cierta longitud que interactúan entre sí mediante interacciones de van der Waals. Son ejemplos los alquilsilanos, los ácidos grasos y los alcanotioles. Estos últimos presentan un grupo -SH que se une covalentemente a superficies de Au, Ag y otros metales⁷. Al sumergir un sustrato en una solución de estas moléculas ocurre la adsorción de las mismas (Figura 1A). En un principio las moléculas se adsorben desordenadamente sobre la superficie

(Figura 1B), pero con el tiempo se ordenan, dando lugar a monocapas autoensambladas compactas (Figura 1C).

La propiedad de las moléculas de organizarse por sí mismas se conoce como autoensamblado (*self-assembly*). Este fenómeno puede parecer raro a primera vista. Imaginemos un conjunto de libros desordenados que se ubican por sí mismos en los estantes de una biblioteca. Sin embargo, en la naturaleza abundan los sistemas autoensamblados: los organismos vivos son los ejemplos más notables.

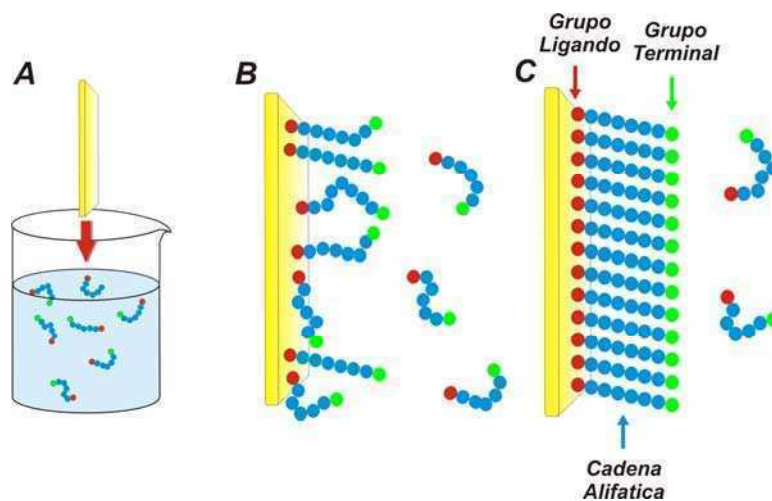


Figura 1: Formación de una monocapa autoensamblada. El sustrato a modificar se sumerge en una solución diluida de las moléculas que se autoensamblan, por ejemplo un sustrato de oro en una solución de alcanotiol. La interacción de grupo ligando (grupo -SH en los tioles) produce la adsorción de las moléculas, en una primer instancia en forma desordenada (B). Con el tiempo, las moléculas se auto-organizan para dar lugar a una película compacta de una única capa molecular y casi libre de defectos (C).

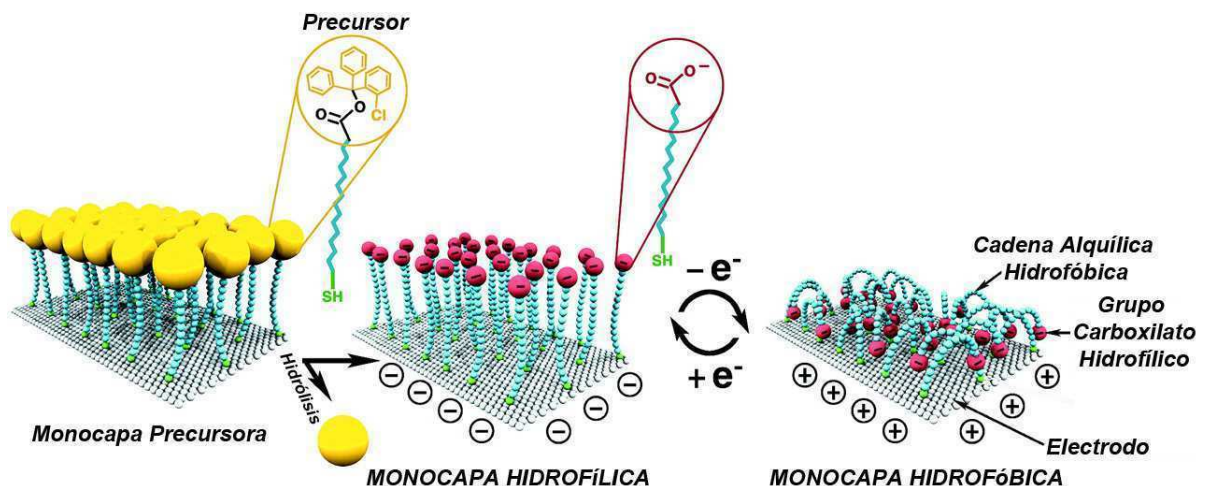


Figura 2: Representación de una superficie modificada adaptable, cuyas propiedades de mojado pueden controlarse por medio del potencial de electrodo. Al aplicar un potencial negativo al electrodo, los grupos carboxilato terminales son repelidos y la superficie se vuelve hidrofílica. Un potencial positivo en la superficie del sustrato atrae a los grupos negativos terminales, exponiendo la cadena alquílica y dando origen a una superficie hidrofóbica. Adaptado de la referencia 8.

Las películas autoensambladas de la Figura 1 están compuestas por una única capa molecular (1-3 nm), por lo tanto es posible posicionar un grupo funcional a una distancia de pocos nanómetros de la superficie con una precisión de decimas de nanómetros mediante la elección de la arquitectura molecular. Las monocapas autoensambladas entran por este motivo en el ámbito de interés de la nanotecnología, que es la ciencia que estudia la estructuración y las propiedades de la materia en la escala de los nanómetros.

Es posible introducir uno o varios grupos químicos en las moléculas a autoensamblar (en particular en el extremo libre): grupos electrostáticamente cargados, grupos redox, péptidos, cromóforos, residuos fluorocarbonados hidrofóbicos, etc. Estos grupos introducen funcionalidades en las películas: hidrofobicidad, biocompatibilidad, propiedades electrocatalíticas, etc. Un concepto relacionado con la funcionalidad es la capacidad de un material de responder a cambios en su entorno modificando una o varias de sus propiedades. Para ejemplificar esta característica recurramos nuevamente a las monocapas autoensambladas y analicemos un experimento propuesto por el grupo de Robert Langer en MIT⁸. El sistema en cuestión consiste en una monocapa autoensamblada sobre un sustrato metálico, poco compacta y compuesta de moléculas con grupos carboxilato en su extremo terminal (Figura 2). Para la preparación de este sistema se emplea una molécula de alcanotiol precursora con un grupo terminal voluminoso que impide la formación de un empaquetamiento compacto. Luego del proceso de autoensamblado este grupo es hidrolizado para dejar libre al carboxilato negativo. Cuando se aplica un potencial negativo al electrodo, este repele los grupos terminales que quedan expuestos a la solución, haciendo que la superficie sea hidrofílica. Al aplicar un potencial positivo a la superficie, el sistema se adapta y los grupos terminales negativos se orientan al interior de la capa, exponiendo las cadenas alifáticas. En esas condiciones, la superficie es hidrofóbica.

1.2 Electrodo Modificados

Cuando se modifica químicamente la superficie de un sustrato conductor, estamos en presencia de un electrodo modificado. A diferencia de los estudios tradicionales de adsorción de moléculas orgánicas sobre electrodos⁹, la creación de un electrodo modificado es deliberada y tiene como objetivo introducir propiedades químicas, ópticas o electroquímicas de interés^{4, 10, 11}. Por ejemplo, estas películas de espesor nanométrico o micrométrico pueden permitir la electrooxidación o electroreducción de moléculas o biomoléculas en condiciones donde el sustrato sin modificar no es efectivo. Esto es aprovechado en sensores electroquímicos y en electrosíntesis. Otro ejemplo es el uso de especies químicas cuyo espectro de absorción depende de su estado de oxidación, dando origen a los dispositivos electrocrómicos.

1.2.1 Una clasificación de los electrodos modificados con películas poliméricas

En los últimos 30 años se han desarrollado electrodos modificados con películas de distinto tipo como monocapas moleculares autoensambladas, polímeros y polielectrolitos (es decir un polímero con grupos cargados electrostáticamente), películas de Langmuir-Blodgett, arcillas y zeolitas, etc^{4, 10, 11}. Los electrodos modificados con películas poliméricas han tenido gran éxito debido a que inmovilizan mayor cantidad de material electroactivo que las monocapas moleculares. Existe una gran variedad de métodos de preparación para estos sistemas, empleando métodos físicos y químicos. Haremos una breve reseña de los distintos tipos de electrodos modificados con polímeros electroactivos.

1.2.1.1 Intercambio iónico

En estos sistemas, el sustrato es modificado mediante la deposición de un polielectrolito y la especie electroactiva es luego introducida mediante intercambio iónico^{12, 13}. La deposición del polielectrolito puede realizarse por diversos métodos, el más simple consiste en dejar secar una alícuota de la solución (recubrimiento por secado o *casting*). Un método para obtener películas de espesor más controlado y homogéneo consiste en sumergir el sustrato en la solución del polímero, retirarlo lentamente y dejarlo secar (recubrimiento por inmersión o *dip coating*). Otra posibilidad es colocar un exceso de una solución del polímero y remover parte por centrifugación (revestimiento por rotación o *spin coating*). Los polielectrolitos catiónicos como la poli(4-vinil-piridina) (4-PVP) protonada se emplean para inmovilizar cuplas negativas, principalmente $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3/4-}$ y los polianiones, entre los que se destacan el poliestirensulfonato (PSS) y el Nafion, se usan para incorporar cationes tales como $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3/2+}$, $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3/2+}$, $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$, metilviologen, etc. Además se han usado en menor proporción cuplas redox con un ligando lábil (ej. $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{2+}$) que se unen a polímeros exhibiendo buenos grupos ligandos (por ej. 4-PVP)^{14, 15}.

Una desventaja general de este método es que al no existir una unión covalente fuerte entre la especie redox y el electrodo, la primera es liberada gradualmente en la solución.

1.2.1.2 Películas electropolimerizadas y electrodepositadas

Esta estrategia para modificar electrodos consiste en la polimerización electroquímica de un monómero en solución. Se han empleado por ejemplo complejos de hierro y rutenio conteniendo vinil-piridinas¹⁶. Dentro de este grupo también debemos incluir a los polímeros conductores como la polianilina y el polipirrol¹⁷. También se ha demostrado la electrodeposición de un polímero en solución mediante el ciclado de potencial del electrodo^{18, 19}.

1.2.1.3 Hidrogeles

Los hidrogeles son redes poliméricas conteniendo solvente atrapado. Estas películas se preparan mediante un proceso de entrecruzamiento, realizando una mezcla de un polielectrolito catiónico con un agente entrecruzante (por ejemplo un diepóxido), aplicándola al electrodo y dejando luego evaporar el solvente. El primer ejemplo de un biosensor amperométrico ha sido construido por Heller mediante un hidrogel de poli(vinilpiridina) modificada con un complejo de osmio y glucosa oxidasa (GOx)^{20, 21}.

1.2.1.4 Multicapas de Polielectrolitos

El método capa por capa, discutido más adelante, permite la modificación de electrodos con polímeros electroactivos con un control sin precedentes sobre el espesor, composición interna y carga superficial de la película. Schlenoff²² demostró en 1997 por primera vez el uso del método capa por capa para fabricar un electrodo modificado con poli(butilviologeno) (PBV) y PSS. Hodak *et. al.* prepararon ese mismo año un biosensor mediante el autoensamblado alternado de GOx y una poli(alilamina) derivatizada con ferroceno²³. A partir de ese momento han surgido numerosos ejemplos de películas electroactivas ensambladas capa por capa.

La mayor parte del trabajo experimental sobre estos sistemas se ha centrado en la preparación de biosensores enzimáticos y dispositivos electrocrómicos (ver Tabla 1 al final de este Capítulo). En el primer caso se emplean principalmente cuplas redox estables que transfieren carga mediante un mecanismo de esfera externa y que han demostrado ser muy útiles en hidrogeles para conectar electroquímicamente (cablear) enzimas a electrodos²¹, tales como ferroceno y complejos de Os-bipiridina. En el segundo caso se emplean materiales cuyos espectros visibles presentan bandas de absorción anchas y un importante contraste de color entre sus formas oxidadas y reducidas (polianilinas, politiofenos, nanocristales de azul de Prusia). A lo largo de esta Tesis analizaremos distintos aspectos fundamentales y de aplicación de las multicapas de polielectrolitos redox.

1.2.1.5 Cepillos (*Brushes*) poliméricos y ADN

Los *brushes* (“cepillos”) son capas de polímeros que se hallan unidos a la superficie mediante uno de sus extremos. Recientemente se han preparado electrodos modificados con *brushes* electroactivos de PVP²⁴ que presentan propiedades altamente adaptables a su entorno que no se observan para el mismo polímero depositado en forma desordenada.

El grupo de Anne y Demaille ha presentado ejemplos de *brushes* de poli(etilenglicol)²⁵ y ADN de simple y de doble cadena^{26, 27} modificados en su extremo libre con ferroceno. La

principal ventaja de estos sistemas es su estructura química bien definida que permite relacionar la estructura molecular con la respuesta electroquímica.

1.2.2 Algunos aspectos importantes de la fisicoquímica de los electrodos modificados con polímeros

1.2.2.1 Una descripción general del proceso electroquímico

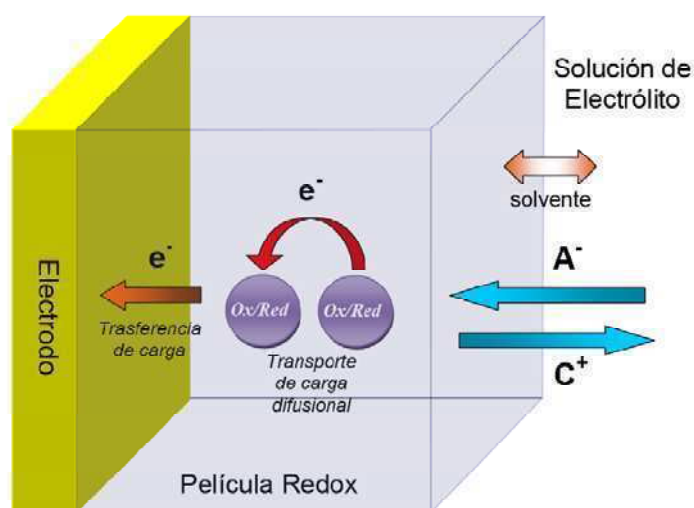


Figura 3: Esquema mostrando los procesos que ocurren durante la conmutación electroquímica de una película redox. Las flechas muestran los flujos de electrones e iones asociados a la oxidación de los grupos redox en la película.

Consideremos un electrodo recubierto con una película compuesta de un polímero redox en contacto con una solución de electrolitos (ver Figura 3). Es posible oxidar o reducir los grupos redox en la película mediante cambios en el potencial del electrodo. En este proceso electroquímico operan dos fenómenos fisicoquímicos: la transferencia de un electrón desde o hacia un grupo redox ubicado a una distancia de transferencia electrónica por efecto túnel (< 1 nm) de la superficie del electrodo (transferencia de carga) y la transferencia de un electrón entre grupos redox vecinos (transporte de carga). Estos procesos ocurren en distintas regiones del sistema y la fuerza que los impulsa no es la misma. En el caso de la transferencia de carga, la probabilidad de que un electrón se transfiera hacia el electrodo dependerá en forma exponencial de la diferencia de energía entre el nivel de Fermi del electrodo y el orbital molecular involucrado (siempre y cuando esta diferencia en energía sea menor a la energía de reorganización de la cupla, región normal de Marcus²⁸). Podemos controlar la energía de Fermi del metal con el potencial de electrodo y por lo tanto la fuerza impulsora de la transferencia de carga. Por otro lado, en el transporte de carga la energía de los orbitales involucrados en ambos complejos es idéntica y por lo tanto la fuerza impulsora es en esencia entrópica. En la condición de máxima entropía los potenciales químicos de los sitios oxidados y reducidos en toda la película son constantes (es decir que no existen gradientes de potencial químico). Cuando

cambia el estado de oxidación de los sitios cercanos al electrodo, ocurrirá un flujo difusivo de carga redox con el fin de igualar las actividades en toda la película.

La conmutación redox involucra en todos los casos la creación o destrucción de cargas electrostáticas dentro de la película, por lo que debe existir un intercambio de iones con la solución para mantener la electroneutralidad (Figura 3). En general, ocurre además un desbalance osmótico que acarrea flujos de solvente.

1.2.2.2 El Potencial electrostático en la Interfase

Consideremos una película de polielectrolito en contacto con una solución salina, tal como se muestra en la Figura 4A. Las cargas electrostáticas inmovilizadas en el polielectrolito favorecen la inclusión de iones móviles de carga opuesta y excluyen iones del mismo signo. Este fenómeno se conoce como permselectividad iónica. Los iones móviles dentro y fuera de la película están en equilibrio termodinámico. Dado que su concentración es distinta en ambas fases, el potencial electrostático entre estas también debe serlo. Se desarrolla por lo tanto un potencial de membrana, conocido como potencial Donnan, $\Delta\phi_D$. Por ejemplo, cuando las cargas fijas son negativas, el potencial de Donnan es negativo y hay permselectividad a cationes. Lo opuesto ocurre para un potencial Donnan positivo. Cuando la concentración de cargas fijas dentro de la membrana es despreciable frente a la concentración de iones en la solución, las concentraciones de iones dentro y fuera de la membrana son iguales y el potencial Donnan tiende a cero (rompimiento Donnan).

Las cargas electrostáticas inmersas en una solución de electrolitos son apantalladas por los iones. La longitud característica del decaimiento del potencial electrostático por este efecto de apantallamiento se llama longitud de Debye, κ^{-1} , y es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la fuerza iónica (electrolitos más concentrados apantallan más eficientemente las cargas y el potencial electrostático decae en una distancia menor). La Tabla 1 muestra valores de κ^{-1} para soluciones de electrolitos con concentraciones típicas, los cuales están en el orden de los nanómetros.

La idea de potencial Donnan está ligada a la presencia de dos fases bien definidas: la membrana y la solución. El decaimiento del potencial electrostático en la interfase membrana-solución ocurre en una región con un espesor mucho menor que el espesor de la membrana, d . Por lo tanto el potencial electrostático varía en forma abrupta en el sistema (Figura 4B). En el caso particular donde la membrana tiene un espesor infinitesimal, estamos en presencia de una superficie cargada en contacto con un electrolito. El perfil de potencial resultante es conocido de los modelos de doble capa en la literatura electroquímica, donde recibe el nombre de potencial de Gouy-Chapman²⁹. Es posible moverse del potencial de Gouy-Chapman al potencial de Donnan en forma continua variando el parámetro d/κ^{-1} ³⁰. La diferencia

de potencial entre la superficie del sustrato y la solución sólo tiene solución analítica en los dos casos límites mencionados anteriormente.

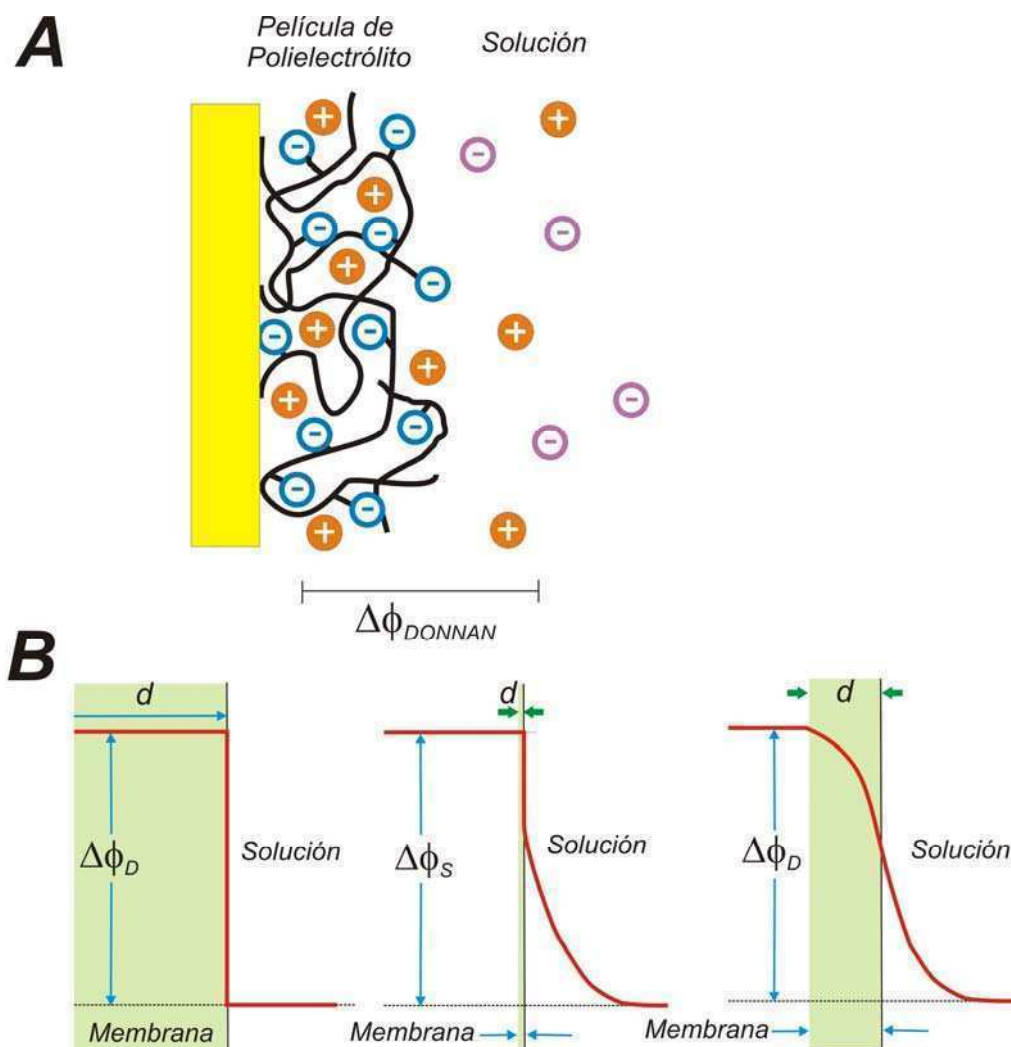


Figura 4: A. Una película que presenta un exceso de cargas fijas (negativas en este caso) incorpora selectivamente uno de los iones móviles del electrolito y desarrolla una diferencia de potencial electrostático respecto a la solución, denominado potencial Donnan. B. El potencial de Donnan está bien definido en el caso de películas gruesas ($d \gg \kappa^{-1}$, izquierda). En el caso donde el espesor de la membrana es muy pequeño, el potencial interfacial corresponde a aquel de una superficie cargada en una solución de electrolito, conocido como potencial de Gouy-Chapman ($d \ll \kappa^{-1}$, centro). Existen situaciones intermedias ($d \sim \kappa^{-1}$, derecha) donde no existe solución analítica para el perfil de potencial electrostático.

c/M	κ^{-1}/nm
0.5	0.43
0.1	0.96
0.05	1.36
0.01	3.04
0.005	4.30
0.001	9.62

Tabla 1: Longitud de Debye en función de la concentración de sal en solución para un electrolito 1:1.

1.2.2.3 Algunas ideas sobre transporte de carga

En la mayoría de los electrodos modificados con polímeros el transporte de carga en la película es el paso limitante del proceso redox. Podemos imaginar el transporte de carga ocurriendo en un conjunto de centros electroactivos inmóviles y distribuidos al azar, entre los cuales los electrones saltan continuamente (*electron-hopping*). Debido a la presencia de un gradiente en la fracción de oxidación, ocurren flujos difusivos en este sistema, que dependen de un coeficiente de difusión aparente (D_{ap}). Los primeros análisis teóricos realizados por Laviron³¹ y Andriux y Savéant³² predicen que el coeficiente de difusión debe aumentar en forma lineal con el contenido de grupos redox (C^*) y en forma cuadrática con la distancia máxima de transferencia electrónica por efecto túnel (δ):

$$D_{ap} = \frac{k_{bim} \delta^2 C^*}{6} \quad 1.1$$

donde k_{bim} es la constante de velocidad bimolecular para la transferencia de un electrón entre moléculas

La ecuación 1.1 se basa en considerar la concentración promedio de grupos redox (campo medio), omitiendo cualquier inhomogeneidad. Debido a las deficiencias de esta teoría para describir gran parte de los experimentos³³, Blauch y Savéant propusieron un mecanismo diferente que contempla los efectos de percolación³⁴. Al distribuir los centros redox al azar existirán zonas de mayor concentración que llamaremos racimos (*clusters*). Los electrones saltan de los centros redox a sus vecinos, pero cuando la C^* es pequeña no pueden escapar de los racimos y por lo tanto $D_{ap} = 0$. Cuando C^* supera un cierto umbral (el límite de percolación) los racimos se tocan formando un racimo dominante que se extiende por todo el sistema (independientemente de su tamaño) y hay conducción (percolación de carga). A medida que C^* aumenta y el sistema se aleja del límite de percolación, D_{ap} tiende al valor predicho por el límite de campo medio, ec. 1.1. Los mismos autores estudiaron también el rol de los movimientos segmentales del brazo que une el centro redox al esqueleto polimérico (que modelaron como un resorte)³⁵. Estos movimientos hacen que el centro redox presente una difusión física acotada a su entorno molecular inmediato. Cuando los movimientos segmentales son más rápidos que el tiempo que requiere el electrón para saltar entre moléculas vecinas, la conducción redox ocurre incluso debajo del límite de percolación y se recupera una versión modificada del comportamiento de campo medio:

$$D_{app} = \frac{k_{bim} (\delta^2 + 3\lambda^2) C^*}{6} \quad 1.2$$

donde λ es el desplazamiento promedio de un centro redox respecto a su posición de equilibrio. Por otro lado, si los movimientos segmentales son del orden o más lentos que tiempo característico para el salto de un electrón, la conectividad entre sitios vuelve a ser importante y la funcionalidad de D_{ap} con la concentración de sitios redox se hace más complicada.

Las ideas de Blauch y Savéant son útiles para explicar cuali y cuantitativamente diversos experimentos recientes. Mao, Mano y Heller³⁶ han preparado hidrogeles basados en un polímero donde los complejos redox se hallan unidos al esqueleto polimérico mediante un largo brazo flexible de 13 átomos, permitiendo una elevada movilidad de los mismos. El valor de D_{ap} para este sistema es de 3 a 4 órdenes de magnitud mayor a los observados para hidrogeles similares pero basados en polímeros con brazos cortos y muy cercano al valor del coeficiente de difusión del complejo libre en solución. Moiroux, Demaille y Anne han estudiado extensamente *brushes* de polímeros sintéticos^{25, 37} y ADN de simple y de doble cadena^{26, 27} donde el extremo terminal libre esta modificado con un grupo electroactivo. La presencia de un único grupo redox estructuralmente bien localizado ha permitido a estos autores emplear el concepto de difusión acotada para asociar en forma elegante la respuesta electroquímica con los movimientos rotacionales y de flexión de las cadenas. Es interesante notar que en sistemas desordenados estos movimientos también asisten al transporte de carga, pero la distribución al azar de grupos redox y el intercambio electrónico entre estos dan origen a una respuesta promediada.

1.3 Polímeros, polielectrolitos y complejos de polielectrolitos

Los polímeros son moléculas de alto peso molecular (macromoléculas) compuestas por unidades estructurales denominadas monómeros. Cuando los monómeros presentan carga electrostática en solución, estamos en presencia de un polielectrolito. Una gran variedad de moléculas de interés biológico, como las proteínas y el ADN, son polielectrolitos. Existen además polielectrolitos sintéticos, ampliamente usados en aplicaciones comerciales como aditivos en productos cosméticos (agentes espesantes y modificadores reológicos), adhesivos, estabilizantes para suspensiones coloidales, tratamiento de aguas, floculantes y otros.

Los polielectrolitos se clasifican en débiles o fuertes de acuerdo a su comportamiento ácido-base. En el primer grupo, el estado de carga de la molécula no depende del pH de la solución. En el segundo, los grupos cargados se hallan en equilibrio ácido-base y por lo tanto su grado de ionización será dependiente del pH. En este caso, el pK_a o el pK_b aparentes indican el pH en el cual la mitad de los grupos se hallan disociados, pero los polielectrolitos débiles presentan una curva de titulación mucho más ensanchada que aquella para los ácidos o bases

débiles³⁸. Esto se debe a que el estado de carga de un monómero afecta al equilibrio ácido-base de sus vecinos, modificando sus constantes de protonación. Esto da origen a una distribución de pK_a s y por lo tanto la curva de titulación se ensancha.

Los polímeros y polielectrolitos se caracterizan por ser moléculas flexibles y capaces de adoptar un gran número de conformaciones. En ausencia de interacciones, los polímeros en solución adoptan una conformación conocida como ovillo aleatorio o estadístico (*random coil*) que maximiza la entropía conformacional³⁹. Por otro lado, un polielectrolito fuertemente cargado en ausencia de contraiones buscará disminuir las repulsiones entre cargas y por lo tanto presentará en solución una conformación estirada, conocida como vara (*rod*). En consecuencia un aumento en la fuerza iónica o una disminución en la fracción de grupos cargados debida a cambios de pH en la solución, favorecerá las conformaciones ovilladas.

La conformación de un polielectrolito real en una solución diluida estará determinada por el balance entre diversas interacciones tales como las fuerzas electrostáticas, la estadística conformacional, las fuerzas de van der Waals, las uniones hidrógeno, la condensación de contraiones⁴⁰, los impedimentos estéricos y (para polielectrolitos débiles y/o redox) los equilibrios químicos. En el caso de polielectrolitos adsorbidos en una superficie también serán importantes las interacciones superficie-polielectrolito y polielectrolito-polielectrolito. La presencia de un gran número de interacciones moleculares rivales y fuertemente acopladas hace a los polielectrolitos sistemas complejos pero sensibles a su entorno y por lo tanto muy interesantes de estudiar desde el punto de vista fisicoquímico.

Al mezclar dos soluciones de polielectrolitos de carga opuesta puede ocurrir la formación de un precipitado, conocido como complejo de polielectrolitos⁴¹. Este proceso ocurre debido a la formación de uniones iónicas entre los grupos cargados de cada polielectrolito, lo que disminuye drásticamente la carga neta del complejo, produce la liberación de contraiones y moléculas de solvente y da origen a la separación de fases. La formación de complejos de polielectrolitos es conocida desde la década de 1930, pero no fue hasta la década de 1990 cuando los químicos aprendieron a dominar este proceso para construir películas poliméricas muy delgadas.

1.4 El método de autoensamblado capa por capa

El método capa por capa para la preparación de películas delgadas se basa en la adsorción alternada de macromoléculas. Este concepto fue demostrado por primera vez en 1991 por Decher y Hong, empleando dos polielectrolitos de carga opuesta^{42, 43}. La Figura 5 muestra el proceso de deposición en forma esquemática. Se comienza con un sustrato cargado (en este caso negativamente), de forma, tamaño y material arbitrarios. Mientras ciertos sustratos presentan una carga superficial en forma natural (por ejemplo el vidrio y los óxidos metálicos en general),

otros requieren un tratamiento químico. Por ejemplo, pueden emplearse tioles cargados para modificar metales nobles, silanos para ITO (óxido de Estaño e Indio, un material conductor y transparente en el visible) y silicio y sales de diazonio para superficies de carbón y nanotubos de carbono. El sustrato cargado se introduce posteriormente en una solución de un polielectrolito de carga opuesta (polímero A) durante aproximadamente 10-15 minutos. En ese lapso el polímero se adsorbe en la superficie, invirtiéndose la carga electrostática superficial. El sustrato (que en esta instancia se encuentra cargado positivamente) se lava y se sumerge en una solución de un polielectrolito de carga opuesta al anterior (polímero B) observándose nuevamente la adsorción e inversión de la carga superficial. El proceso se repite en forma secuencial, hasta obtener una película del espesor deseado. La Figura 5 también ejemplifica la notación empleada en literatura y en esta Tesis para designar a las películas capa por capa. En ciertos casos donde sea especialmente relevante, puede agregarse la carga electrostática de la última capa (por ej. S/A +), las condiciones de adsorción (por ejemplo S/A_{pH 7.0}) o algún tratamiento de post-ensamblado.

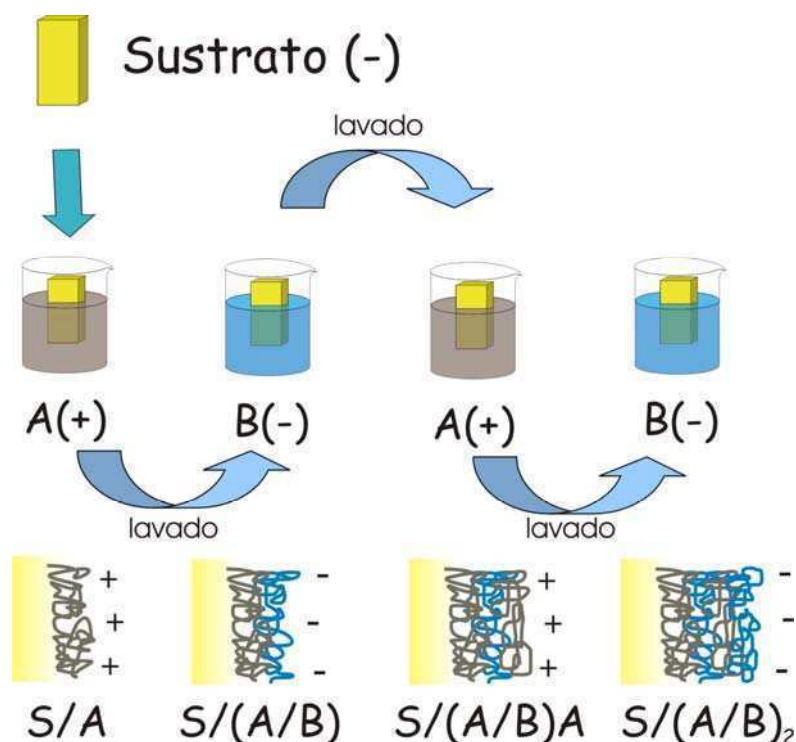


Figura 5: Esquema mostrando el proceso de deposición de polielectrolitos por el método capa por capa. El sustrato con carga superficial negativa se sumerge en una solución de un polianión que se adsorbe sobre la superficie e invierte la carga superficial. Luego de un paso de lavado el sustrato se sumerge en una solución de polianión, ocurriendo nuevamente la adsorción e inversión de carga. Estos pasos se repiten el número de veces deseado. Se muestra la nomenclatura seguida a lo largo de esta Tesis.

El método de ensamblado capa por capa se ha transformado en la actualidad en una de las herramientas más importante para la modificación de superficies. El número de grupos de

investigación trabajando en el tema o empleando esta herramienta ha crecido en forma exponencial. La lista de materiales ensamblables ahora incluye enzimas^{23, 44}, virus⁴⁵, nanopartículas^{46, 47}, macroiones inorgánicos^{48, 49} y prácticamente cualquier macromolécula. La presencia de cargas electrostáticas en los bloques de construcción también ha dejado de ser un requerimiento, ya que se han preparado autoensamblados basados en la formación de uniones hidrógeno, interacciones donador-aceptor, uniones covalentes, química de coordinación, etc⁵⁰. Existen numerosas revisiones en la bibliografía sobre el método capa por capa. Las revisiones escritas durante los primeros años posteriores a la introducción del método son de carácter general^{51, 52}. Sin embargo debido al creciente número de publicaciones las revisiones posteriores tienden a focalizarse en un aspecto en particular. Estos artículos tratan temas diversos como la estructura interna y las propiedades fisicoquímicas⁵³⁻⁵⁵, el uso como nanoreactores⁵⁶, métodos de deposición no convencionales^{50, 57}, aplicaciones en electroquímica⁵⁸⁻⁶⁰ y biomedicina^{59, 61}, multicapas conteniendo nanopartículas⁶², etc.

Gran parte del éxito del método capa por capa radica en la capacidad de controlar las propiedades de las películas obtenidas mediante la elección de las variables de proceso. Estas variables se combinan con las condiciones de tratamiento post-ensamblado, permitiendo adaptar las propiedades de las películas a aplicaciones concretas, ver Figura 7. A partir del conocimiento del efecto de estas variables sobre la organización molecular mediante la caracterización experimental y el modelado teórico es posible actuar sobre los parámetros de preparación de la película para lograr la funcionalidad deseada. Siguiendo las tendencias actuales en ciencia de materiales, esta metodología permite lograr películas multifuncionales y/o adaptables (*responsive*). Otras ventajas importantes sobre otras técnicas de preparación como el revestimiento por inmersión o por rotación son su bajo costo, simplicidad y el uso exclusivo de soluciones acuosas.

1.4.1 Las películas autoensambladas capa por capa como una forma de nanotecnología

La nanotecnología es un punto de encuentro para muchas disciplinas tradicionales como la química, física y biología. Los materiales organizados espacialmente en la escala de los nanómetros, los nanomateriales, son grandes para los estándares de química orgánica sintética, pero chicos para las capacidades de microfabricación modernas, por lo que su preparación depende de la combinación sinérgica de estas y otras herramientas. Las propiedades de la materia en la escala nanométrica difieren de las de los materiales macizos, debido a la elevada relación área/volumen de los nanomateriales y a que el tamaño de estos es comparable a las escalas características de muchos procesos físicos, creando fenómenos de confinamiento.

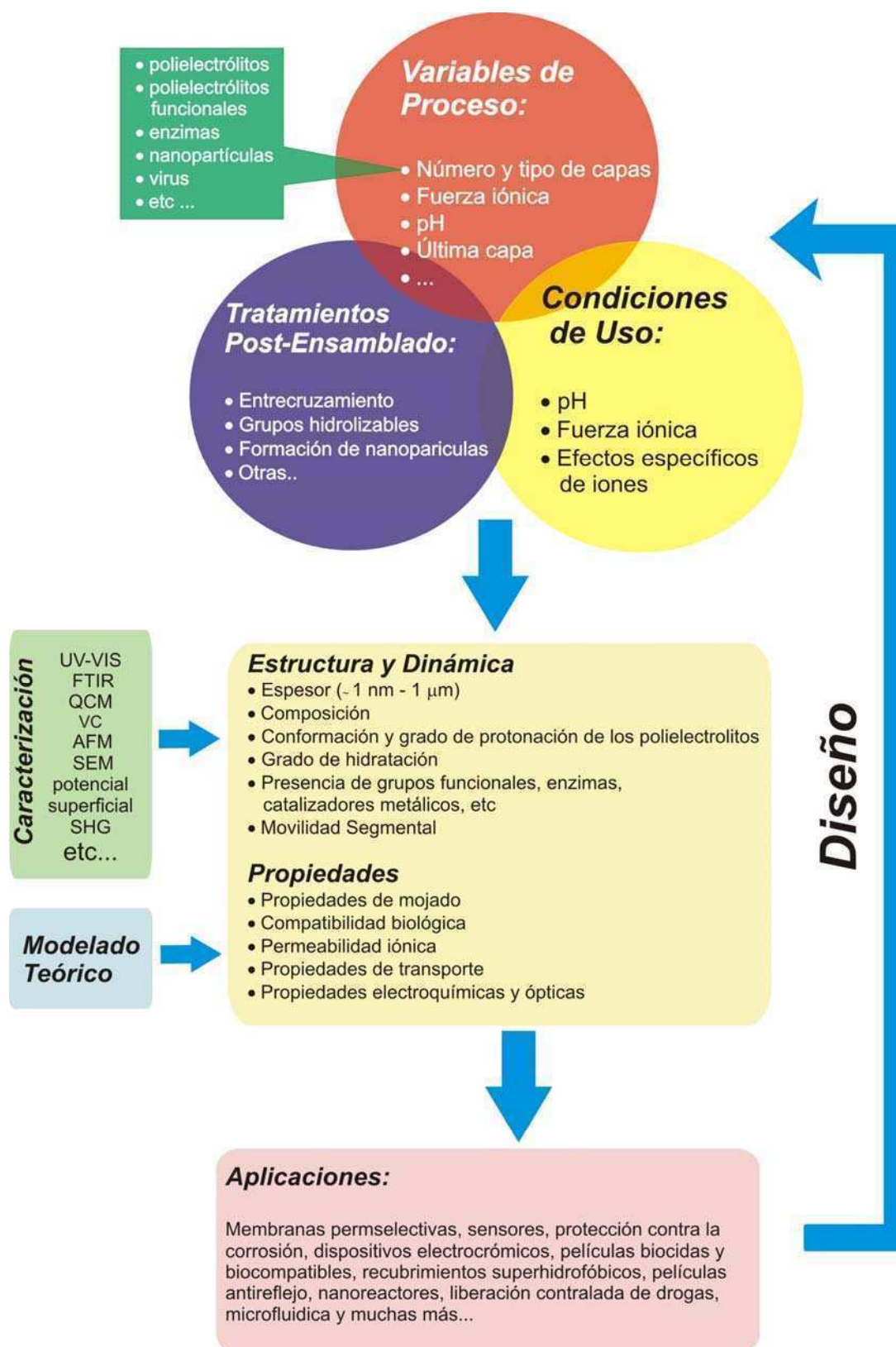


Figura 7: Las variables de proceso, elección de los bloques de construcción, tratamiento post-ensamblado y condiciones de operación determinan la estructura y propiedades de las películas autoensambladas capa por capa. El entendimiento de estas variables mediante caracterización experimental y modelado teórico lleva al diseño racional de películas para aplicaciones concretas.

Una forma elegante de fabricar nanomateriales es mediante el proceso de autoensamblado. Los ejemplos más notables de sistemas autoensamblados son los sistemas biológicos, pero también existen importantes ejemplos en ciencia de materiales como las micelas en soluciones de surfactantes, las monocapas de tioles sobre metales nobles⁷, los arreglos ordenados de nanopartículas y coloides⁶³ y muchos más⁶⁴. El método capa por capa es un proceso de autoensamblado porque los bloques de construcción se adsorben en la cantidad justa y necesaria para permitir la continuidad del proceso. La adsorción de cada capa produce un incremento en el espesor del orden de los 0.1-10 nm y por este motivo las películas de polielectrolitos son sistemas nanoestructurados.

1.4.2 Algunos aspectos relevantes de la estructura y propiedades fisicoquímicas de los autoensamblados capa por capa

1.4.2.1 ¿Por qué ocurre el autoensamblado?

El proceso de autoensamblado capa por capa funciona debido al fenómeno de sobrecompensación de cargas: al adsorberse un polielectrolito no sólo se compensa la carga de la superficie, sino que existe una sobrecompensación (y por lo tanto la polaridad de la carga superficial se invierte). Este fenómeno permite la adsorción de la capa siguiente. Si bien las evidencias experimentales sobre las que descansa este mecanismo son contundentes (por ejemplo mediciones de potencial superficial^{65, 66}), no existe una explicación teórica totalmente satisfactoria de su origen. El fenómeno está relacionado sin lugar a dudas con la multivalencia de los polielectrolitos, dado que no es posible preparar películas empleando iones monovalentes.

Contrariamente a la tendencia adoptada en la bibliografía de emplear el término “autoensamblado electrostático”, la fuerza impulsora para el proceso de adsorción no es electrostática. Experimentos^{67, 68} y teoría^{41, 69} han demostrado que durante el proceso de autoensamblado ocurre la liberación de los contraiones y las moléculas de agua asociados a los grupos cargados de los poli-iones y por lo tanto la adsorción es impulsada por la ganancia entrópica resultante. Algunos estudios mediante simulación^{70, 71} sugieren que la presencia de interacciones hidrofóbicas es imprescindible para el proceso de autoensamblado, aunque no hay consenso en la literatura respecto a este punto.

Recientemente han aparecido sistemas autoensamblados cuyo espesor crece exponencialmente con el número de capas^{72, 73}. En estas películas, uno o ambos polielectrolitos difunden libremente hacia el interior de la multicapa y por lo tanto la masa inmovilizada en cada etapa de adsorción crece con el espesor del recubrimiento. Actualmente se cree que los regímenes de crecimiento exponencial y lineal corresponden a casos extremos⁷⁴. Esto implicaría un espectro de regímenes de crecimiento donde la difusión de los polielectrolitos al interior de

la película limita la masa depositada en cada paso de adsorción. Es este contexto no es válido afirmar que la adsorción de los polielectrolitos ocurre hasta que se alcanza el equilibrio, porque cada uno de los pasos de ensamblado está limitado cinéticamente y el equilibrio nunca se logra.

1.4.2.2 Estructura interna de las multicapas

La difusión de las cadenas del polímero hacia el interior de la película produce sistemas altamente interpenetrados, donde al adsorber un polielectrolito este se interdigita con polímeros procedentes de los pasos de adsorción previos. Esta imagen está respaldada por experimentos de reflectividad de rayos X y de neutrones^{75, 76}. En estos experimentos, se prepararon multicapas sustituyendo a los polianiones normales cada cierto número de capas con polianiones deuterados con el fin de lograr contraste. Se observó que las capas compuestas por el polianión deuterado sólo podían individualizarse si se las separaba con por lo menos tres capas del polianión sin deuterar y que por lo tanto las capas están interpenetradas. En el caso de los sistemas que presentan crecimiento exponencial, estudios de fluorescencia ha mostrado que los polielectrolitos pueden interdifundir completamente hacia el interior de películas del orden de micrones^{72, 73}. A la luz de estos experimentos, el concepto de “capa” pierde parte de su significado de posición dentro de la película y describe por sobre todo el orden empleado durante el proceso de adsorción. Los estudios de reflectividad de rayos X y neutrones muestran un perfil aproximadamente gaussiano para la concentración de un polielectrolito perteneciente a una capa dada (Figura 6). Los polímeros ocupan sólo un ~60% del volumen interno de las multicapas, es decir que existe un alto contenido de agua^{53, 75}.

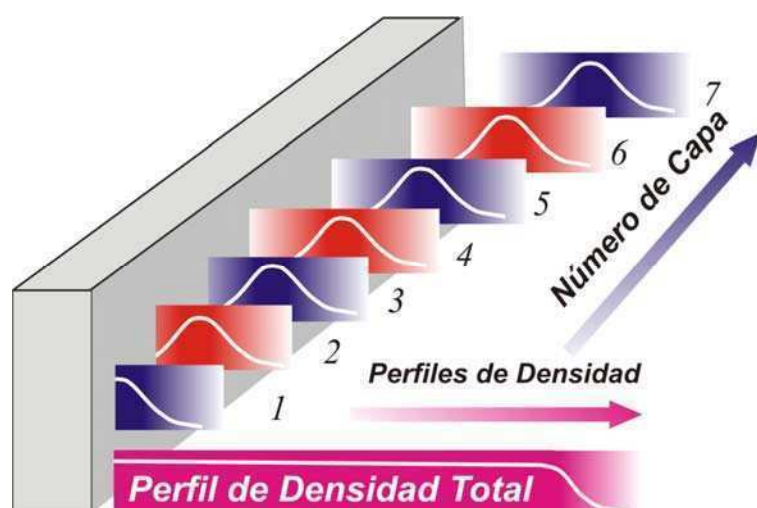


Figura 6: Representación esquemática de los perfiles de densidad para los distintos pasos de adsorción de una multicapa de polielectrolitos. Los perfiles de densidad tienen una forma aproximadamente gaussiana y se superponen, indicando la interdigitación que existe entre capas vecinas.

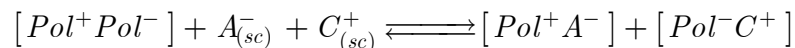
Decher ha propuesto un modelo cualitativo de tres zonas para describir la estructura interna de las multicapas de polielectrolitos⁷⁷. La primera zona es aquella compuesta por las capas adyacentes al sustrato y que por este motivo sienten su influencia con mayor facilidad. La

zona II existe entre esta región y las últimas capas en contacto con la solución (zona III). En esta región intermedia las cargas de los polianiones y policationes se neutralizan en forma estequiométrica y por lo tanto la misma se halla libre de iones móviles. La zona III posee un exceso del último poli-ion adsorbido y entonces una gran parte de sus cargas electrostáticas están compensadas por iones móviles. Esto hace que la zona III sea más permeable⁷⁸, móvil⁷⁹ e hidratada⁸⁰ que el resto de la película.

1.4.2.3 Compensación de cargas

La idea de una región donde la compensación de carga ocurre exclusivamente entre poli-iones (zona II de Decher), ha sido desarrollada por Schlenoff, basándose en experimentos con polímeros e iones marcados radioactivamente⁸¹. Schlenoff acuñó el término compensación intrínseca de cargas para referirse a la situación donde cada uno de los grupos negativos del polianión se encuentra formando una unión iónica con un grupo positivo del polication. La situación opuesta es la compensación extrínseca de cargas donde la carga electrostática de algunos grupos unidos a los polímeros es compensada por iones móviles.

En ciertas condiciones, como la inmersión de la película en una solución de alta fuerza iónica, los pares polianión/polication se disocian y las cargas de los polielectrolitos pasan a ser compensadas extrínsecamente. Esta idea, puede expresarse en forma cuantitativa en términos de un equilibrio químico⁸²:



La ruptura de los enlaces polianión/polication debilita la estructura interna de la película, produciendo un aumento de espesor⁸³ y cambios en la permeabilidad⁸² y las propiedades mecánicas⁸⁴, pudiendo llegar finalmente a la disolución de la película⁸⁵.

1.4.3 Nanoreactores

Recientemente ha recibido mucha atención el uso de las multicapas de polielectrolitos como plataformas para la preparación de nanopartículas inorgánicas (ver Figura 8)⁵⁶. Las películas empleadas para este fin han recibido el nombre de nanoreactores. Mediante este método se han preparado nanopartículas de Au⁸⁶, Ag⁸⁷, Pd⁸⁸⁻⁹⁰, PbS⁹¹, α -FeOOH (goetita)⁹² y otros materiales inorgánicos. La aplicación de esta técnica para preparar multicapas conteniendo dos o más tipos de nanopartículas⁹² o su combinación con otras propiedades funcionales de las multicapas de polielectrolitos⁹³ da origen a materiales multifuncionales.

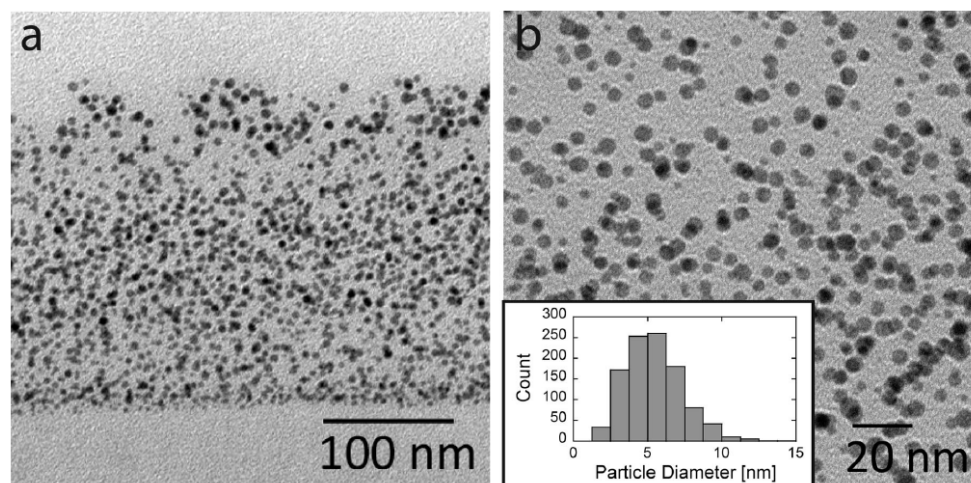


Figura 8: Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de un corte transversal de una película multicapa (PAH/PAA)₂₀ impregnada con sal de oro y reducida mediante irradiación UV. El recuadro en b muestra un histograma con la distribución de tamaños de partículas. Tomado de la referencia 86.

La preparación de las nanopartículas involucra dos etapas fundamentales: la inmovilización de los iones precursores en la película y su posterior transformación química. El primer paso confina los iones en la multicapa, restringiendo su movilidad y permitiendo por este motivo sintetizar nanopartículas pequeñas con una alta densidad local. Se han propuesto distintos métodos para lograr el confinamiento. Bruening⁸⁸ ha propuesto la deposición capa por capa del complejo metálico de interés y un polielectrolito de carga opuesta. Otra posibilidad demostrada por este autor es el uso dos soluciones de polielectrolitos de carga opuesta, a una de las cuales se le agrega el ion metálico. El tercer método de confinamiento, propuesto por Rubner, consiste en introducir los iones metálicos mediante un paso de intercambio iónico posterior a la preparación de la multicapa. La etapa de transformación química se realiza en general mediante reductores químicos solubles (por ej. NaBH_4 ^{89,90}) o en fase gaseosa (H_2 o H_2S ⁹¹) o por irradiación UV⁸⁶.

1.5 Estado del Conocimiento y Objetivos

En el momento de iniciarse este trabajo de Tesis, la preparación de los electrodos modificados por el método capa por capa se encontraba bien demostrada en la literatura. Numerosos grupos de investigación han explorado posibles aplicaciones. La Tabla 2 recopila algunos de los trabajos más relevantes que surgen de la combinación de bloques de construcción electroactivos (cuyas estructuras se detallan en la Figura 9) con poli-iones electroinactivos (Figura 10) o enzimas, así como sus aplicaciones. Recomendamos al lector prestar especial atención a la estructura de la PAH-Os en la Figura 10, dado que este polímero se usará a lo largo de esta Tesis. Debemos mencionar también que los polímeros redox PAA-OsCN y PAH-OsCN han sido sintetizados por primera vez en este trabajo doctoral. Emplearemos a lo largo de esta Tesis

las abreviaturas definidas en esta tabla y en las Figuras 9 y 10 para referirnos a los polímeros redox y no redox.

La mayoría de los ejemplos en la Tabla 2 están focalizados en aprovechar las ventajas del método capa por capa para aplicaciones concretas, relegando muchas veces a un segundo plano el estudio de las propiedades electroquímicas y fisicoquímicas de estos sistemas. Existen por supuesto excepciones a esta regla y debemos mencionar varios trabajos que son muy relevantes en estos aspectos. El primer trabajo sobre multicapas redox realizado en el grupo de Schlenoff²² ilustró elegantemente la interpenetración de polielectrolitos mediante el ensamblado de un polímero redox sobre una multicapa electroactiva y la posterior observación de la respuesta electroquímica. También debemos a Schlenoff las primeras discusiones de la estequiometría interna de las películas y de los flujos iónicos originados en la conmutación redox. En un estudio de las propiedades electroquímicas de películas de poli(butilviologeno)/PSS este autor mostró el ingreso de cationes $^{45}\text{Ca}^{2+}$ (marcados radiactivamente) durante la reducción⁸¹. En el proceso de oxidación una pequeña fracción de los mismos queda retenida y por lo tanto el contenido de Ca^{+2} aumenta gradualmente durante los ciclos siguientes. Este estudio demuestra la existencia de procesos dinámicos relevantes a la función electroquímica que exceden a las predicciones termodinámicas (por ejemplo permselectividad Donnan).

Otro punto importante son los efectos de la última capa ensamblada sobre el potencial de Donnan⁹⁴ y el intercambio iónico (estudiado por Deflectometría por Gradiente de Concentración, PBD)^{95, 96} demostrados en el Laboratorio de Electroquímica Molecular por A. Wolosiuk y D. Grumelli. Estos efectos son exclusivos de las multicapas autoensambladas, donde el último polielectrolito adsorbido determina la carga superficial de la película. Estudios previos en el laboratorio han demostrado que el tipo de poli-ion en la última capa afecta también a la carga redox del electrodo. El ensamblado de una capa electroinactiva de GOx^{23} o de PVS^{94} sobre una multicapa redox de PAH-Os produce una caída en la carga observada por voltametría cíclica. Este efecto, que podría tener consecuencias muy importantes en el desarrollo de biosensores enzimáticos, ha recibido poca atención hasta el momento (debemos mencionar un trabajo reciente del grupo de Anzai⁹⁷) y carece de una explicación apropiada.

El transporte de carga en las películas autoensambladas ha recibido mucha menos atención que en sus antecesores, los hidrogeles y las películas intercambiadoras de iones, y existen por ello muy pocas determinaciones en bibliografía de los coeficientes de difusión aparentes, D_{ap} ^{98,99}.

Las películas multicapa son sistemas nanoestructurados muy diferentes a los obtenidos mediante métodos de deposición tradicionales, cuyas estructuras son completamente desordenadas y sus espesores son raras veces menores que un micrón^{36, 100}. Como vimos en la Figura 7, existen muchas variables que actúan sobre la deposición y propiedades de las películas

multicapa y que no se hallan disponibles en otras técnicas. En el caso de polielectrolitos débiles como los que emplearemos en esta Tesis, es particularmente importante el pH de deposición¹⁰¹,¹⁰². En el momento de comenzar esta Tesis, observaciones realizadas en el grupo de Electroquímica Molecular indican que controlar el pH de las soluciones de autoensamblado es imprescindible para lograr reproducibilidad en la carga redox y potencial aparente de la cupla. No existe sin embargo un estudio sistemático del efecto de esta variable sobre las propiedades electroquímicas.

En esta Tesis buscaremos explorar en forma sistemática los mecanismos de autoensamblado molecular, la respuesta electroquímica y las propiedades fisicoquímicas de las películas multicapa, intentando establecer conexiones entre estructura y propiedades. Nos preguntamos cuáles son las diferencias y similitudes entre estos sistemas y aquellos preparados por métodos tradicionales, cuál es el efecto de las variables de proceso y las condiciones de uso y cuáles son los mecanismos operantes. Nos interesa finalmente poder emplear los conocimientos adquiridos para proponer aplicaciones concretas.

Para cumplir con estos objetivos, sondearemos las multicapas con diversas técnicas experimentales, realizaremos modelos teóricos de fenómenos de equilibrio y de no-equilibrio y sintetizaremos nuevos polímeros redox para comprender los efectos de la estructura molecular. Comenzamos en el Capítulo II con una breve reseña de las herramientas experimentales. Al final de ese Capítulo presentamos la síntesis de los nuevos polímeros redox diseñados en esta Tesis. En el Capítulo III llevamos adelante un estudio del efecto del pH de ensamblado y medición sobre la estructura, composición y respuesta electroquímica de equilibrio de las películas. En el Capítulo IV presentamos una herramienta teórica para estudiar los electrodos modificados desde un punto de vista molecular. En el Capítulo V, vamos más allá de las propiedades de equilibrio y estudiamos la dinámica de las multicapas y los procesos de transporte. Finalmente, el último Capítulo experimental está dedicado a un ejemplo novedoso de aplicación de las películas multicapa en electrosíntesis. Cerramos esta Tesis con las conclusiones generales.

Policación	Polianión	Aplicación	E_{ap}^0 (vs Ag/AgCl)	Refs.
Ferroceno				
<i>Poli(alilamina) modificada con ferroceno (PAH-Fc)</i>	<i>Glucosa Oxidasa (GOx)</i>	<i>Biosensores de glucosa</i>	<i>0.40 V</i>	23
<i>Copolimero de Poli(vinilferroceno) P(CM-Fc_x) x: fracción molar de ferroceno</i>	<i>Poliacrilato (PAA)</i>		<i>0.3 V</i>	99
<i>PAH-Fc</i>	<i>Poli(vinilsulfonato) (PVS)</i>		<i>0.54 V</i>	97, 103, 104
Osmio biperidina				
<i>Poli(alilamina) modificada con un complejo de osmio biperidina-biperidina (PAH-Os)</i>	<i>Glucosa Oxidasa (GOx)</i>	<i>Biosensores amperometricos de glucosa</i>	<i>0.265 V *</i>	98, 101, 105-111
<i>PAH-Os</i>	<i>PVS o Poli(estirensulfonato) PSS</i>		<i>0.265 V *</i>	94-96, 112-116
<i>Poli(4-vinil-piridina) modificada con un complejo de osmio biperidina-biperidina (PVP-Os)</i>	<i>PSS or poli(anilina-co-N-(3-sulfopropil)anilina) (PAPSH)</i>	<i>Reducción electrocatalítica de NO₂⁻</i>		117
<i>Poli(vinil-imadazol) modificado con un complejo de osmio (4,4'-dimetil-2,2'-biperidil)</i>	<i>Nanoparticulas de oro recubiertas de citrato</i>	<i>Sensor de Ácido Ascorbico</i>	<i>0.18 V</i>	118
<i>PVP-Os</i>	<i>Fructosa dehidrogenasa (FDH), Peroxidasa de Rabano (HRP) o alcohol oxidasa</i>	<i>Sensores de Fructosa, H₂O₂ y metanol</i>	<i>0.3 V</i>	119
Polioxometalatos				
<i>Poli(dialil-dimetil-amonio) (PDDA)</i>	<i>Decatungstato de Sodio</i>	<i>Dispositivos electrocrómicos y fotocrómicos</i>	<i>-0.4 y -0.16</i>	120
<i>Poli(alilamina) (PAH)</i>	<i>[Co₄(H₂O)₂P₄W₃₀O₁₁₂]¹⁶⁻ (Co-POM); <i>[Na(H₂O)P₅W₃₀O₁₁₀]¹⁴⁻ (Na-POM); <i>[Eu(H₂O)P₅W₃₀O₁₁₀]¹²⁻ (Eu-POM)</i></i></i>			48
<i>PAH</i>	<i>Mo36 y Mo46 (disco); Mo54 (corona); Mo₈V₂O₂₈·7H₂O (esfera)</i>	<i>Dispositivos electrocrómicos</i>		121-124
<i>PVP-Os</i>	<i>SiMo₁₁VO₄₀⁵⁻</i>		<i>0.52, 0.26, 0.17, y 0.02 V</i>	125

Tabla 2 (continua)

Policación	Polianión	Aplicación	E^0_{ap} (vs Ag/AgCl)	Refs.
<i>Poliviologeno</i>				
<i>Poli(butilviologeno) (PBV)</i>	<i>PSS</i>	<i>Dispositivos electrocrómicos</i>	<i>-0.60 V</i>	<i>22, 81, 126</i>
<i>Poli(alquilviologenos) (PVn, n: número de grupos CH₂)</i>	<i>PSS o PVS</i>		<i>-0.47 V (n=3) a -0.62 V (n=10)</i>	<i>127</i>
<i>PBV, Poli(p-xililviologeno) (PXV), poli(dodecilviologeno), PDV</i>	<i>PSS, Nanotubos de carbono monocapa (SWCN)</i>		<i>-0.40 V a -0.60 V</i>	<i>128</i>
<i>Poli(vinilpiridina) funcionalizada con viologeno (PV)</i>	<i>Nitrato reductasa</i>	<i>Sensor de Nitrato</i>	<i>-0.48 V</i>	<i>129</i>
<i>Politiofenos</i>				
<i>Poli(dialil-dimetil-amonio) (PDDA)</i>	<i>Derivados de polialcoxitiofenos (P3TOPS and P3TOPA)</i>	<i>Dispositivos electrocrómicos</i>	<i>0.20V a 0.25V</i>	<i>130</i>
<i>Politiofenos solubles en agua cargados positivamente</i>	<i>Politiofenos solubles en agua cargados negativamente</i>	<i>Dispositivos electrocrómicos</i>		<i>131-133</i>
<i>Polianilina Sulfonada</i>				
<i>Poli(dialil-dimetil-amonio) (PDDA)</i>	<i>Polianilina Sulfonada (SPANI)</i>		<i>~ 0.62 V, 0.44 V y 0.10 V</i>	<i>134</i>
<i>Citocromo c (cyt. c)</i>	<i>Ácido Poli(anilinsulfónico) (PASA)</i>	<i>Sensor de Superóxido</i>	<i>-0.01 V a -0.02 V</i>	<i>135-137</i>
<i>Hierro/Rutenio Hexaciano</i>				
<i>PAH</i>	<i>Carboximetilcelulosa (CMC) o ácido alginico (AGA) + [Fe(CN)₆]³⁻</i>	<i>Sensor de Ácido Ascórbico</i>	<i>0.30 a 0.35 V</i>	<i>138</i>
<i>PDDA o Polietilenimina (PEI)</i>	<i>Hexacianoferrato férrico (Azul de Prusia)</i>	<i>Dispositivos electrocrómicos</i>		<i>139-141</i>
<i>PEI</i>	<i>Purpura de Rutenio</i>	<i>Dispositivos electrocrómicos</i>		<i>142</i>

Tabla 2: Multicapas redox basadas en las distintas macromoléculas electroactivas de la Figura 9 y distintos polielectrolitos no redox (ver Figura 10). Para cada sistema se informa el potencial redox aparente de la cupla (E^0_{ap}) y las aplicaciones propuestas. * Potencial redox estándar (E^0_{ap} corregido por el potencial de Donnan).

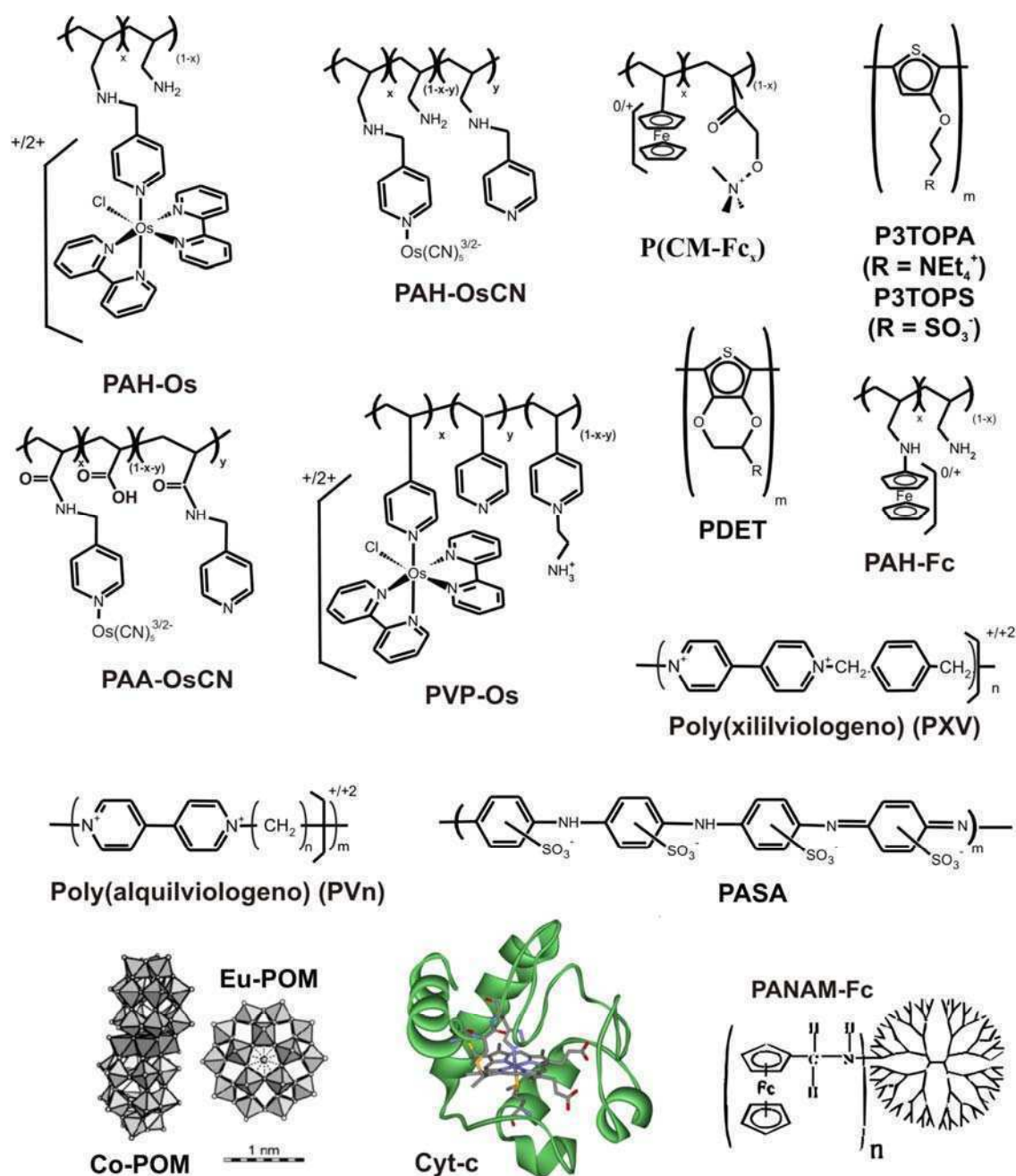


Figura 9: Macroiones electroquímicamente activos empleados para modificar electrodos mediante el método capa por capa. PAH-Os: Poli(alilamina) modificada con un complejo de osmio piridina-bipiridina^{94-96, 98, 101, 105-116}; PVP-Os: Poli(4-vinilpiridina) modificada con un complejo de osmio piridina-bipiridina¹¹⁷⁻¹¹⁹; PAH-Fc: Poli(alilamina) modificada con ferroceno^{23, 97, 103, 104}; P(CM-Fc_x): Copolímero de poli(vinilferroceno)⁹⁹; PVn: Poli(alquilviologenos) (n: número de grupos CH₂)^{22, 81, 126-128}; PXV: Poli(xililviologeno)¹²⁸; PASA: Polianilina sulfonada¹³⁴⁻¹³⁷; P3TOPS and P3TOPA: Derivados de poli(alcoxitiofenos)¹³⁰; Co-POM: polioxometalatos: [Co₄(H₂O)₂P₄W₃₀O₁₁₂]¹⁶⁻, Eu-POM: [Eu(H₂O)₅P₅W₃₀O₁₁₀]^{12- 48} (para otros polioxometalatos ver refs. 121-123, 125); Cyt. c: Citocromo c^{135-137, 143}; PANAM-Fc: dendrímtero de poli(amidoamina)^{144, 145}. Los polímeros PAH-OsCN y PAA-OsCN (poli(alilamina) y ácido poliacrílico derivatizados con el complejo [Os(CN)₅py]³⁻) fueron sintetizados por primera vez en este trabajo de Tesis (ver Capítulos II y V).

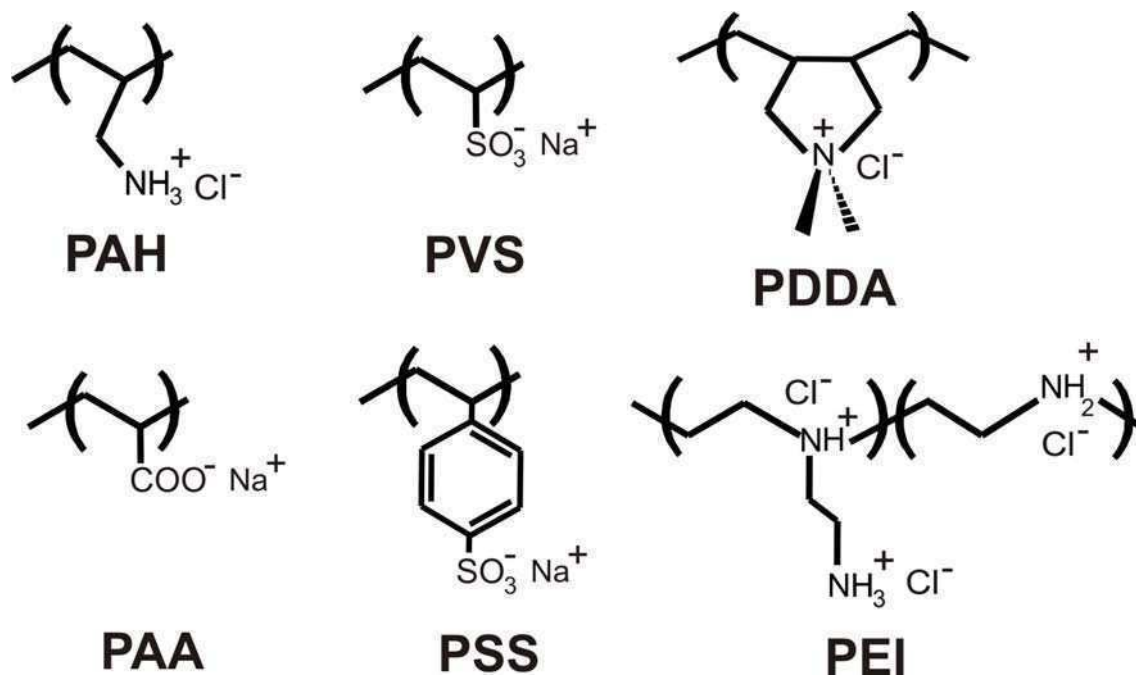


Figura 10: Polielectrolitos electroinactivos (mostrados en su forma ionizada) usados comúnmente en películas autoensambladas redox. PAH: poli(alilamina), PVS: poli(vinilsulfonato), PDMA: poli(dialil-dimetilamonio), PAA: poli(acrilato), PSS: poli(estirensulfonato) y PEI: poli(etilenimina).

Capítulo II

Materiales y Métodos

2.1 Métodos Instrumentales

Durante el desarrollo de esta Tesis se han empleado distintas técnicas experimentales, todas ellas ampliamente usadas en Química-Física. Se brindará aquí una breve descripción de las mismas, haciendo especial énfasis en su la aplicación de las mismas a este trabajo de Tesis.

2.1.1 Técnicas Electroquímicas

Las técnicas electroquímicas han sido las más empleadas durante el trabajo de Tesis y se basan en estudiar el flujo de carga eléctrica entre el electrodo y un circuito externo. Este flujo ocurre debido al intercambio de electrones entre una especie molecular adsorbida o en solución y el electrodo (proceso Farádico o redox) y/o a la redistribución de cargas eléctricas en la cercanía del electrodo, producida por cambios en la distribución de las moléculas cargadas o en la orientación de los dipolos eléctricos (procesos no Farádicos o capacitivos).

La mayoría de las técnicas electroquímicas emplean celdas de tres electrodos. El electrodo de trabajo es aquel donde ocurren los procesos de interés. La corriente circula desde el mismo por un circuito externo y luego hacia el contraelectrodo o electrodo auxiliar, el circuito se cierra por el transporte de iones en la solución. El contraelectrodo debe tener un área mucho más grande que el electrodo de trabajo para no limitar el flujo de carga eléctrica. Además de medir la corriente, se debe determinar el potencial del electrodo de trabajo, para ello se mide su diferencia de potencial respecto a un electrodo de referencia que se sitúa en la solución. A través de este electrodo no circula corriente y su potencial difiere del potencial de la solución por una constante. La medición del potencial del electrodo de trabajo está afectada por la caída óhmica iR_s (donde i es la corriente que circula por la celda y R_s es la resistencia de la solución entre los electrodos de trabajo y de referencia). En las mediciones donde circula una corriente grande (por ejemplo a alta velocidad de barrido) es conveniente emplear altas concentraciones de electrolito o ubicar el electrodo de referencia lo más cerca posible del de trabajo para minimizar R_s .

Para controlar el potencial del electrodo de trabajo se emplea un potenciostato, el cual permite además medir la corriente que circula entre este y el contraelectrodo. Las técnicas electroquímicas potenciostáticas (potencial controlado) pueden clasificarse según el programa de potencial (potencial vs. tiempo) aplicado al electrodo de trabajo. En la Figura 1 se esquematizan los programas de potencial correspondientes a las tres técnicas electroquímicas empleadas en esta Tesis: voltametría cíclica (VC), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y cronoamperometría.

En la voltametría cíclica (Figura 1A) el potencial de electrodo se incrementa o disminuye a una velocidad contante, v , desde un potencial inicial (E_i) hasta un potencial final (E_f) y luego nuevamente hacia el potencial inicial. Se determina la corriente en función del potencial de electrodo (voltagegramas

o voltamperogramas). Los procesos de oxidación y de reducción de especies electroactivas se observan en un voltagrama como picos, cuya forma y cambios con la velocidad de barrido permiten diagnosticar el paso limitante del proceso redox. La Figura 2 muestra ejemplos de voltametrías cíclicas ideales para especies adsorbidas (capa delgada, sin limitación difusional), sin y con limitaciones en la transferencia de electrones con el metal (voltametrías reversibles e irreversibles)¹⁴⁶. La figura muestra también la voltametría para un proceso redox limitado difusionalmente (por ej. especies en solución) e indica los parámetros de pico más relevantes. La Tabla 1 indica los valores teóricos ideales para estos parámetros y su dependencia con la velocidad de barrido. Brevemente, la voltametría reversible de especies adsorbidas se caracteriza por una separación de picos nula y una corriente de pico que escala linealmente con la velocidad de barrido. En el caso de la voltametría difusional, la separación de picos es fija ($\Delta E^p = 58 \text{ mV}$) y la corriente de pico escala linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Además en este tipo de voltametría la corriente decae lentamente luego del pico (cola difusional). La principal característica de las voltametrías irreversibles de especies adsorbidas (transferencia de electrones lenta con el electrodo) es la dependencia lineal de la separación de picos con el logaritmo de la velocidad de barrido. Notar que en la Figura 2 los procesos de oxidación ocurren al aumentar el potencial del electrodo y producen corrientes positivas, de acuerdo a la convención seguida por IUPAC y empleada a lo largo de esta Tesis.

En la cronoamperometría (Figura 1B) se produce un salto instantáneo (en $t = 0$) en el potencial del electrodo (función escalón). La corriente decae luego del salto de acuerdo a los tiempos característicos de transferencia de carga y (para especies en solución o polímeros redox) de transporte difusional. La observación de procesos muy rápidos está limitada por la constante de tiempo de la celda, $R_s C$ (donde C es la capacidad de la celda).

La espectroscopia de impedancia electroquímica (Figura 1C) se basa en aplicar una perturbación sinusoidal alrededor del potencial de trabajo (E_m) con un amplitud pico a pico (E_{p-p}) de 10-20 mV¹⁴⁷. Para estas señales de excitación pequeñas, la respuesta del sistema es aproximadamente lineal y por lo tanto la corriente también describe una oscilación armónica, con la misma frecuencia (pero distinta fase) que el potencial. Podemos escribir la perturbación en el potencial y la respuesta en corriente usando la notación de Euler:

$$\Delta E(t) = E_{p-p} \exp(i\omega t) \quad 2.1$$

y

$$\Delta I(t) = I_{p-p}(\omega) \exp(i\omega t - i\phi(\omega)) \quad 2.2$$

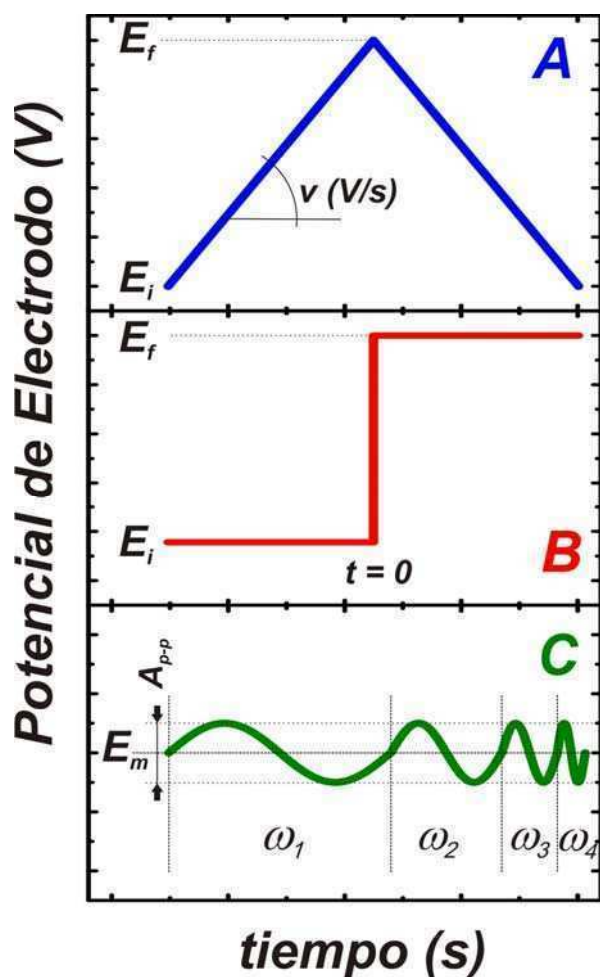


Figura 1: Programas de potencial de electrodo para voltametría cíclica (A), cronoamperometría (B) y espectroscopia de impedancia electroquímica (C).

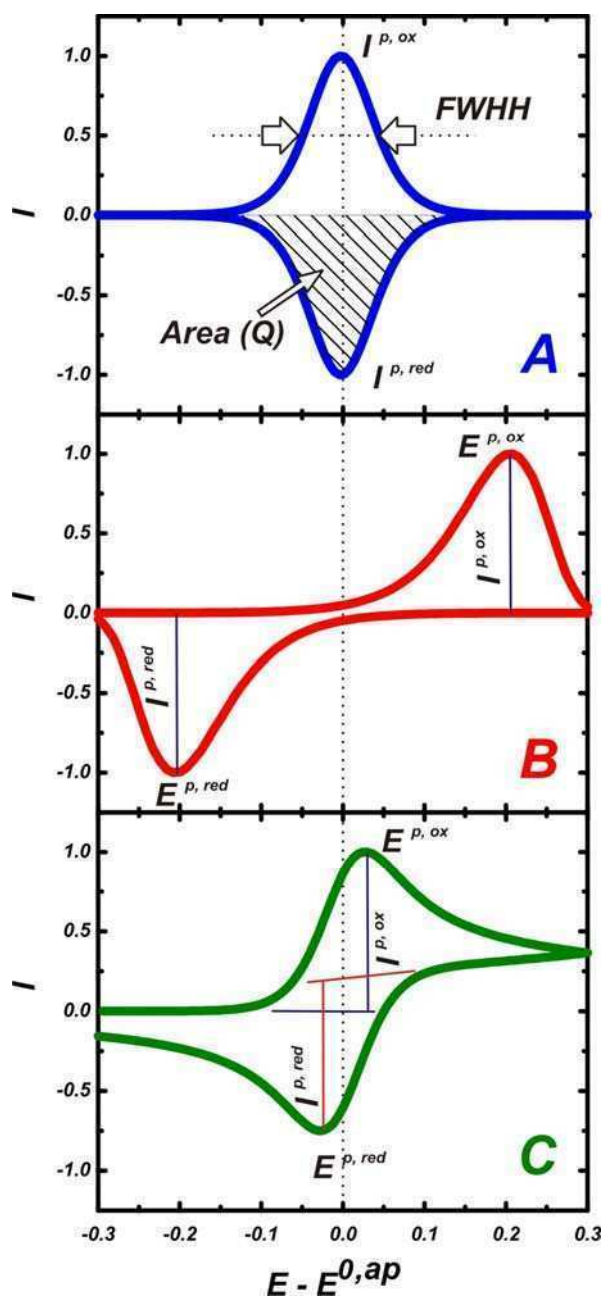


Figura 2: Voltagramas cíclicos ideales para una especie en capa delgada en los casos de transferencia electrónica reversible (A) e irreversible (B) y para una especie en solución con transferencia electrónica reversible (C).

Donde ω es la frecuencia, $\phi(\omega)$ es el cambio de fase y $I_{p-p}(\omega)$ es la corriente pico a pico. Se define entonces la impedancia compleja $Z(\omega)$ como:

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| \exp(i\phi(\omega)) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) =$$

2.3

$$= \frac{\Delta E(t)}{\Delta I(t)} = \frac{E_{p-p}}{I_{p-p}(\omega) \exp(-i\phi(\omega))}$$

Al realizar mediciones de impedancia electroquímica se determina la impedancia imaginaria del sistema en función de la frecuencia de excitación (espectro de impedancia). El cambio de fase y valor del modulo de la impedancia dependerá de los procesos que ocurren en la celda. En general es posible modelar dichos procesos como los componentes de un circuito (conocido como circuito equivalente), cuyo espectro de impedancia deberá ser igual al espectro de impedancia del sistema. Por ejemplo, la carga de la doble capa se modela como una capacidad (impedancia imaginaria, $Z = (i\omega C)^{-1}$) y el proceso de transferencia de electrones y la resistencia de la solución como resistencias (impedancias reales, $Z = R$). Los procesos difusionales se modelan con un elemento complejo conocido como elemento Warburg. Al ajustar un espectro de impedancia a un circuito, se ajusta simultáneamente el componente real y el imaginario. Las representaciones gráficas más comunes de los espectros de impedancia son los diagramas de Bode ($\log|Z|$ y ϕ) vs $\log(\omega)$ y de Nyquist ($-Z''$ vs Z').

	Capa delgada, transferencia e^- rápida	Capa delgada, transferencia e^- lenta	Especies en solución y transferencia e^- rápida
Separación de picos	$\Delta E^p = 0 \text{ mV}$	$\Delta E^p = \frac{4RT}{nF} \ln\left(\frac{2RT k_s}{nF v}\right)$	$\Delta E^p = 58 \text{ mV}$
Corriente de pico	$I^{p,ox} = -I^{p,red}$ $= \frac{n^2 F^2 A \Gamma}{4RT} v$ ($I^p \propto v$)	$I^{p,ox} = \frac{\alpha F^2 A v \Gamma}{2.718RT}$ $I^{p,red} = \frac{(\alpha - 1) F^2 A v \Gamma}{2.718RT}$ ($I^p \propto v$)	$I^{p,ox} =$ $0.4463nFA\left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} C_R D_{ap}^{1/2} v^{1/2}$ $ I^{p,red} < I^{p,ox} $ ($I^p \propto v^{1/2}$)
Ancho de Pico	$FWHH^{ox} =$ $FWHH^{red} =$ $= \frac{90.6}{n} \text{ mV}$	$FWHH^{ox} = \frac{62.5}{\alpha n} \text{ mV}$ $FWHH^{red} = \frac{62.5}{(1 - \alpha)n} \text{ mV}$	

Tabla 1: Parámetros de pico para voltagramas ideales para el proceso de oxidación seguido de reducción de una cupla redox que intercambia n electrones. Se consideran los casos de VC para una especie adsorbida (transferencia de carga rápida y lenta, sin limitaciones difusionales) y para un proceso difusional (especie en solución). k_s : constante heterogénea de transferencia de carga (unidades s^{-1}), C_R : concentración analítica de la especie reducida, D_{ap} : coeficiente de difusión, α : factor de simetría, Γ : cubrimiento superficial. Adaptado de la ref. 146.

2.1.1.1 Instrumentación

Las mediciones de voltametría cíclica del trabajo de Tesis fueron realizadas en su mayoría con un potenciostato Autolab PGSTAT 30 (Eco-chimie, Utrecht, Holanda). En el caso de algunas mediciones se empleó un equipo nacional TEQ 02. Las voltametrías cíclicas a altas velocidades de barrido (Capítulo V) se realizaron con el equipo Autolab empleando los módulos ADC-750 (convertor analógico-digital de alta velocidad) y Scangen (generación de rampas de potencial lineales) y usando compensación de caída óhmica mediante el método de retroalimentación positiva¹⁴⁸. Las mediciones de cronoamperometría se realizaron con el potenciostato Autolab y el módulo ADC-750. Para las mediciones de impedancia electroquímica se empleó un potenciostato Jaissle IMP88 (Alemania) acoplado a un analizador de respuesta en frecuencia (NF Electronic Instruments model S-5720C, Japan) controlado mediante una computadora mediante una interfaz IEEE. Se empleó una amplitud pico a pico para la perturbación de potencial, E^{p-p} , de 10 mV. El ajuste de los datos adquiridos a un circuito equivalente se realizó con el programa ZView® (Scribner Associates, EE.UU.).

Los electrodos de trabajo para los experimentos realizados en todos los Capítulos, salvo para la preparación de nanocatalizadores (Capítulo VI), consistieron en electrodos de oro evaporado sobre obleas de silicio (cuya preparación se describe en la sección 2.2.2). En los experimentos del Capítulo VI se emplearon electrodos de tela de carbono cuya limpieza y modificación se detalla en las secciones 2.2.4 y 2.2.5. Como electrodo auxiliar se empleó una malla de platino con un área mucho mayor que los electrodos. El electrodo de referencia consistió de un electrodo de Ag/AgCl preparado con un alambre de Ag anodizado en HCl¹⁴⁹ e inmerso en KCl 3M en un tubo delgado conectado a la solución con una frita de vidrio. Las mediciones de potencial de pico en los Capítulos III y IV fueron corregidas comparando el potencial de este electrodo con un electrodo de referencia de Ag/AgCl comercial (Mettler Toledo 363-57/120 Reference). Todos los potenciales de esta Tesis se hallan referidos a la escala de Ag/AgCl 3M.

Se emplearon dos tipos de celdas electroquímicas: i. celdas construidas en Teflón® con un volumen de alrededor de 5 ml, que permiten colocar el electrodo de trabajo en posición vertical y aislar el área electroquímicamente activa mediante un O'Ring. ii. celdas de vidrio con un volumen de aproximadamente 10 ml donde se sumerge el electrodo de trabajo. El primer tipo de celda se empleó en las mediciones electroquímicas realizadas con polielectrolitos redox, mientras que la celda de vidrio se empleó para los electrodos de tela de carbono y para la limpieza electroquímica de electrodos de oro destinados a los experimentos de FTIR, XPS y elipsometría.

2.1.2 Elipsometría

La elipsometría es una técnica óptica que permite determinar el espesor y los coeficientes ópticos (índice de refracción y coeficiente de extinción) de una película delgada sobre un sustrato a partir de

los cambios en el estado de polarización de la luz al reflejarse en la interfase. Para entender este fenómeno, consideremos un haz de luz monocromático polarizado incidiendo sobre una muestra (Figura 3). Podemos describir este haz de luz en función del vector de campo eléctrico \mathbf{E} que presenta un comportamiento oscilante. Es posible descomponer este vector en dos componentes perpendiculares a la dirección de propagación, por ejemplo los componentes perpendicular y paralelo al plano de incidencia, llamados componente E_p y E_s respectivamente (ver Figura 3). Para el haz incidente podemos escribir¹⁵⁰:

$$E_p^I = E_{0,p}^I \exp(i\alpha_p) \quad 2.4$$

$$E_s^I = E_{0,s}^I \exp(i\alpha_s) \quad 2.5$$

y para el haz reflejado:

$$E_p^R = E_{0,p}^R \exp(i\beta_p) \quad 2.6$$

$$E_s^R = E_{0,s}^R \exp(i\beta_s) \quad 2.7$$

donde α_i y β_i ($i = p, s$) son las fases de cada componente para el haz incidente y el reflejado y se ha omitido el factor de propagación $(\omega t - kz)$ ¹⁵⁰. En el caso particular $\alpha_p = \alpha_s$ la luz incidente se denomina linealmente polarizada y la oscilación del campo eléctrico ocurre en un plano. Cuando $\alpha_p \neq \alpha_s$ el vector de campo eléctrico rota al oscilar describiendo un elipse (luz elípticamente polarizada) o en el caso particular donde $\alpha_p - \alpha_s = \pi/2$, un círculo (luz circularmente polarizada).

El cociente entre el campo eléctrico incidente y reflejado para cada componente da origen a los coeficientes de reflexión complejos ρ_i ($i = p, s$), cuyo cociente es un coeficiente de reflexión normalizado:

$$\rho = \frac{\rho_p}{\rho_s} = \left(\frac{E_{0,p}^R}{E_{0,p}^I} \frac{E_{0,s}^I}{E_{0,s}^R} \right) \exp(i[\beta_p - \beta_s - \alpha_p - \alpha_s]) \quad 2.8$$

Para simplificar esta ecuación se define:

$$\tan \psi = \left(\frac{E_{0,p}^R}{E_{0,p}^I} \frac{E_{0,s}^I}{E_{0,s}^R} \right) \quad 2.9$$

$$\Delta = \beta_p - \beta_s - \alpha_p - \alpha_s \quad 2.10$$

y entonces

$$\rho = \tan \psi \exp(i\Delta) \quad 2.11$$

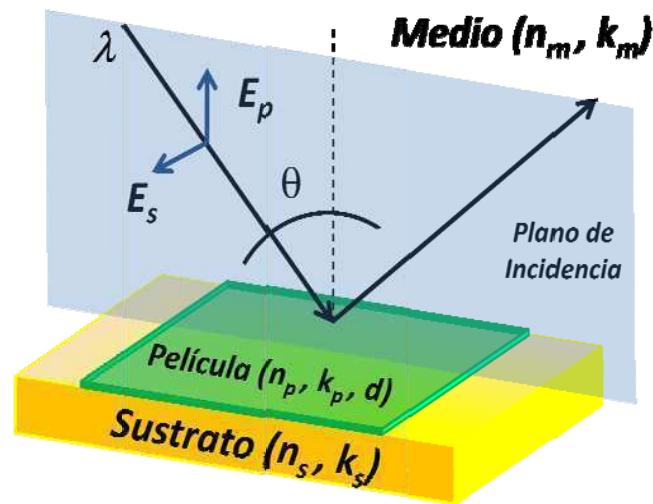


Figura 3: Esquema mostrando un haz de luz polarizado de longitud de onda λ incidiendo con un ángulo θ sobre un sustrato recubierto con una película de espesor d . Se muestran las orientaciones de los componentes del vector de campo eléctrico perpendiculares y paralelos al plano de incidencia.

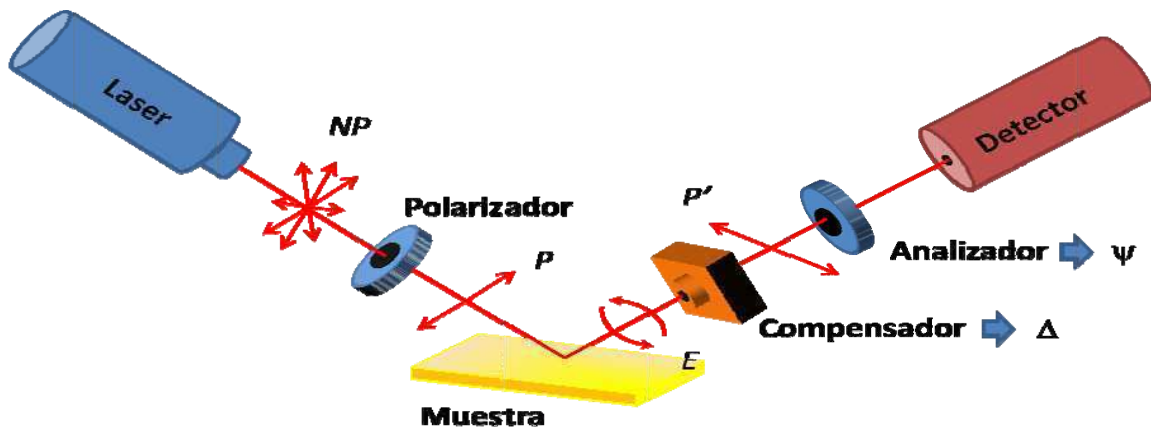


Figura 4: Esquema mostrando la disposición de los componentes de un elipsómetro de balance nulo. Se muestran los estados de polarización de la luz (NP : no polarizada, P : linealmente polarizada a 45° , E : elípticamente polarizada, P' linealmente polarizada).

Los ángulos ψ y Δ se conocen como ángulos elipsométricos, porque permiten describir el cambio en la luz elípticamente polarizada al reflejarse en la superficie.

El equipo que se emplea para determinar los ángulos elipsométricos se denomina elipsómetro y se han desarrollado distintas configuraciones. El equipo empleado en esta Tesis es un elipsómetro de balance nulo y su funcionamiento se describe en la Figura 4. Se comienza con luz laser no polarizada que atraviesa un polarizador produciéndose luz linealmente polarizada a 45° respecto al plano de incidencia (\mathbf{P} , $\alpha_p = \alpha_p$ y $E_{0,p}^I = E_{0,s}^I$). Luego de ser reflejada en la muestra, se obtiene luz elípticamente polarizada (\mathbf{E}). Esta luz pasa a través de un compensador que vuelve a convertirla en luz linealmente polarizada (\mathbf{P}'), retrasando un componente respecto del otro. A partir del retraso necesario se puede determinar $\Delta = \beta_p - \beta_s$. Finalmente la luz pasa por un segundo polarizador llamado analizador que se rota hasta lograr intensidad nula y permite determinar ψ .

Para relacionar los ángulos elipsométricos con las constantes ópticas de la película es necesario emplear un modelo basado en las ecuaciones de reflexión de Fresnel. En la Figura 3 observamos que para el modelo más simple de tres fases (que supone propiedades ópticas isotrópicas) el coeficiente de reflexión depende de 9 parámetros: los n y k del medio, de la película y del sustrato, el espesor de la película, d , el ángulo de incidencia, θ , y la longitud de onda del haz, λ :

$$\rho = \tan \psi \exp(i\Delta) = f(n_m, k_m, n_p, k_p, n_s, k_s, d, \theta, \lambda) \quad 2.12$$

donde los subíndices m , p y s se refieren al medio, la película, y el sustrato respectivamente. La forma explícita de la ecuación 2.12 es complicada (véase refs. 150, 151) por lo cual la determinación de los parámetros ópticos de la película requiere del uso de métodos de ajuste no lineal. Los parámetros ópticos del medio (aire o solución acuosa) son en general conocidos y los del sustrato pueden determinarse en ausencia de la película. La determinación de n_p , k_p y d a partir de Δ y ψ tiene el inconveniente de que se determinan tres parámetros a partir de dos mediciones y por lo tanto existen varias soluciones al ajuste. Las estrategias para solucionar este problema involucran mediciones a distintos θ (elipsometría multiángulo) o distintos λ (elipsometría espectroscópica). También es posible realizar mediciones en regiones del espectro donde $k_p = 0$ (película transparente) ó mediciones de varias películas con distinto espesor pero n_p y k_p constantes (por ej. distintas etapas del autoensamblado capa por capa, ver Capítulo III).

2.1.2.1 Instrumentación

Las mediciones se realizaron con un equipo SENTECH SE 400 de Sentech Instruments GmbH provisto de un laser de He-Ne de 632.8 nm. El ángulo de incidencia es variable y en esta Tesis se empleó $\theta = 70^\circ$ para todas las mediciones. Las mediciones de los Capítulos III a V fueron realizadas sobre los sustratos de oro evaporado empleados para voltametría cíclica y preparados y limpiados

como se indica en la sección 2.2.2. Los experimentos del Capítulo VI fueron realizadas sobre carbono pirolítico altamente orientado (HOPG). En esta Tesis se realizaron mediciones *ex-situ* (en aire) y *in-situ* (en solución buffer), empleándose para las últimas una celda para líquidos Sentech E-SE400-20 con dos ventanas de vidrio posicionadas en $70.00 \pm 0.01^\circ$. El ajuste de los datos experimentales se realizó con el software provisto por el fabricante del equipo y/o con una hoja de cálculo de MS Excel (http://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~kondoh/ellips_e.html).

2.1.3 Microbalanza de Cristal de Cuarzo

La Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM) permite detectar la masa adsorbida sobre una superficie. Este método está basado en el efecto piezoeléctrico que presentan algunos materiales y que involucra la deformación de los mismos al aplicarles una diferencia de potencial¹⁵². En QCM se emplea un cristal delgado de cuarzo con un electrodo metálico en cada uno de sus caras (Figura 5A y Figura 5B). Este cristal de cuarzo presenta una frecuencia de oscilación característica, que cambia al adsorber una película. En el caso de una película acoplada rígidamente, existe una relación lineal entre su masa y la frecuencia de resonancia del cristal¹⁵³:

$$\Delta f_s = -\frac{2f_s^2}{\sqrt{\mu_Q}\rho_Q} \frac{\Delta m}{A} \quad 2.13$$

donde Δf_s es el cambio de frecuencia medido, f_s la frecuencia resonante fundamental del cristal de cuarzo, Δm la masa de la película, A el área activa piezoeléctrica, ρ_Q la densidad de cuarzo (2.648 g cm^{-3}) y μ_Q el módulo de corte del cuarzo de corte AT ($2.947 \times 10^{11} \text{ dina cm}^{-2}$). Esta ecuación, conocida como ecuación de Sauerbrey, vale si $\Delta f_s \ll f_s$ y si la capa está acoplada rígidamente al cristal, es decir si la onda acústica se propaga a igual velocidad en ambos medios¹⁵². En caso de no cumplirse la última condición, es necesario considerar el espesor y las propiedades viscoelásticas de la película.

Las propiedades eléctricas del resonador de cuarzo pueden modelarse mediante un circuito equivalente conocido como circuito de Butterworth-Van Dyke (BVD)¹⁵² (ver Figura 5C). Los componentes de este circuito están asociados con propiedades mecánicas de la película: la inductancia L está asociada con la masa del oscilador, la capacidad C con la respuesta elástica y la resistencia R con las pérdidas por fricción. La capacidad C_0 depende de la capacidad eléctrica del capacitor de placas paralelas formadas por los electrodos en ambas caras del cristal, de la capacitancia parasita de pérdida debida a los conectores y de la capacidad de la doble capa cuando uno de los electrodos se halla en contacto con el metal. Al analizar la adsorción de un analito se determinan ΔR y ΔX_L ($X_L =$

$2\pi f_s L$)¹⁵⁴. Cuando la película adsorbida se comporta rígidamente vale $\Delta R \gg \Delta X_L$ y podemos emplear la ecuación 2.13.

En esta Tesis se realizaron experimentos de Microbalanza de Cristal de Cuarzo con control Electroquímico (EQCM) que permiten determinar la masa de la película al ser sometida a una perturbación electroquímica¹⁵². Para ello, se emplea una celda que expone a la solución una de las caras del cristal. El contacto metálico en esa cara actúa como electrodo de trabajo. Se desacopla el potencióstato de las señales de alta frecuencia (\sim MHz) empleadas para excitar el cristal mediante un capacitor de 1-5 nF.

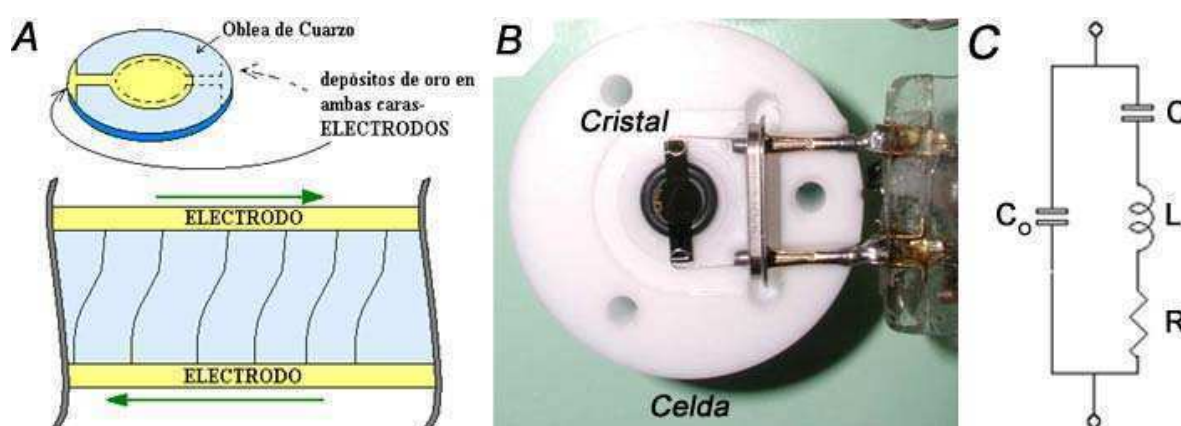


Figura 5: A. Esquema de un cristal de cuarzo con dos electrodos de oro depositados sobre ambas caras. El esquema inferior muestra la deformación del mismo al aplicar un potencial oscilante entre los electrodos. B. Fotografía de la mitad inferior de una celda para QCM, se observa el cristal, los electrodos depositados y las conexiones de estos al circuito externo. C. Circuito equivalente de BVD.

2.1.3.1 Instrumentación

Se empleó una microbalanza de cristal de cuarzo construida en el Laboratorio de Electroquímica Molecular. Los detalles de funcionamiento pueden encontrarse en la referencia 154. Este equipo se basa en aplicar un voltaje sinusoidal generado por un oscilador de control de tensión. Se miden los voltajes de entrada y salida en función de la frecuencia y el cociente entre ambos (función de transferencia) se ajusta mediante una regresión no lineal para obtener los componentes del circuito de BVD. La adquisición y análisis de los datos se realizó empleando software escrito en Quick Basic 4.5.

Se emplearon cristales de cuarzo de corte AT, con electrodos de Au (1 μm) depositados sobre una capa de adherencia de Pd (100 nm) y Ti (200 nm) (ICM, Oklahoma City, OK). El área de Au electroactiva fue de 0.196 cm^2 . En pruebas preliminares estos cristales fueron reutilizados removiendo los contactos mediante *aqua regia* y ácido sulfúrico concentrado y caliente y depositando

posteriormente contactos nuevos mediante evaporación térmica (sección 2.2.2), empleando una máscara diseñada para ese fin. Los experimentos fueron realizados en una celda de Teflón®, que expone una cara del cristal a la solución de electrolito, delimitando el área electroactiva con un O'Ring de Viton® (ver Figura 5). La otra cara del cristal se expone al aire. Todos los experimentos presentados en esta Tesis cumplen $\Delta R \gg \Delta X_L$ y por lo tanto se informa en los resultados solamente los cambios de masa obtenidos con la ecuación de Sauerbrey, ec. 2.13.

2.1.4 Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X

La Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS), también conocida por el nombre de Espectroscopia de Electrones para Análisis Químico (ESCA) es una técnica que se basa en el fenómeno de fotoemisión. Al irradiar la muestra con fotones, estos pueden ser adsorbidos por los electrones en la misma. Si la energía del fotón es mayor que la energía de unión de los electrones, estos últimos serán expulsados del material. En XPS se emplean rayos X para irradiar la muestra, cuya energía es suficiente para emitir fotoelectrones de los orbitales más cercanos al núcleo. La energía cinética de los electrones fotoemitidos es:¹⁵⁵⁻¹⁵⁷

$$E_{KE} = h\nu - E_{BE} - \Phi_S \quad 2.14$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón, E_{BE} , es la energía de unión del orbital molecular desde donde el electrón fue emitido y Φ_S es la función trabajo del espectrofotómetro. La energía de unión es característica del átomo de origen, lo que permite realizar un análisis químico superficial. La probabilidad de escape del fotoelectrón decae exponencialmente como z/L donde z es la posición donde se origina el fotoelectrón medida desde la superficie y L es el camino libre medio inelástico, del orden de algunos pocos nm. Esta técnica está por lo tanto restringida a estudiar los primeros nanómetros desde la superficie.

La energía de unión del fotoelectrón puede dar información sobre el estado químico del átomo de origen, dado que al formarse uniones químicas se redistribuye el potencial electrostático afectándose la energía de los orbitales cercanos al núcleo (generalmente en el orden de 0-5 eV)^{155, 157}. Al incrementarse el estado de oxidación formal para un elemento, aumenta la energía de unión de los electrones. La técnica también permite cuantificar las relaciones entre los elementos presentes (en general con una precisión del orden del 10%), mediante la integración del área de pico para estos. Esta área debe normalizarse por un factor de respuesta que depende del orbital y átomo de origen y que está dominado por la sección eficaz de fotoionización (que indica la probabilidad de absorber un fotón y expulsar un electrón de dicho orbital).

La técnica de XPS es una técnica de ultraalto vacío (UHV), es decir requiere presiones del orden de 10^{-8} Pa¹⁵⁷. Los equipos de XPS se componen básicamente por una fuente de rayos X (por lo general

ánodos de Mg o Al), un analizador de electrones que los separa según su energía cinética y un detector que cuenta estos electrones.

2.1.4.1 Instrumentación

Las mediciones de XPS fueron realizadas en el CINI (Centro de Investigaciones Industriales) de TENARIS, en el marco de una colaboración con el Dr. Federico Williams. Se empleó un equipo comercial Specs SAGE 150 equipado con un ánodo dual de Mg/Al y un analizador de energía hemisférico. Las energías de unión fueron calibradas mediante muestras de referencia (Ag 3d_{5/2} y Au 4f_{7/2}). Se empleó el ánodo de Mg, sin compensación de carga. Las relaciones entre elementos fueron calculadas normalizando las áreas de pico con las secciones de fotoionización correspondientes¹⁵⁸. El análisis de los espectros XPS se realizó mediante el programa *XPS Peak* (<http://www.phy.cuhk.edu.hk/~surface/XPSPEAK/>).

2.1.5 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

La espectroscopia Infrarroja permite estudiar las transiciones vibracionales de las moléculas y por lo tanto resulta útil para la determinación cuali y cuantitativa de ciertos grupos funcionales. En la gran mayoría de los espectrofotómetros infrarrojos actuales se emplean interferómetros de transformada de Fourier, lo que permite lograr tiempos de adquisición mucho menores que los necesarios para los espectrofotómetros dispersivos sin sacrificar resolución espectral. Para películas delgadas, se usa el modo de absorción-reflexión conocido como FTIR-RAS. En este modo, el haz infrarrojo es reflejado en el sustrato bajo la película. La intensidad reflejada en esta medición (R_S) se compara con la determinada para el sustrato sin modificar (R_0) y se calcula la absorbancia de la muestra como $-\log(R_S/R_0)$ ¹⁵⁷. En general se emplean ángulos de incidencia cercanos al rasante ($\sim 80^\circ$), donde se obtienen mayores reflectividades.

2.1.5.1 Instrumentación

En esta Tesis se realizaron experimentos de FTIR-RAS *ex-situ* con luz no-polarizada. Se empleó un equipo infrarrojo Nicolet Magna 560 con un detector criogénico MCT-A refrigerado con N₂ líquido y un accesorio especialmente diseñado. Las mediciones se realizaron con una resolución de 4 cm⁻¹ e integrando 100-200 interferogramas para mejorar la relación señal-ruido. Se emplearon como sustratos los electrodos de oro evaporados sobre Si, descritos más adelante.

2.1.6 Microscopía SEM

La utilidad de la microscopía óptica en nanotecnología está severamente limitada por su resolución (del orden de 150 nm^{159}) dada por el límite de difracción de la luz. La microscopía electrónica no tiene este problema porque la longitud de onda de los e^- (del orden de 10^{-2} a 10^{-3} nm) es mucho menor que la luz visible o ultravioleta. Los microscopios electrónicos pueden resolver detalles del orden de nanómetros o incluso Ångströms.

Existen básicamente dos tipos de microscopios electrónicos: el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) y el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). En ambas técnicas se incide sobre la muestra con electrones, pero mientras que en el TEM se observan los electrones que atraviesan la muestra, en el SEM se detectan los electrones reflejados. Estos últimos se clasifican en electrones retrodispersados elásticamente y electrones secundarios. Los electrones secundarios se forman por la interacción del haz primario con la muestra y poseen energías mucho menores que este ($< 50 \text{ eV}^{160}$). A diferencia del TEM donde todos los electrones atraviesan la muestra en paralelo, en el SEM se barre la muestra con un haz de electrones y se detectan aquellos reflejados en cada punto. La intensidad medida en cada punto se emplea para reconstruir una imagen de la muestra.

Los microscopios SEM cuentan con una fuente o cañón que emite los electrones, un cátodo que los acelera, un sistema de lentes electromagnéticas que enfocan el haz de electrones sobre la muestra y uno o más detectores que recogen los electrones reflejados por la misma. Todos estos componentes y la muestra deben ubicarse en alto vacío (10^{-5} a 10^{-7} Pa). Existen dos tipos de cañones de electrones, los termoiónicos y los de emisión de campo, que emplean respectivamente un filamento de tungsteno calentado a 2700 K o campos eléctricos muy elevados ($> 10^9 \text{ V/m}$) para producir los electrones que forman el haz. Los cañones de emisión de campo producen corrientes mayores, más estables y haces más monocromáticos que los termoiónicos y por lo tanto presentan mejor resolución, llegando en la actualidad a 0.5 nm^{160} .

Para evitar que muestra se cargue electrostáticamente al irradiarla con el haz de electrones, esta debe ser conductora o debe ser recubierta con una fina capa metálica (debe metalizarse).

2.1.6.1 Instrumentación

Las imágenes SEM del Capítulo VI fueron adquiridas con un microscopio Zeiss DSM 982 GEMINI (Carl Zeiss, Oberkochen, Alemania) perteneciente al Centro de Microscopías Avanzadas (CMA) de la FCEN-UBA. Este microscopio emplea un cañón de emisión de campo (FEG) y un detector de electrones secundarios (SE). Las muestras de tela de carbono empleadas en ese Capítulo son altamente conductoras y por lo tanto no fueron metalizadas para su observación. Se empleó un voltaje de aceleración de 10 kV para favorecer el contraste de las partículas metálicas de Pd sobre el electrodo de C^{161} .

2.2 Materiales

2.2.1 Soluciones y Reactivos

Todas las soluciones fueron preparadas empleando agua Milli-Q® (MilliPore). El material de vidrio y las celdas de Teflón® fueron enjuagados con una solución de KMnO_4 en medio ácido, luego con una solución de H_2O_2 10 % en medio ácido y finalmente lavadas con abundante agua Milli-Q. Todos los reactivos empleados para la preparación de soluciones fueron de calidad PA o equivalente. En el Capítulo III se emplearon las siguientes soluciones reguladoras: $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ (pH 4), TRIS/TRIS.HCl (pH 7) y $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (pH 10), todas en una concentración total 20 mM. Los polímeros no-redox empleados fueron PVS (sal de sodio, 25% en agua, Aldrich), PAA (Aldrich, 35% en agua, Mw 100000) y PAH (sal de cloruro, Mw 56000).

El polímero redox PAH-Os fue sintetizado según la literatura¹⁶². Dado que el grado de sustitución del polímero (relación de complejos de osmio a grupos alilamina, ver Figura 9 en el Capítulo I) puede variar de una síntesis a otra, se empleó un único lote de polímero para todos los experimentos de esta tesis. El grado de sustitución del mismo fue evaluado mediante XPS para una película obtenida por secado de la solución, a partir de la intensidad de los picos Os 4f y N 1s, obteniéndose una sustitución de 1:12.6 (un grupo osmio por cada 12.6 segmentos). Este análisis también se realizó mediante ^1H RMN obteniéndose una sustitución de 1:16.5 mediante integración de las señales de los protones alquílicos y piridínicos. La síntesis y caracterización de los otros dos polímeros redox empleados en esta Tesis, PAH-OsCN y PAA-OsCN, está descripta más abajo en la sección 2.3.

2.2.2 Preparación de electrodos de oro

Los electrodos de oro fueron preparados por evaporación térmica sobre obleas de Si (100). Las obleas cortadas fueron desengrasadas empleando un equipo Soxhlet con acetona por 2-3 días, lavadas por 10 minutos con HF 10% para eliminar la capa superficial de SiO_2 , enjuagadas con agua, con isopropanol y finalmente secadas con N_2 . La metalización se realizó en un equipo Edwards Auto 306 a una presión de trabajo $< 10^{-5}$ mbar. Este equipo cuenta con una torreta de 4 posiciones que permite evaporar 4 metales distintos sin necesidad de romper el vacío en la cámara y con una balanza de cuarzo para determinar la masa depositada. Antes de depositar la capa de Au (200 nm), se depositó una capa de adherencia de Ti (5-10 nm) y Pd (10 nm).

Los electrodos evaporados fueron limpiados mediante ciclado de potencial entre 0.0 y 1.6 V en H_2SO_4 2 M a 10 V/s, seguidos de un ciclo a 0.1 V/s para chequear posibles contaminaciones. Las áreas electroquímicamente activas fueron determinadas a partir del pico de reducción del óxido¹⁶³.

2.2.3 Modificación de electrodos de oro mediante el método capa por capa

La modificación de los electrodos de oro se realizó en dos pasos:

- i. Modificación con un tiol cargado para conferir al electrodo la carga superficial apropiada: Se adsorbió mercaptopropansulfonato (MPS, cargado negativamente) o cisteamina (cargado positivamente). El MPS se adsorbió desde una solución de 50 mM (8.9 mg/ml) en H₂SO₄ 10 mM por 30 min. La cisteamina se adsorbió desde una solución de 0.1 mg/ml en etanol por un periodo de 2 hs.
- ii. Autoensamblado capa por capa. Los electrodos modificados con tiol fueron lavados con abundante agua y se procedió a realizar el autoensamblado capa por capa. Se emplearon tiempos de adsorción de 15 min para todos los polielectrolitos, lavando con agua Milli-Q luego de cada paso de inmersión. No se secaron los electrodos entre pasos de adsorción salvo en los casos que el experimento lo requiriese (por ej. elipsometría *ex-situ*). Todos los polielectrolitos se usaron en concentraciones 10-20 mM (en unidades de monómero), con excepción de la PAH-Os que se usó en una concentración de aprox. 1-3 mM (determinada a partir de la absorbancia del pico en 475 nm, $\epsilon = 8100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ¹⁶²) y los polímeros PAH-OsCN y PAA-OsCN que se adsorbieron en concentraciones aproximadas de 2 mM, estimadas a partir del espectro UV-vis (ver Sección 2.3.4) y el valor de ϵ_{MLCT} de bibliografía para el complejo [Os(CN)₅py]³⁻ ($\epsilon = 5460 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)¹⁶⁴. El pH de estas soluciones se ajustó mediante agregados de NaOH o HCl.

2.2.4 Preparación de electrodo de tela de carbono

Las telas de carbono (http://www.morganamt.com/felt_cloth.php, National Electric Carbon Products, una división de Morgan Specialty Graphite; Greenville, South Carolina, United States of America) fueron cortadas en piezas de 20 mm x 10 mm x 3 mm, lavadas con isopropanol:agua Milli-Q y luego enjuagadas con agua Milli-Q.

2.2.5 Modificación de electrodos de tela de carbono

Las telas de carbono fueron modificadas mediante autoensamblado capa por capa con soluciones de PAH (pH 8) y PAA (pH 4) con agitación continua por 30 minutos. Entre pasos de adsorción, los electrodos se lavaron dos veces en agua Milli-Q por 15 minutos con agitación. Las multicapas se empezaron y terminaron siempre con PAH. Para formar las nanopartículas de Pd, las telas modificadas con películas autoensambladas fueron tratadas con una solución de PdCl₄²⁻ 1 mM por 24 hs con agitación, lavadas con agua Milli-Q por lo menos dos veces de 15 minutos y reducidas potenciales a -500 mV (vs Ag/AgCl) por 180 s. Este proceso de intercambio/electroreducción se repitió el número de veces deseado.

Los electrodos modificados por electroreducción directa desde soluciones de PdCl_4^{2-} se prepararon potenciostáticamente a 300 mV por 180 s en una solución 1 mM de este anión y 0.1 M en HCl, bajo atmosfera de Ar.

2.3 Síntesis de nuevos polímeros redox: PAH-OsCN y PAA-OsCN

En esta sección se detalla la síntesis de dos polímeros redox nuevos empleados en el Capítulo V: PAH-OsCN y PAA-OsCN. Estos polímeros (ver estructuras en la Figura 6) presentan un centro redox $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-/2-}$, negativamente cargado (en oposición al grupo positivo $\text{Os}(\text{bpy})_2\text{pyCl}^{+/2+}$ de la PAH-Os) y esqueletos poliméricos con carga positiva (PAH-OsCN) o negativa (PAA-OsCN).

2.3.1 Estrategia de Síntesis

La estrategia sintética se muestra en la Figura 6. Se parte del complejo $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ que se hace reaccionar con hidracina, para producir $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$ donde L es H_2O o N_2H_4 ¹⁶⁴ (ligandos lábiles). Se agrega a continuación el polímero previamente modificado con grupos piridina (PAH-py o PAA-py) para dar el polímero redox.

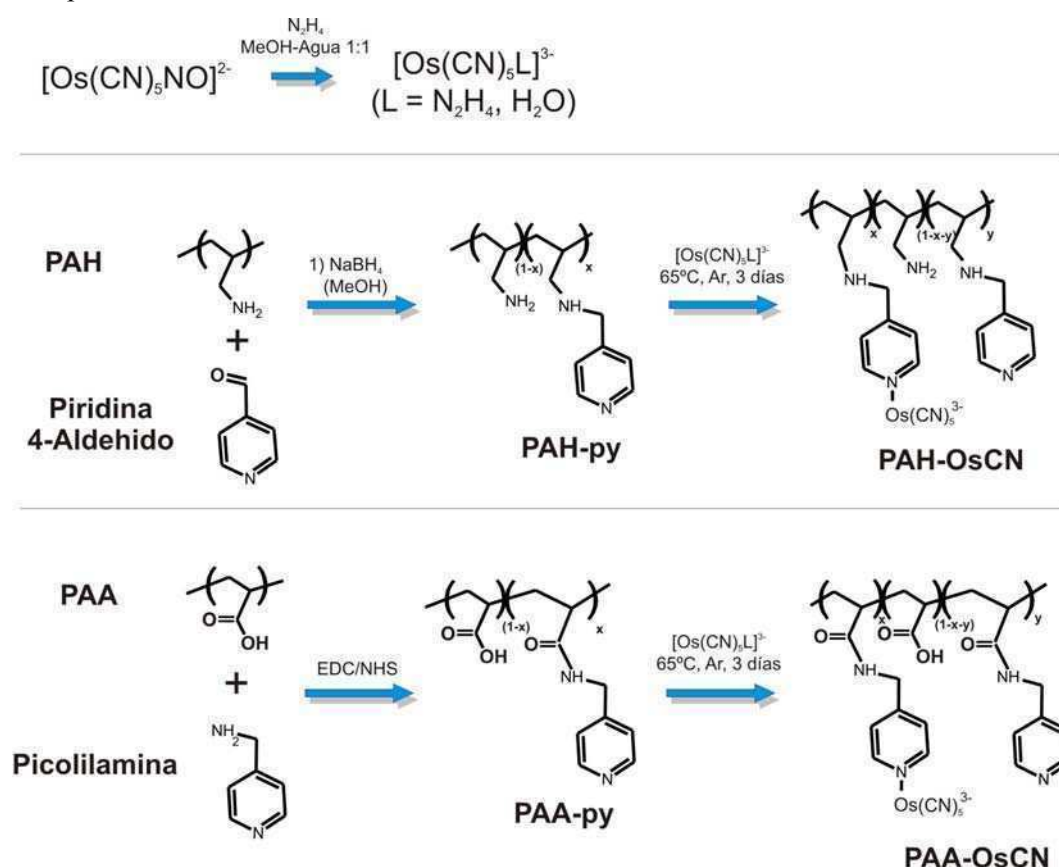


Figura 6: Estrategia de síntesis de los polímeros redox PAH-OsCN y PAA-OsCN.

Una estrategia alternativa involucra la síntesis del complejo $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py-X}]^{3-}$ (con $\text{X} = -\text{CH}_2\text{NH}_2$ o $-\text{CHO}$), su purificación y posterior acoplamiento a PAA o PAH sin derivatizar (ver por ejemplo síntesis de PAH-Os¹⁶²). Probamos esta metodología en ensayos preliminares, pero finalmente optamos por el método más simple descrito arriba. La estrategia alternativa tiene las ventajas de proporcionar un polímero con una fórmula molecular más definida (todas las piridinas se sustituyen) y permitir pasos de purificación intermedios para eliminar posibles impurezas como complejos dímeros. Sus desventajas principales son la baja eficiencia de las reacciones de acoplamiento al polímero con EDC/NHS y la poca solubilidad que demostró el complejo $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{pyCHO}]^{3-}$ en metanol anhidro, solvente empleado en la reacción de aminación reductiva. Otras desventajas adicionales del método alternativo son la necesidad de pasos de protección y desprotección para el ligando py-X.

2.3.2 Síntesis y caracterización del complejo $\text{K}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

El complejo $\text{K}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ fue preparado en el laboratorio del Dr. Luis Baraldo por el Lic. Alejandro Cadranel y Néstor Filiel según bibliografía¹⁶⁴⁻¹⁶⁶. Brevemente, se hizo reaccionar $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6]$ con un exceso de NaNO_2 (relación molar 100:1) en ácido trifluoroacético diluido (pH 4) e irradiación con lámpara UV a 254 nm por 3 días. La solución fotolizada fue evaporada a 2 ml y purificada por cromatografía de exclusión (Sephadex G-25). La fracción eluida conteniendo $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ fue tratada con H_2O_2 en ácido trifluoroacético diluido (pH 4) para oxidar el NO_2^- remanente a NO_3^- . El anión $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ se purificó por precipitación con Ag^+ . El precipitado de $\text{Ag}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]$ se lavó con agua, metanol y éter y se resuspendió en una solución conteniendo un ligero defecto de KBr. Luego de 2 hs de agitación, se centrifugó la solución para eliminar el precipitado de AgBr y se evaporó en rotavap a sequedad para obtener $\text{K}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ con un rendimiento del 48 % (determinado a partir de la masa de $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6]$ inicial).

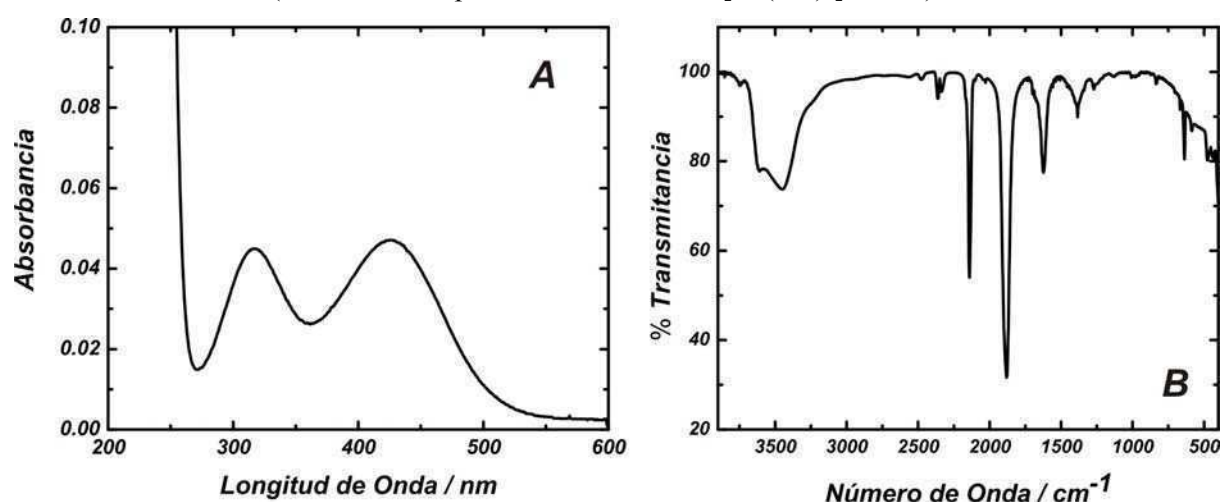


Figura 7: Espectros UV-vis (A) y FTIR (B) del complejo $\text{K}_3[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]$.

El producto obtenido se caracterizó por UV-vis y FTIR en KBr. En el espectro UV-vis (Figura 7A) se observan las bandas del complejo en 313 nm y 426 nm¹⁶⁵. El espectro FTIR (Figura 7B) muestra las bandas de $\nu(\text{CN})$ y $\nu(\text{NO})$ en 2141 cm^{-1} y 1880 cm^{-1} , respectivamente¹⁶⁵.

2.3.3 Síntesis y caracterización de PAH-Py

La PAH-Py se sintetizó a partir de PAH y 4-aldehído piridina siguiendo el procedimiento en literatura¹⁶⁷. Se disolvieron 300 mg de PAH (3.24 mmol) y 0.5 ml TEA en 15-20 ml de metanol anhidro y se agregó gota a gota una solución de 0.12 ml del aldehído (1.1 mmol) en 5 ml de metanol anhidro. Se agitó por 3 hs en baño de hielo y luego se agregaron 4 porciones de aproximadamente 0.1 g de NaBH_4 en el lapso de 1 hora. Se dejó reaccionar la mezcla por una hora adicional, se evaporó el metanol y se lavó el producto obtenido con éter sulfúrico. La PAH-py fue disuelta en agua acidificando con HCl (hasta $\text{pH} \sim 8$) y purificada por ultrafiltración empleando por lo menos 3 lavados con agua Milli-Q.

El producto resultante fue analizado por ^1H RMN y FTIR en KBr. A partir del la integral de los picos del espectro de ^1H RMN (Figura 8) en la región de los aromáticos (H_a y H_b) y la región de protones del esqueleto ($\text{H}_{e,e'}$ y $\text{H}_{f,f'}$) es posible estimar un grado de sustitución de 0.42. La comparación del espectro FTIR en KBr con el correspondiente espectro para PAH (Figura 9) muestra la presencia de una pequeña banda en 3060 cm^{-1} y bandas adicionales en la región 1600-1200 cm^{-1} (ej. banda en 1414 cm^{-1}) correspondientes a la piridina¹⁶⁸.

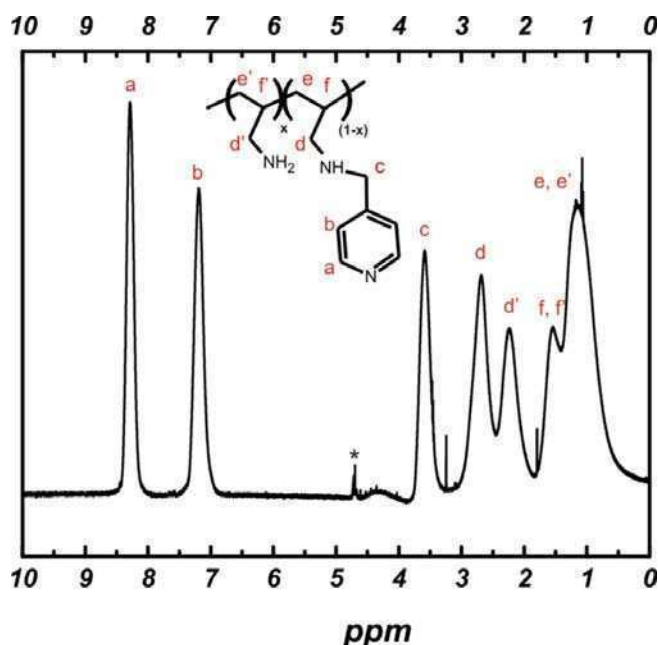


Figura 8: Espectro ^1H RMN para la PAH-py. * HDO/ H_2O (suprimido)

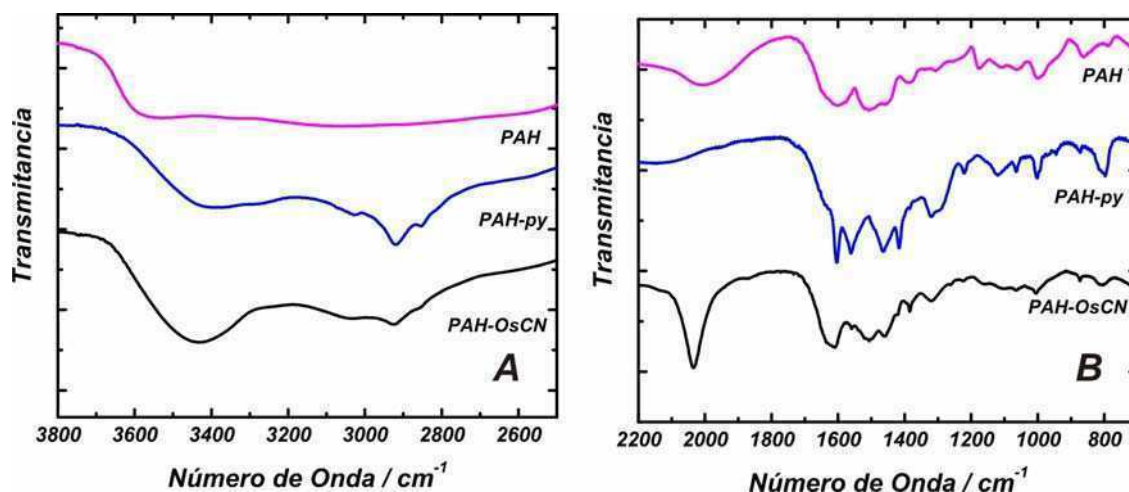


Figura 9: Espectros FTIR en pastilla de KBr para PAH, PAH-py y PAH-OsCN en las regiones 3800-2600 cm^{-1} (A) y 2200-700 cm^{-1} (B)

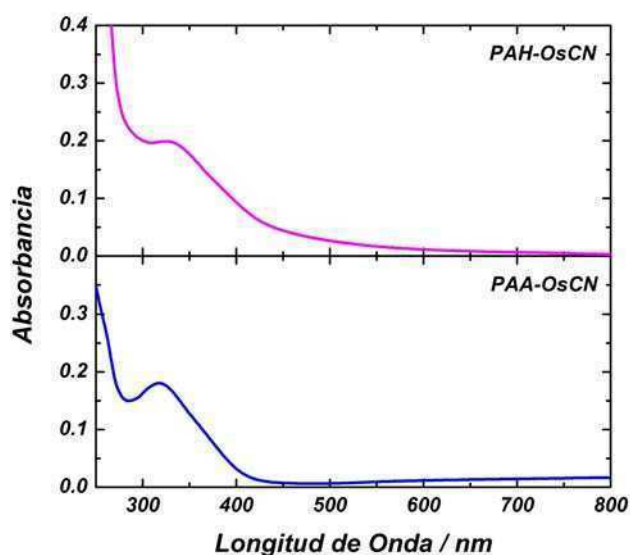


Figura 10: Espectros UV-vis para las soluciones de PAH-OsCN y PAA-OsCN (obtenidos por dilución 1:11 de las soluciones de trabajo)

2.3.4 Síntesis y caracterización de PAH-OsCN

Se colocaron 40 mg de $\text{K}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ y 20 μl de N_2H_4 en aprox. 5 ml de mezcla metanol-agua 1:1. Se dejó a temperatura ambiente por 1 día, observándose el ataque de la hidracina al NO por la desaparición de la banda UV en 420 nm. Se agregaron a continuación 40 mg de PAH-py disueltos en agua/metanol 1:1 y 50 μl de TEA (trietilamina). La reacción prosiguió por 3 días a 65°C bajo atmosfera de Ar. Se observó la formación de un precipitado, correspondiente al polímero sustituido, que se redisolvió al finalizar la reacción acidificando la solución con HNO_3 . Se purificó por diálisis contra NaCl 0.5 M + HNO_3 1 mM por 2 días y luego contra agua MilliQ por 5 días. El producto final se llevó a pH 7 con NaOH.

El producto de la síntesis fue analizado por UV-vis, FTIR en KBr, VC en películas autoensambladas y XPS en una película obtenida por secado de la solución. No fue posible realizar ^1H RMN porque el polímero liofilizado es insoluble en los solvente deuterados disponibles (CDCl_3 , d^6 -DMSO, D_2O y $\text{D}_2\text{O} + \text{CF}_3\text{COOH}$), lo que se atribuye a una fuerte interacción entre el grupo redox negativo y los aminos protonados. El espectro UV (Figura 10) muestra la banda de transferencia de carga metal-ligando (MLCT) en 324 nm (valor tabulado para $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}$ $\lambda_{\text{MLCT}} = 318 \text{ nm}^{164}$). El espectro FTIR muestra la aparición de una banda muy intensa en 2034 cm^{-1} correspondiente al estiramiento C-N del grupo CN. Las bandas de la piridina en 3060 cm^{-1} y en la región $1600\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ se observan con menos definición que en el espectro de la PAH-py, debido probablemente a un ensanchamiento ocasionado por la presencia de dos tipos de piridina distintas (piridinas unidas y sin unir al complejo de osmio). Se midió $E^0 = 0.464 \text{ V}$ vs Ag/AgCl en una película autoensamblada mediante VC a baja velocidad de barrido en KNO_3 2 M ($\Delta\phi_{\text{Donnan}} \approx 0$) (valor tabulado para $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}$ $E^0 = 0.44 \text{ vs Ag/AgCl}^{164}$). El grado de sustitución fue determinado a partir de la relación Os/N (0.078) obtenida de experimentos de XPS en las regiones N 1s y Os 4f y el grado de sustitución del polímero PAH-py (0.42), obteniéndose $x = 0.18$ e $y = 0.24$ (ver Figura 6).

2.3.5 Síntesis y caracterización de PAA-py

A 200 mg de PAA (sal sódica, 2.1 mmol) disueltos en 10 ml de NMP se agregó 500 mg de DCC ($\text{N,N}'$ -diciclohexilcarbodiimida) y 300 mg de NHS (N-hidroxisuccinimida) en 5 ml de NMP anhidra. Luego de 1 hora de reacción a 60°C se filtró la urea formada y se agregó a la solución 360 μl de picolilamina (3.3 mmol). Se prosiguió con la reacción toda la noche a 60°C . Se diluyó el producto con agua y se dializó contra agua MilliQ por una semana.

El producto final fue analizado por ^1H RMN (Figura 11) y FTIR en KBr (Figura 12). La comparación de los espectros FTIR de PAA y PAA-py muestra la aparición de las bandas de la piridina en 3060 cm^{-1} ($\nu(\text{C-H})$ aromático) y 1420 cm^{-1} . Se observa además la presencia de una banda en 1653 cm^{-1} correspondiente a la unión amida¹⁶⁹, con la consiguiente disminución en la intensidad de la banda del carboxilato en 1560 cm^{-1} .

2.3.6 Síntesis y caracterización de PAA-OsCN

Se colocaron 40 mg de $\text{K}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ y 20 μl de N_2H_4 en aprox. en 5 ml de mezcla metanol-agua 1:1. Se dejó a temperatura ambiente por 1 día observándose la desaparición de la banda en 420 nm. Se agregó a la solución 70 mg de PAA-py disueltos en agua y se llevó a pH 6 por agregado de ácido acético. La reacción se prosiguió por 3 días a 65°C bajo atmosfera de Ar. Se purificó por diálisis contra NaCl 0.5 M por 2 días y luego contra agua MilliQ por 5 días.

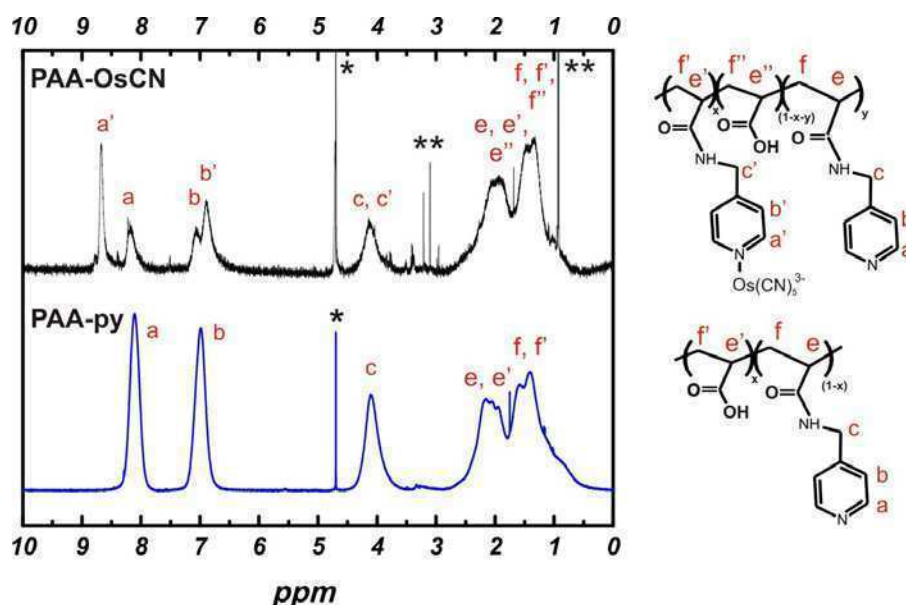


Figura 11: Espectros ^1H RMN para la PAA-py y PAA-OsCN * HDO/H₂O (suprimido), ** impureza no identificada.

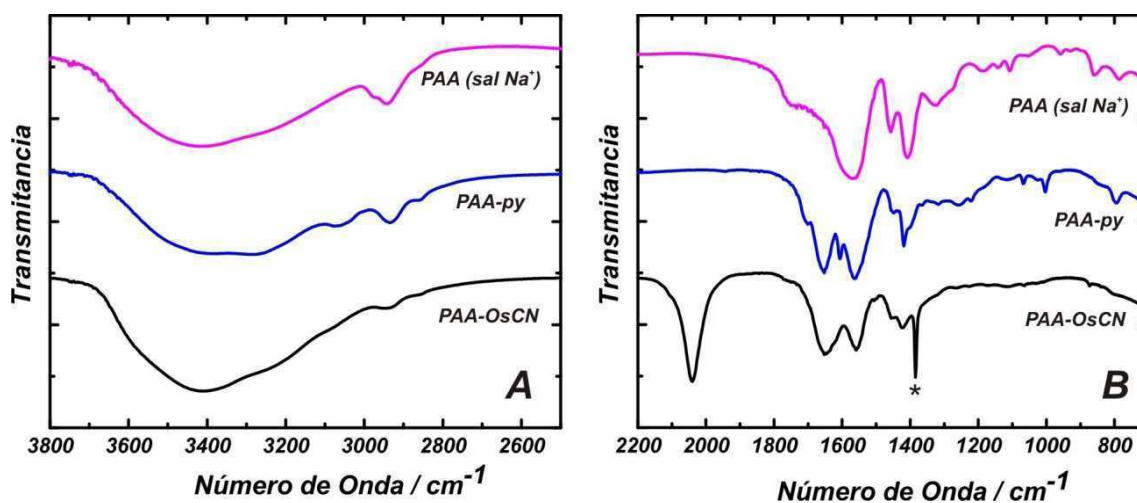


Figura 12: Espectros FTIR en pastilla de KBr para PAA, PAA-py y PAA-OsCN en las regiones $3800\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ (A) y $2200\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ (B). * pico de NO_3^- debido al uso de HNO_3 para llevar la solución a pH (1380 cm^{-1})

El producto resultante fue analizado por UV-vis, FTIR en KBr y ^1H RMN en D_2O . El espectro RMN (Figura 11) muestra el desdoblamiento de los picos del H_a y H_b del residuo piridínico debido a la coordinación del grupo $\text{Os}(\text{CN})_5^{3-}$. Se observa que el H_a se corre hacia mayores ppm mientras que el H_b se corre hacia menores ppm. La misma tendencia se observa para el compuesto análogo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}$ ^{170, 171}. A partir de la integral del área de pico del espectro de RMN en la región de los

protones aromáticos y en la región de los protones del esqueleto ($H_{e,e'}$ y $H_{f,f'}$) podemos estimar $x = 0.16$ e $y = 0.12$ (ver Figura 6). La comparación del espectro FTIR en KBr con el espectro de la PAH-py (Figura 12) muestra la aparición de la banda $\nu(\text{CN})$ en 2040 cm^{-1} . El espectro UV-vis (Figura 7) muestra la banda MLCT en 318 nm ($\lambda_{\text{MLCT}} = 318 \text{ nm}$ para $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}$ ¹⁶⁴). El incremento en la absorbancia en la región del rojo/infrarrojo cercano y la presencia de un prepico en la VC para películas autoensambladas (ver Capítulo V) sugiere la presencia de una pequeña cantidad de compuestos dímeros. El potencial redox de la cupla medido en una película autoensamblada en KNO_3 2 M ($\Delta\phi_{\text{Donnan}} \approx 0$) y baja velocidad de barrido es $E^0 = 0.483 \text{ V}$ vs Ag/AgCl ($E^0 = 0.44$ para vs Ag/AgCl $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}$ ¹⁶⁴)

Capítulo III

Efectos del Equilibrio Ácido-Base sobre la Estructura, Composición y Potencial Interfacial de las Películas Multicapa

3.1 Introducción

Cada uno de los pasos de adsorción en el método capa por capa es un proceso autoregulado: la adsorción ocurre sólo hasta que se ha invertido la carga superficial, preparando al sistema para el ensamblado del próximo poli-ion. Es posible actuar indirectamente sobre este mecanismo mediante las variables del proceso, para afectar así la estructura y composición de la multicapa. La fuerza iónica y el pH han sido probablemente las variables más estudiadas, porque permiten apantallar o reducir la carga iónica de los polielectrolitos. Para polielectrolitos débiles, se han demostrado efectos del pH de adsorción sobre el espesor de la película^{102, 172}, rugosidad superficial¹⁰², propiedades dieléctricas¹⁷³, propiedades de mojado^{38, 102, 172}, etc. La permeabilidad iónica a sondas redox ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ y $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$) puede ser controlada en sistemas PAH/PAA mediante la elección del pH de autoensamblado¹⁷⁴.

Los autoensamblados capa por capa también son sensibles a cambios en su entorno. Multicapas conteniendo polielectrolitos débiles responden al pH de la solución, dando lugar a procesos de hinchamiento^{175, 176}, desarrollo de microporos¹⁷⁶ y cambios en la permeabilidad^{102, 177-179}. También se han construido sistemas donde la permeación selectiva a cationes puede ser controlada por el pH de la solución¹⁸⁰.

La presencia de grupos amino (bases débiles) en el polímero PAH-Os lo hace un candidato ideal para estudiar el efecto del pH de las soluciones de ensamblado y medición sobre estructura, composición y comportamiento electroquímico. Estudiaremos aquí la influencia del pH de las soluciones medición y autoensamblado sobre estructura y composición interna de las multicapas mediante distintas técnicas experimentales (FTIR, XPS y elipsometría). Obtendremos información cuantitativa sobre la presencia de cargas electrostáticas inmovilizadas (fijas) y el intercambio iónico en las películas mediante mediciones del potencial de Donnan. Este tipo de mediciones, han sido realizadas con anterioridad para sistemas autoensamblados conteniendo PAH-Os en la ref. 181. Ese trabajo será extendido aquí para entender sistemáticamente el rol del equilibrio ácido-base sobre el potencial en la interfase. En todos los experimentos de este Capítulo emplearemos soluciones de PAH-Os, PVS y PAA llevadas a distintos pHs: 8.3, 7.3, 5.5 y 3.5, sin el agregado adicional de electrolitos.

3.2 Espesor

Se midió el espesor de películas de PAH-Os/PVS preparadas desde soluciones de distinto pH mediante elipsometría. La Figura 1 muestra los ángulos elipsométricos, ψ vs. Δ para películas con diferente número de capas y el mejor ajuste obtenido mediante un modelo que asume una capa de espesor variable y coeficientes ópticos (n y k) independientes de este. A diferencia del

procedimiento usado habitualmente en literatura donde se realizan mediciones para una película con un número de capas fijas y se emplean valores de n y k aproximados o tomados de bibliografía (ver por ejemplo ref. 182), este método nos permite estimar conjuntamente n , k y el espesor para cada etapa del proceso de autoensamblado. El valor del índice de refracción obtenido en estos experimentos para las películas de PAH-Os/PVS (1.56-1.58) es mayor que el observado para PAH-Os/GOx (1.45)¹⁰⁹, lo que podría atribuirse a un mayor contenido de agua en estas últimas ($n_{H_2O} = 1.33$). La Figura 2 muestra el espesor elipsométrico determinado a partir del ajuste de la Figura 1 en función del número de pasos de absorción. Para cada curva el crecimiento inicial es lento y luego el régimen de crecimiento se torna lineal. Este efecto se ha observado previamente en sistemas autoensamblados capa por capa¹⁸³ y ha sido atribuido a la influencia del sustrato que decae al incrementarse el espesor de las películas. La Figura 2 muestra claramente que el espesor por bicapa de las películas aumenta dramáticamente al aumentar el pH de adsorción. Esta observación se explica considerando que a pH altos, la densidad de carga de las cadenas de polímero por unidad de longitud es pequeña y el polímero adopta una conformación ovillada para maximizar su entropía conformacional. Esto da origen a películas gruesas y rugosas¹⁰². En soluciones de bajo pH, las cadenas de PAH-Os se encuentran más cargadas y la repulsión electrostática entre segmentos produce conformaciones estiradas, las que dan origen a películas delgadas. La dependencia del espesor con el pH de autoensamblado fue previamente reportada por Rubner para varias díadas de polielectrolitos no-redox^{38, 102}. Una comparación con los resultados reportados en bibliografía por Choi y Rubner para el sistema PAH/PVS³⁸, muestra que los espesores para este sistema son aproximadamente dos veces menores que para PAH-Os/PVS. Esta diferencia puede deberse a la presencia del voluminoso complejo de osmio en este último sistema.

Otra metodología para estimar el espesor de las películas es estudiar la intensidad de la señal de los fotoelectrones emitidos desde el sustrato de oro, la cuál es atenuada por la presencia de la multicapa. Mediante XPS seguimos entonces la intensidad del pico Au 4f, que depende del espesor del recubrimiento según¹⁸⁴:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{d}{L_{4f \text{ Au}} \cos(\theta)}}$$

3.1

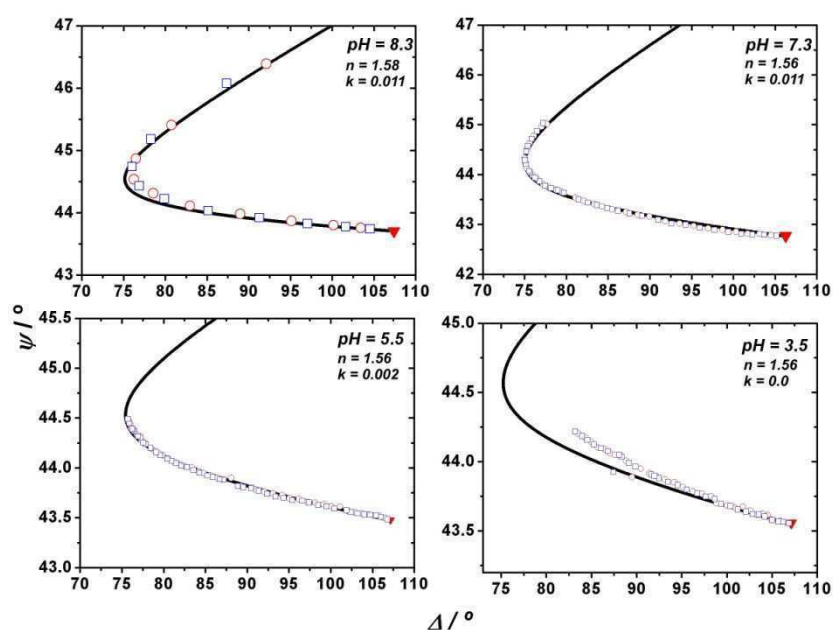


Figura 1: Gráfico de los ángulos elipsométricos ψ vs. Δ para sucesivas etapas de autoensamblado desde soluciones de PAH-Os y PVS de distinto pH. El mejor ajuste a un modelo de una capa de espesor variable (con los parámetros ópticos presentados) se muestra con una línea continua. Las mediciones para el sustrato, multicapas terminadas en PAH-Os y multicapas terminadas e PVS se muestran como un triángulo rojo, cuadrados azules y círculos rojos, respectivamente.

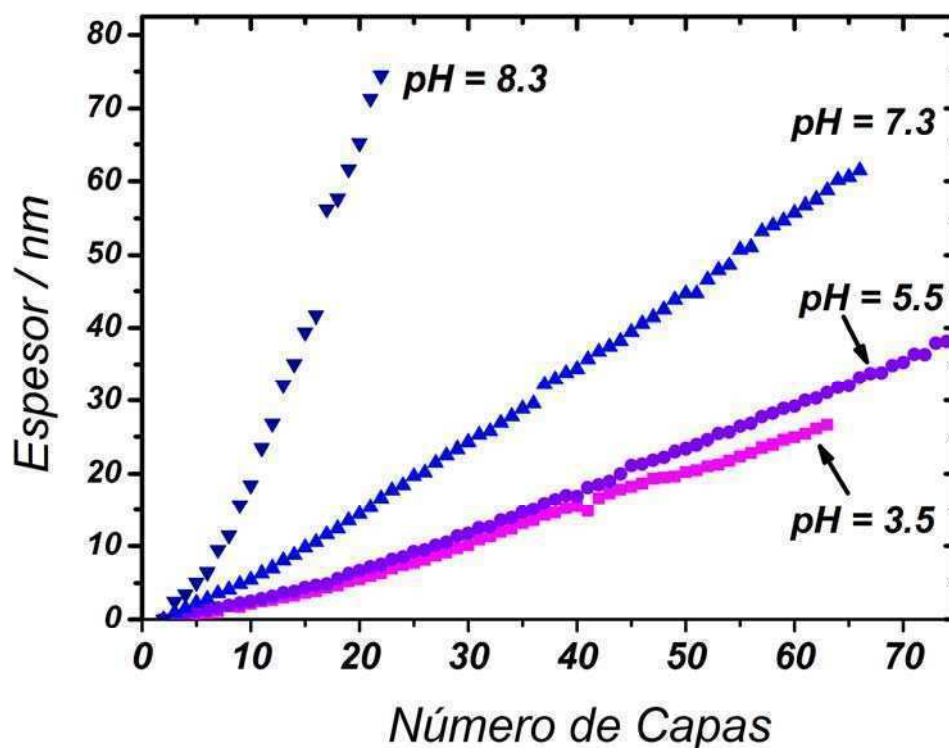


Figura 2: Espesor elipsométrico para películas $(\text{PAH-Os})_m(\text{PVS})_n$, preparadas desde soluciones del pH indicado.

donde I es el área del pico para una multicapa de espesor d , I_0 es el área para un electrodo sin recubrimiento, θ es el ángulo entre el detector de los fotoelectrones y la dirección normal a la superficie ($\theta = 0^\circ$ para la configuración del equipo empleado) y $L_{4f Au}$ es la longitud de atenuación efectiva. Este último parámetro da idea del camino máximo que pueden recorrer los electrones fotoemitidos en el interior de la película y es desconocido *a priori*. Lo estimamos empleando la información elipsométrica a pH 7.3, resultando $L_{4f Au} = 3.0$ nm. A modo de comparación, $L_{4f Au} = 3.9$ nm para el pico Au 4f para una capa de oligómeros tiolados de DNA¹⁸⁴ y $L_{4f Au} = 3.1-3.4$ nm para monocapas de tioles alifáticos¹⁸⁵. Existe una buena concordancia en general entre los espesores obtenidos por XPS y elipsometría, ver Tabla 1, aunque esta comparación es aproximada ya que las mediciones de XPS fueron realizadas sin secar entre pasos de absorción mientras que las muestras de elipsometría fueron secadas luego de cada paso para realizar la medición.

<i>pH de Ensamblado</i>	<i>Capa Terminal</i>	<i>Espesor Elipsométrico / nm</i>	<i>Espesor determinado mediante XPS a partir del pico Au 4f / nm</i>
8.3	PAH-Os	23.5	12.5
7.3	PAH-Os	6.3	6.3
5.5	PAH-Os	2.9	3.6
3.5	PAH-Os	2.5	2.6
8.3	PVS	26.8	15.8
7.3	PVS	7.0	7.1
5.5	PVS	3.2	3.4
3.5	PVS	2.5	2.5

Tabla 1: Comparación entre los espesores elipsométrico y determinados mediante XPS para películas (PAH-Os/PVS)₄PAH-Os y películas (PAH-Os/PVS)₅.

3.3 Composición Interna

Las poblaciones relativas de grupos NH_2 , NH_3^+ , SO_3^- , complejos de Os y agua en las películas de PAH-Os/PVS se examinaron con FTIR-RAS y XPS para autoensamblados depositados desde soluciones de distintos pHs. La Figura 3 muestra espectros FTIR-RAS en la región $4000-2500 \text{ cm}^{-1}$ para películas conteniendo 14.5 bicapas. La principal diferencia entre los espectros de los recubrimientos preparados en condiciones básicas (pH 8.3 y 7.3) y aquellos depositados de soluciones ácidas (pH 5.5 y 3.3) es la presencia en los primeros de una señal ancha y asimétrica en la zona $3600-3300 \text{ cm}^{-1}$. Esta banda es la combinación de las bandas de

estiramiento simétrico y antisimétrico del grupo N-H de los aminos libres (esperadas a $\sim 3290\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 3350\text{ cm}^{-1}$ respectivamente¹⁷⁴) y la banda de agua asociada en 3450 cm^{-1} ¹⁶⁸.

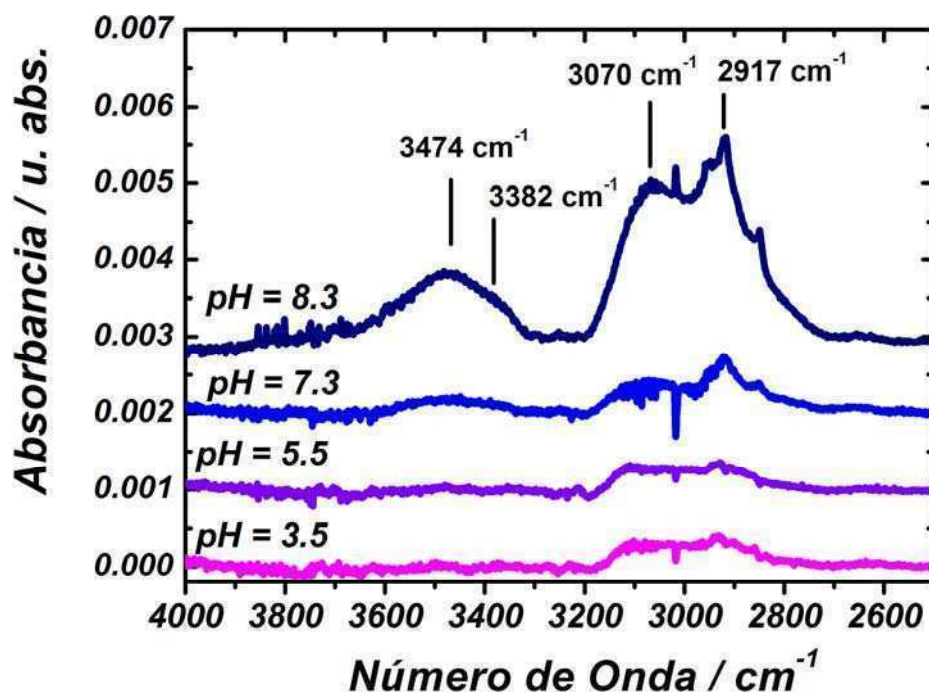


Figura 3: Espectros FTIR-RAS para películas (PAH-Os/PVS)₁₄PAH-Os en aire preparadas desde soluciones de distinto pH. Se empleó un ángulo de incidencia de 80° y la señal de Au tiolado como blanco.

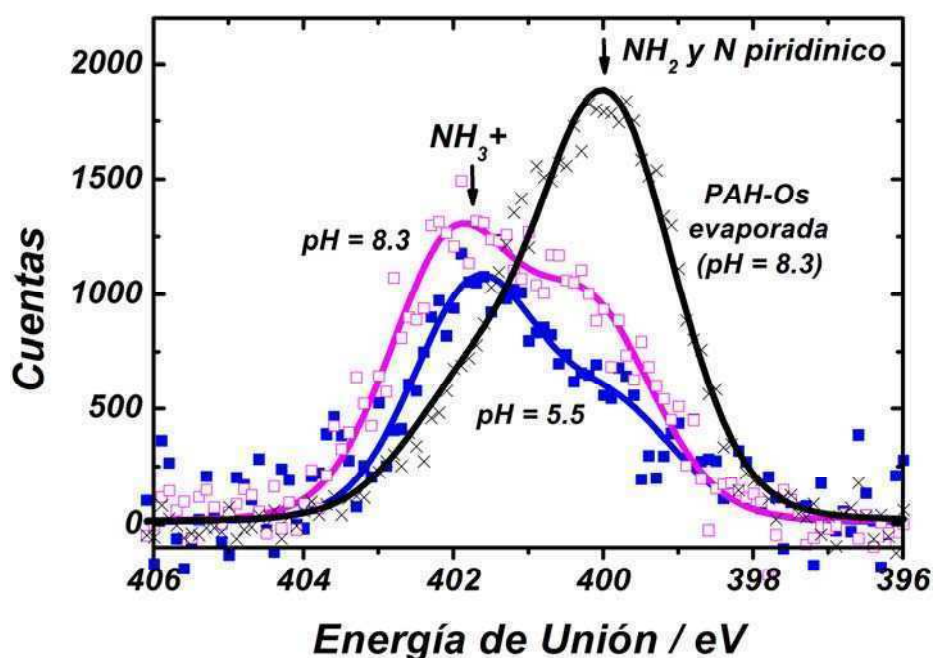


Figura 4. Espectros XPS en la región del N 1s para una película gruesa de PAH-Os sobre Au (cruces negras) preparada por evaporación de la solución y para películas autoensambladas (PAH-Os/PVS)₄PAH-Os preparadas con soluciones de PAH-Os y PVS de pH 8.3 (símbolos vacíos magenta) y pH 5.5 (símbolos llenos azules). La escala relativa de los espectros ha sido modificada para facilitar la visualización.

Los espectros muestran también características propias a todas las películas: i) la banda a 3070 cm^{-1} producida por la superposición de las bandas de estiramiento asimétrico del NH_3^+ ^{38, 168, 174} y los C-H aromáticos de los ligandos piridina y bipyridina y ii) las bandas originadas en los modos de estiramiento de los grupos metileno y metilo en la región $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ (con un máximo en 2917 cm^{-1}). Se observa que la absorbancia de estas bandas comunes aumenta con el pH de adsorción, de acuerdo a la tendencia reportada para el espesor.

La cuantificación del grado de ionización de los grupos amino en la película a partir de los espectros de FTIR es dificultosa debido a la presencia de varias bandas superpuestas^{38, 186}, por lo que optamos por realizar esta determinación mediante XPS. La Figura 4 muestra la región N 1s para una película gruesa de PAH-Os obtenida por evaporación de la solución y para multicapas depositadas desde soluciones de pH 8.3 y pH 5.5. Las tres curvas pueden ajustarse mediante dos componentes bien definidos, centrados en $(400.0 \pm 0.2)\text{ eV}$ y $(401.8 \pm 0.1)\text{ eV}$. El primer componente corresponde a los N de los grupos NH_2 ¹⁸⁷ de la PAH-Os, mientras que el segundo se origina en los N del NH_3^+ ¹⁸⁷ (corridos a mayores energías de unión que el N del NH_2 por la presencia de una carga positiva) y a los N aromáticos de los ligandos piridínicos y bipyridínicos del complejo de Os¹⁸⁸.

Para determinar el grado de ionización, primero se debe restar la contribución de los N piridínicos y bipyridínicos al pico de menor energía de unión. Esto se realizó multiplicando el área total en la región del N 1s por la relación de N piridínico a N total (0.28) que fue determinada por XPS al caracterizar el polímero (ver Capítulo II). Como blanco se comprobó que películas gruesas de PVS (obtenidas por evaporación de la solución) no presentaron señales en la región del N 1s. Los grados de protonación para los grupos aminos de la PAH-Os y las relaciones molares entre los componentes de la película, se presentan en la Tabla 2.

Es importante notar que XPS posee un poder de penetración de pocos nanómetros y por lo tanto muestrea preferencialmente la superficie de la muestra. Sin embargo, el hecho de que el pico Au 4f esté presente en todas las muestras, es indicativo que la señal proviene de toda la multicapa y por lo tanto los resultados de las mediciones de la Tabla 2 reflejan aproximadamente la composición interna de la película.

Veamos la tendencia seguida por la fracción de monómeros de PAH-Os a monómeros totales determinada por XPS en la Tabla 2. Observamos que las multicapas preparadas a pH básico tienen una mayor proporción de la última capa adsorbida, mientras que en las preparadas a pH ácido ambos polímeros se encuentran en una proporción cercana al 50% independientemente de la última capa. Una posible explicación de esta diferencia es que en el ensamblado a pH básico (de estructura más abierta^{101, 102}), el último polielectrolito adsorbido puede difundir al interior de la película y por lo tanto las oscilaciones en composición son mayores que las observadas en

películas preparadas a pH ácido (estructura compacta). La otra explicación posible se basa en la selectividad superficial de la técnica de XPS. Para los autoensamblados preparados a pH básico (capas gruesas), la superficie de la multicapa tendrá un peso mayor que el interior en la señal de XPS. Por otro lado, en las multicapas preparados a pH ácido (capas delgadas) la información será representativa de toda la película.

	<i>pH de Ensamblado</i>	<i>Fracción de Aminos Libres *</i>	<i>Relación de grupos positivos a negativos **</i>	<i>Fracción de PAH-Os *** PAH-Os/(PAH-Os + PVS)</i>
<i>(PAH-Os/PVS)₄ (Terminados en PAH-Os)</i>	8.3	0.19	0.96	0.52
	7.3	0.19	0.94	0.51
	5.5	0.03	1.01	0.49
	3.5	0.05	0.95	0.48
<i>(PAH-Os/PVS)₄ (Terminados en PVS)</i>	8.3	0.08	0.87	0.47
	7.3	0.08	0.91	0.48
	5.5	0.06	0.97	0.49
	3.5	0.07	0.93	0.48
<i>PAH-Os (capa gruesa obtenida por evaporación)</i>	8.3	0.72	-	1

Tabla 2: Fracción de protonación de los grupos amino de la PAH-Os, relaciones entre grupos cargados positivamente ($\text{Os}(\text{bpy})_2\text{PyCl}^+$ y NH_3^+) y negativamente (sulfonatos) y fracción de PAH-Os en la multicapa determinados mediante XPS. * $[\text{NH}_2]/([\text{NH}_2] + [\text{NH}_3^+])$, ** $([\text{Os}(\text{bpy})_2\text{pyCl}^+] + [\text{NH}_3^+])/[\text{SO}_3^-]$, * $([\text{NH}_2] + [\text{NH}_3^+])/([\text{NH}_2] + [\text{NH}_3^+] + [\text{SO}_3^-])$ (notar en la estructura de la PAH-Os que los monómeros que poseen complejos de osmio también tienen grupos aminos).**

La Tabla 2 muestra que las multicapas terminadas en PAH-Os obtenidas a pH 8.3 y 7.3 tienen una fracción de aminos libres (~ 20%) que es mucho mayor que la observada para películas depositadas a pHs ácidos (3-5%), en buen acuerdo con las mediciones de FTIR-RAS. La tendencia observada para las multicapas terminadas en PAH-Os se desdibuja para las multicapas terminadas en PVS que presentan altos porcentajes de protonación. Por otro lado, la película de PAH-Os obtenida por evaporación presenta un 73% de aminos libres. El concepto de regulación de carga (ver Capítulo IV) explica estas observaciones: la presencia del polianión PVS en las películas autoensambladas crea un entorno negativo que induce la protonación de los grupos aminos. Diversos trabajos en literatura muestran que el grado de ionización de polielectrolitos débiles en el interior de una película multicapa es mayor que el observado en solución^{38, 182, 184, 189-191}. Observamos que las multicapas terminadas en PVS presentan un bajo contenido de aminos libre (incluso aquellas preparadas a pH básico) debido probablemente a la mayor proporción del polianión.

La presencia de iones móviles dentro de las películas autoensambladas es todavía un tema de discusión en bibliografía. Un estudio de XPS similar al presentado arriba para poli(butanilviologeno)/PSS mostró una estequiometría 1:1 para los poli-iones y la ausencia de iones móviles en la película²². Schelenoff ha descrito esta situación como compensación intrínseca de cargas, en oposición con la compensación extrínseca que requiere la participación de iones móviles⁸¹. En el caso de sistemas conteniendo PAH, la compensación intrínseca de cargas ha sido propuesta en base a determinaciones del contenido de ClO_4^- medido por ATR-FTIR¹⁹², mientras que la presencia de iones móviles se ha observado por reflectividad de rayos X y de neutrones⁷⁶ y mediante mediciones de fluorescencia⁶⁵. Para multicapas de PAH/PSS preparadas desde soluciones con distintos contenidos de sal, se observó que los iones móviles están ausentes sólo cuando las soluciones de ensamblado no tienen agregado de electrolitos¹⁸⁷. La Tabla 2 muestra que las relaciones entre los grupos positivos y negativos unidos a los polímeros (cargas inmovilizadas o fijas) es cercana a la unidad en todos los casos (aunque un poco menor para las películas con mayor contenido del polianión, PVS) y por lo tanto la presencia de iones móviles no sería requerida para lograr la electroneutralidad. Es importante recalcar que en las soluciones de autoensamblado empleadas en esta Tesis se prepararon sin agregado de sales y por lo tanto sólo contienen los contraiones de la PAH-Os y el PVS, es decir iones Cl^- y Na^+ respectivamente. Se buscó por lo tanto cuantificar la presencia de estos iones por XPS. No se observaron picos para ninguna de las muestras en la región del Na 1s, mientras que en el caso del Cl 2p se observó siempre un pequeño pico cuya área es consistente con la esperada para el ligando cloruro del complejo de osmio. En conclusión, las películas preparadas en ausencia de sal agregada parecen presentar compensación intrínseca. Es importante notar que una pequeña fracción de contraiones es esperable para compensar la carga del último polielectrolito adsorbido (zona III de Decher), aunque en nuestro caso es posible que estos se hallen en cantidades menores a las detectables por XPS o que hayan sido intercambiados por protones u oxhidrilos durante el proceso de lavado posterior a la adsorción del último polielectrolito y previo al secado de la muestra¹⁹³.

3.4 Determinación del Potencial Donnan

Un método para obtener información sobre la presencia de grupos electrostáticamente cargados dentro de una película en contacto con un electrolito es la determinación del potencial de interfase o de Donnan. Dado que la cupla Os(III)/Os(II) se halla inmovilizada dentro de la película autoensamblada y que el potencial del electrodo se fija con respecto a un electrodo de referencia que se encuentra en la solución, diferencias de potencial interfacial entre la película y la solución dan origen a un corrimiento en el potencial aparente de la cupla:

$$E_{ap}^0 = E^0 + \Delta\phi_D \quad 3.2$$

donde E^0 es el potencial de la cupla Os(II)/Os(III) en ausencia del termino de trabajo electrostático y $\Delta\phi_D$ es el potencial de Donnan, dado por la ecuación:

$$\Delta\phi_D = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_F + (C_F^2 + 4C_s^2)^{1/2}}{2C_s} \right) \quad 3.3$$

En la ecuación anterior, C_S es la concentración del electrolito 1:1 en contacto con la película y C_F es la concentración de cargas fijas. A diferencia de otras versiones de la ecuación de Donnan empleadas en bibliografía^{94, 194}, la ecuación 3.3 carece del parámetro ω que indica el signo de las cargas fijas en la película, pero considera el signo de C_F en lugar de emplear su valor absoluto. Es decir que C_F es positivo/negativo para películas presentando un exceso de cargas inmovilizadas positivas/negativas. Puede demostrarse que ambas formas de escribir el potencial de Donnan son completamente equivalentes. La deducción de la ecuación 3.3 se presenta en el Apéndice I.

Podemos ahora combinar las ecuaciones 3.2 y 3.3:

$$E_{ap}^0 = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_F + (C_F^2 + 4C_s^2)^{1/2}}{2C_s} \right) \quad 3.4$$

Esta ecuación vincula la dependencia del potencial redox aparente o formal con la fuerza iónica y por lo tanto permite extraer información relacionada con la composición interna de las películas (C_F) a partir de experimentos electroquímicos en función de la concentración de sal. Este estudio permite además decidir si el corrimiento del potencial formal de una cupla adsorbida respecto de su análogo en solución se debe únicamente a la presencia de un potencial Donnan o si existen otras contribuciones. La Figura 5 muestra el potencial de Donnan calculado para distintos valores de C_F en el intervalo -0.10 M a 0.10 M. Nótese que el signo del potencial Donnan está determinado por el signo de C_F . Cuando $C_S \ll |C_F|$, la membrana es permselectiva. En estas condiciones, el potencial Donnan presenta una dependencia lineal con el logaritmo decimal de la concentración de sal con una pendiente de ± 59.1 mV. Por otro lado, en el límite $C_S \gg |C_F|$ el potencial de Donnan se hace nulo (rompimiento Donnan).

Para determinar el potencial de Donnan a partir E_{ap}^0 , medimos este último mediante Voltametría Cíclica (VC). Recordemos que en esta técnica el potencial del electrodo se barre linealmente hasta un potencial dado y luego la dirección del barrido se revierte. La presencia de una cupla redox da origen a picos en las curvas corriente-potencial (voltagramas). El potencial aparente de la cupla puede obtenerse como el promedio de la posición de los picos de oxidación y de reducción medidos por VC. En estas mediciones despreciamos el potencial de junta de la celda en base a cálculos realizados con la ecuación de Henderson¹⁴⁶.

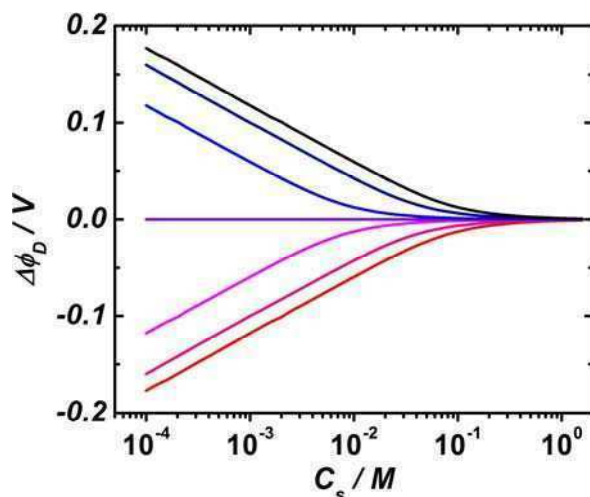


Figura 5. Potencial de Donnan calculado mediante la ecuación 3.3 en función de C_s para diferentes concentraciones de cargas fijas (de arriba a abajo): 0.10, 0.05, 0.01, 0, -0.01, -0.05, -0.10 M.

3.4.1 Aproximaciones

En el momento de deducir la ecuación 3.3 se realizan ciertas aproximaciones. Antes de proceder con la presentación y análisis de los resultados experimentales, la validez de algunas de ellas debe discutirse para el caso particular de películas autoensambladas capa por capa. Para comenzar, hemos supuesto la existencia de dos fases bien definidas, es decir la solución y la membrana polimérica. Esto implica una discontinuidad en el potencial eléctrico de la interfase tal como se discute en la Introducción. Ohshima y Ohki³⁰ mostraron que esta aproximación, y por lo tanto el concepto de potencial Donnan, sólo son válidos para películas más gruesas que la longitud de Debye de la solución ($\kappa^{-1} \gg d$, donde d es el espesor de la película). En el caso que $\kappa^{-1} \ll d$ el potencial de Donnan se transforma en un potencial superficial (potencial de Gouy-Chapman). Para un caso intermedio, $\kappa^{-1} \sim d$, el perfil de potencial en la interfase no tiene una solución analítica y se debe recurrir a soluciones numéricas aproximadas. El espesor de las películas estudiadas en este trabajo es $d \geq 6$ nm, mientras que κ^{-1} varía desde 3 nm ($C_s = 0.01$ M) hasta 0.2 nm ($C_s = 2.0$ M) y por lo tanto podemos considerar válida la condición $\kappa^{-1} < d$. El caso $\kappa^{-1} \sim d$ se discute en el Capítulo IV al analizar electrodos recubiertos por una única capa de PAH-Os.

En la deducción del Apéndice I, hemos asumido que los coeficientes de actividad de los iones son similares en el interior de la película y en la solución. En este caso emplearemos esta aproximación aunque pueda resultar un poco cruda porque no es posible estimar el coeficiente de actividad dentro de las películas y porque el potencial de Donnan depende solo débilmente con el cociente de los coeficientes de actividad.

La presencia de una fase polimérica homogénea ignora también las variaciones de composición en función de la distancia al sustrato, inherentes al modelo de tres zonas propuesto por Decher¹⁹⁵. Este hecho, no contemplado en el modelo de Donnan, es minimizado por la interpenetración de los polielectrolitos en la película^{195, 196}. Experimentos discutidos en el Capítulo V indican que la interpenetración en el sistema PAH-Os/PVS es igual o mayor al espesor de las películas aquí empleadas (5 bicapas).

La ecuación 3.4 supone además la presencia de grupos positivos o negativos en la película. Sin embargo, los autoensamblados capa por capa son películas anfólicas porque contienen tanto grupos positivos como negativos. Podemos considerar entonces que C_F es la diferencia entre la concentración de grupos cargados positiva y negativamente

$$C_F = [NH_3^+]_{PAH-Os} + [Os(bpy)_2 PyCl^+]_{PAH-Os} + 2[Os(bpy)_2 PyCl^{+2}]_{PAH-Os} - [SO_3^-]_{PVS} \quad 3.5$$

Otra aproximación es considerar a C_F independiente de la fuerza iónica y el potencial de electrodo. Esto no es estrictamente cierto porque las poblaciones relativas de $[Os(bpy)_2 PyCl^+]_{PAH-Os}$ y $[Os(bpy)_2 PyCl^{+2}]_{PAH-Os}$ varían con el estado de oxidación en la película y porque la fracción de grupos amino protonados se halla acoplada al potencial de electrodo y a la fuerza iónica. En el primero de los casos, recordemos que el valor de C_F se obtiene de la posición del pico voltamétrico y por lo tanto podemos considerar (en una primera aproximación¹⁹⁷) una fracción de oxidación de 0.5, es decir $[Os(bpy)_2 PyCl^+]_{PAH-Os} = [Os(bpy)_2 PyCl^{+2}]_{PAH-Os}$. Resta analizar el efecto de la fuerza iónica sobre el estado de protonación de los grupos amino. Schlenoff ha demostrado que el grado de protonación de un grupo ácido débil en el interior de una multicapa depende de la fuerza iónica externa¹⁹⁰. Si consideramos que la variación de C_F con los cambios en la concentración de sal no es el efecto dominante en la dependencia del potencial Donnan con esta variable (lo que se justifica por el buen ajuste de los resultados experimentales con el modelo propuesto), entonces el valor de C_F obtenido del ajuste es un valor promediado entre los límites de fuerza iónica estudiados.

3.4.2 Efecto del pH de ensamblado en la respuesta electroquímica

La Figura 6 muestra voltametrías cíclicas medidas a pH 7.3 en soluciones buffer de distinta fuerza iónica para una película (PAH-Os/PVS)₄PAH-Os ensamblada a pH 8.3. Se observa un corrimiento de la posición de pico al aumentar la fuerza iónica hacia potenciales más negativos, lo que indica $C_F > 0$ M.

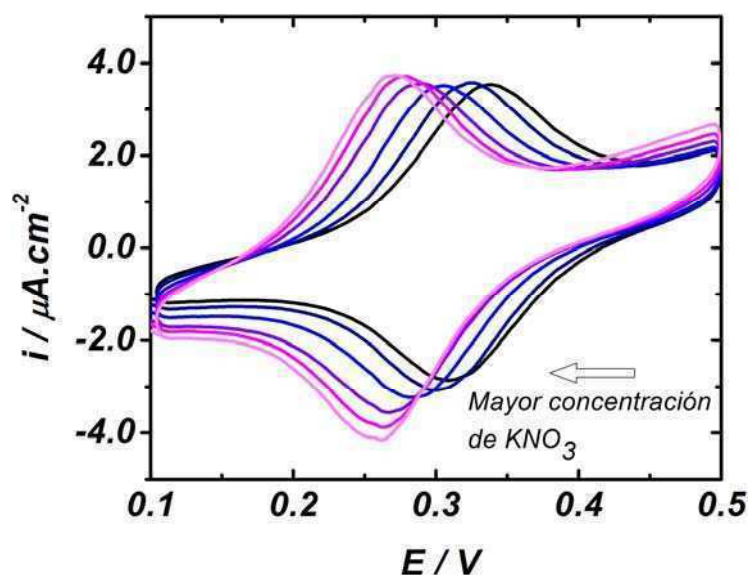


Figura 6: Voltametrías Cíclicas para un recubrimiento (PAH-Os/PVS)₄PAH-Os preparados desde soluciones de PVS y PAH-Os a pH 8.3 y medidas en buffer pH 7.3 y distintas concentraciones de KNO₃: 8, 40, 137, 481, 932 and 1500 mM. Velocidad de Barrido 0.025 V s⁻¹.

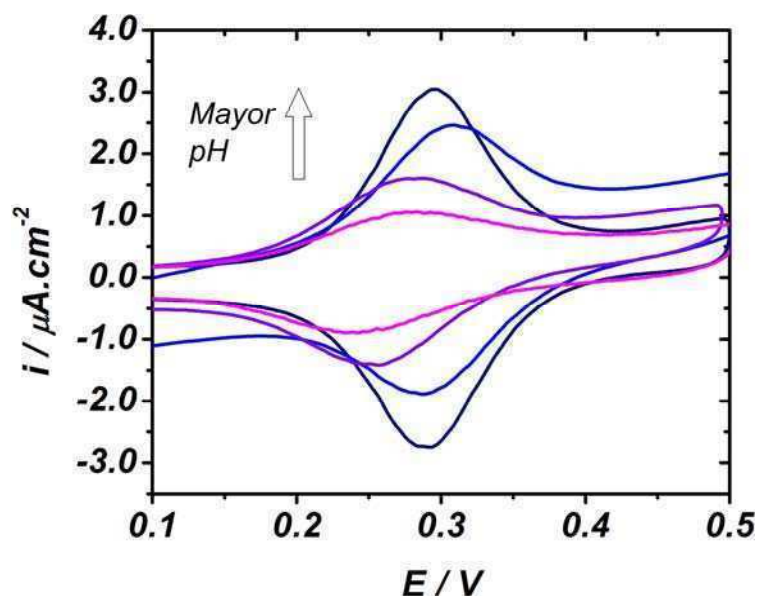


Figura 7: Voltametrías cíclicas para multicapas (PAH-Os/PVS)₄PAH-Os autoensambladas de soluciones de PVS y PAH-Os de distinto pH: 3.5, 5.5, 7.3, y 8.3 y medidas a pH 7.3 (0.2 mM KNO₃ TRIS 20 mM). Velocidad de Barrido: 0.025 V s⁻¹.

Para estudiar sistemáticamente el efecto del equilibrio ácido-base sobre el potencial Donnan, realizamos determinaciones similares para multicapas preparadas a distinto pH y terminadas en PAH-Os o en PVS. Por ejemplo, la Figura 7 muestra voltametrías para películas (PAH-Os/PVS)_nPAH-Os preparadas a distintos pHs y medidas a fuerza iónica y pH fijos. Se observa un corrimiento de la posición del potencial de pico hacia mayores potenciales a medida que el pH de adsorción aumenta. La figura muestra también un aumento del área de pico al incrementar el pH de las soluciones de ensamblado que es consistente con las observaciones realizadas en la sección 3.2 (Espesor). Por otro lado, la separación entre los picos de oxidación y reducción aumenta desde aproximadamente cero para pH 8.3 a 34 mV a pH 3.5. El origen de este efecto es probablemente una disminución de la movilidad de los sitios redox debido al carácter más compacto de las películas depositadas a bajo pH^{101, 102}, con la consiguiente disminución de la velocidad de transporte de carga.

En la Figura 8 se muestran los potenciales redox aparentes para los experimentos realizados en función del pH de ensamblado y de la fuerza iónica de medición. Los ajustes de estos datos con la ecuación 3.4 (ver líneas de punto) son muy buenos y dan como resultado un único valor de E^0 (potencial estándar en ausencia de potencial de Donnan), lo que nos indica que el corrimiento de la posición de pico en la Figura 7 se debe exclusivamente a la presencia del potencial Donnan. En la Figura 9A se muestran los valores de C_F obtenidos del ajuste en forma de gráfico de barra. Se observa que para un pH de ensamblado dado, las películas terminadas en el polianión PAH-Os siempre presentan mayor C_F (mayor proporción de cargas positivas) que las terminadas con el polianión PVS. Por otro lado, C_F aumenta al aumentar el pH de adsorción (para películas terminadas en el mismo poli-ion). Nótese que tanto la última capa como el pH de ensamblado modulan la concentración de cargas fijas. Las películas preparadas a pH 8.3 siempre presentan $C_F > 0$ mientras que las preparadas a pH 3.5 presentan $C_F < 0$. Para pHs intermedios (5.5 y 7.3), el signo de C_F depende de la última capa adsorbida. Experimentos realizados con PAA muestran resultados similares (Figura 10). Los resultados obtenidos de estos experimentos son resumidos en las Tablas 3 y 4. Es interesante notar que el valor promedio de E^0 de (271 ± 5) mV es igual al valor determinado para la cupla Os(bpy)₂CIPyCHO en solución⁹⁴.

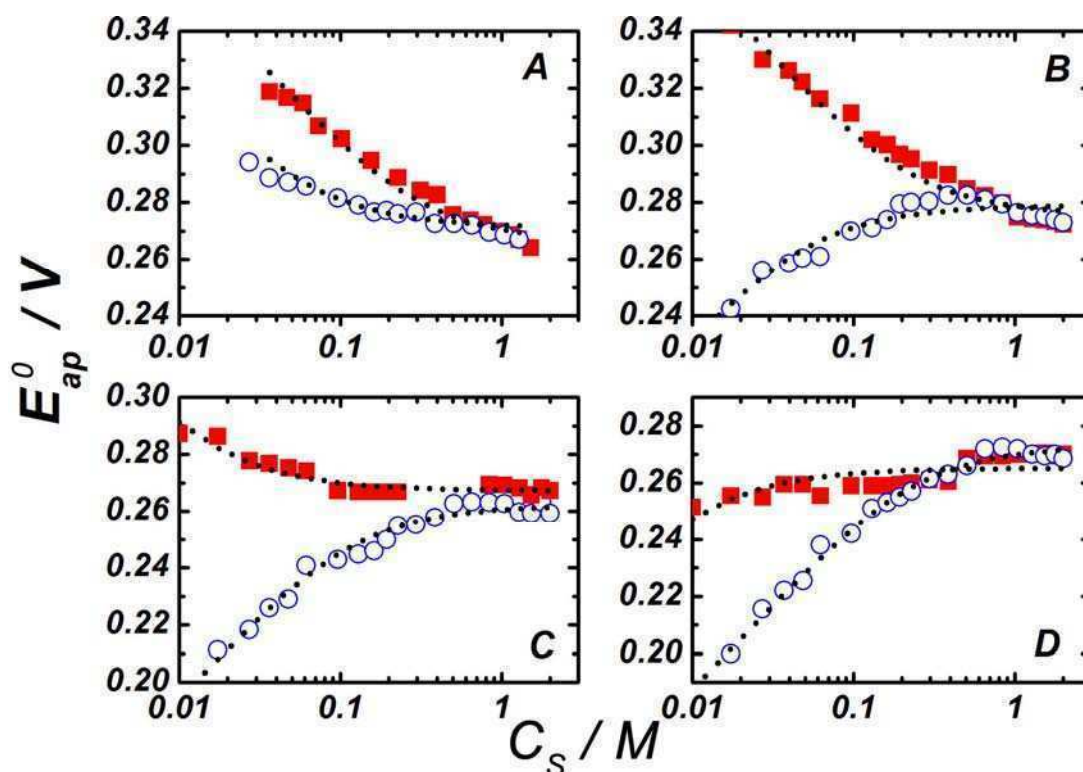


Figura 8. Potencial aparente de la cupla Os(II)/Os(III) para $(\text{PAH-Os/PVS})_4\text{PAH-Os}$ (multicapa terminada en policación, cuadrados rojos) y $(\text{PAH-Os/PVS})_5$ (multicapa terminada en polianión, círculos azules) preparadas de soluciones de PAH-Os y PVS de diferentes pHs: A) 8.3, B) 7.3, C) 5.5 y D) 3.5 y medidas en soluciones de pH 7.3 de distintas concentraciones de KNO_3 , C_s . Los mejores ajustes a la ecuación 3.4 se muestran en líneas de puntos. La Tabla 3 y la Figura 9A compilan los parámetros de ajuste.

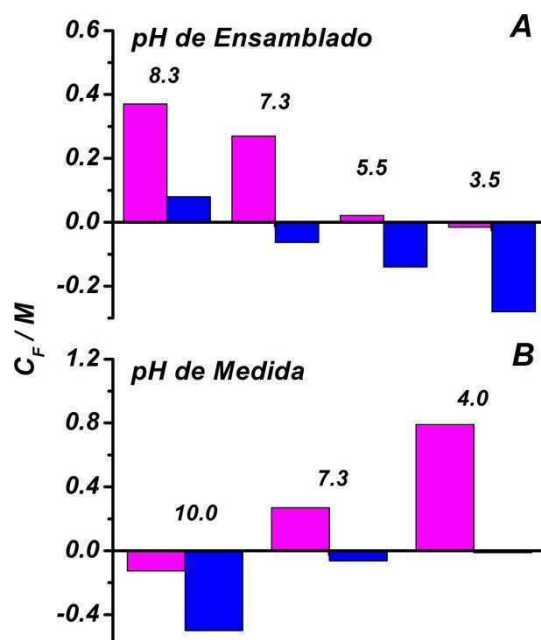


Figura 9: Valores de ajuste de C_F a los datos presentados en A) Figura 8 y B) Figura 11 empleando la ecuación 3.4 para $(\text{PAH-Os/PVS})_4\text{PAH-Os}$ (barras magenta, multicapa terminada en policación) y $(\text{PAH-Os/PVS})_5$ (barra azules, multicapa terminada en polianión).

Además de estudiar el efecto del pH de autoensamblado sobre el potencial Donnan a pH de medición fijo, estudiamos como el pH de medición afecta al potencial Donnan para películas preparadas al mismo pH de ensamblado. La Figura 11 muestra los gráficos de Donnan, E^p vs C_S , para experimentos realizados en soluciones buffer de pH 4, 7.3 y 10 y un pH de adsorción de 7.3. Los valores de C_F resultantes del mejor ajuste a la ecuación de Donnan se muestran en la Figura 9B como un gráfico de barras y en la Tabla 4. Se observa nuevamente que las películas terminadas en PAH-Os presentan C_F más positivos que aquellas terminadas en PVS. Para películas terminadas en el mismo poli-ion, C_F se halla determinado por el pH de medición: cuando el pH de medición es mayor que el pH de ensamblado (7.3), C_F es positivo, mientras que para pH medición > 7.3 , C_F es negativo. A partir de estos resultados surge una conclusión importante: el potencial Donnan y la estequiometría de cargas de la película no dependen exclusivamente del pH de ensamblado o de medición, sino de la relación entre ambos.

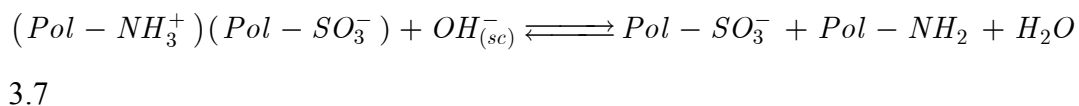
3.4.3 Las diversas contribuciones a C_F

Podemos racionalizar ahora las diversas contribuciones a C_F encontradas en los experimentos. Una primera contribución está dada por la última capa adsorbida que introduce un exceso de uno los poli-iones que se extiende parcialmente al interior de la película gracias al fenómeno de interpenetración. La segunda contribución a C_F surge de la relación entre el pH de autoensamblado y el pH de medición. Cuando las películas preparadas a un pH dado son transferidas a una solución de pH menor, ocurre la protonación de los grupos aminos:



Más arriba, hemos presentado evidencia de XPS y FTIR de la presencia de grupos amino deprotonados en películas depositadas a pH básico.

Por otro lado, cuando el pH de ensamblado es menor que el pH de medición, lo que ocurre es la deprotonación de los grupos amino:



En ambas ecuaciones una carga inmovilizada positiva o negativa se crea en la película a partir de un ion móvil H^+ u OH^- de la solución, respectivamente.

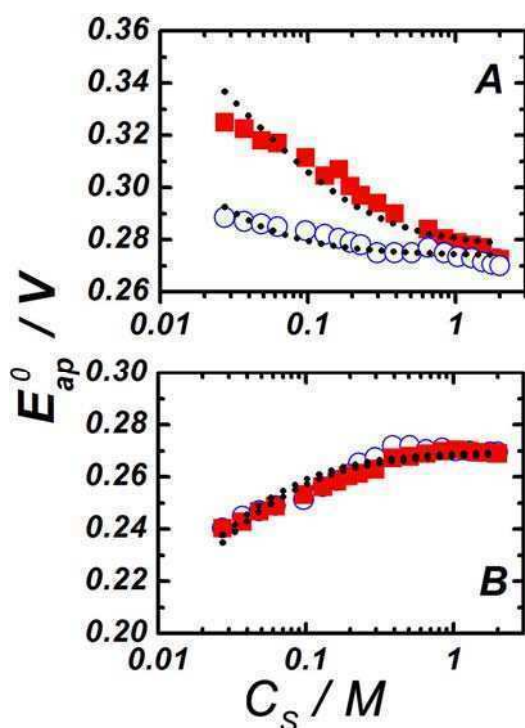


Figura 10: Potencial aparente de la cupla Os(II)/Os(III) para $(\text{PAH-Os/PAA})_4\text{PAH-Os}$ (multicapa terminada en policación, cuadrados rojos) y $(\text{PAH-Os/PAA})_5$ (multicapa terminada en polianión, círculos azules) preparadas de soluciones de PAH-Os y PAA de pH: A) 8.3, B) 3.5 y medidas en soluciones de pH 7.3 de distintas concentraciones de KNO_3 , C_S . Los mejores ajustes a la ecuación 3.4 se muestran en líneas de puntos. La Tabla 3 compila los parámetros de ajuste.

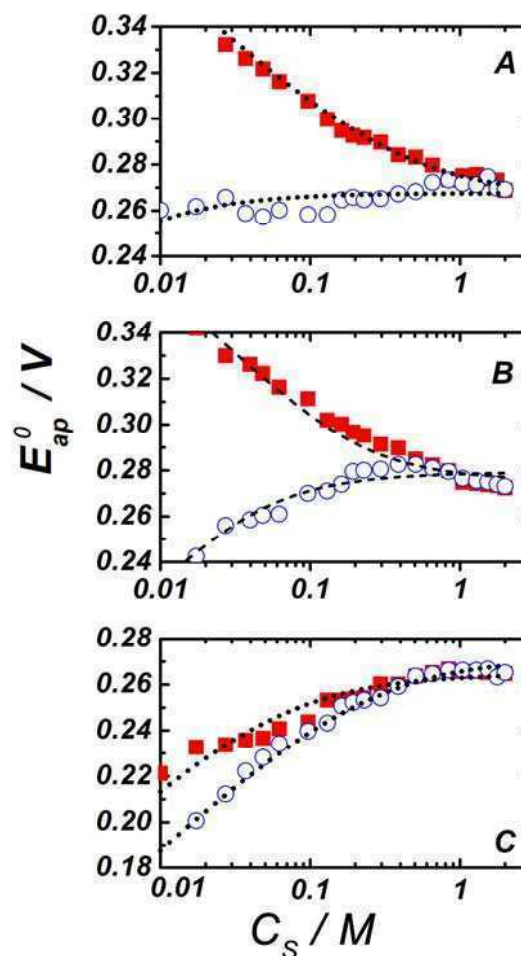


Figura 11: Potencial aparente de la cupla Os(II)/Os(III) para: $(\text{PAH-Os/PVS})_4\text{PAH-Os}$ (película terminada en policación, cuadrados rojos) y $(\text{PAH-Os/PVS})_5$ (película terminada en polianión, círculos azules) autoensamblada desde soluciones de PAH-Os y PVS de pH 7.3 y medidas en soluciones de distinto pH: A) 4, B) 7.3, C) 10 y concentración de KNO_3 . Las líneas de puntos son los mejores ajustes a la ecuación 3.4. La Tabla 4 y la Figura 9B compilan los parámetros de ajuste.

PAH-Os / PVS			
pH de Ensamblado	Última Capa	C_F / M	E^0 / V
8.3	PAH-Os (+)	0.37 ± 0.04	0.266 ± 0.002
7.3	PAH-Os (+)	0.27 ± 0.03	0.275 ± 0.002
5.5	PAH-Os (+)	0.021 ± 0.002	0.267 ± 0.001
3.5	PAH-Os (+)	-0.015 ± 0.004	0.265 ± 0.001
8.3	PVS (-)	0.078 ± 0.008	0.271 ± 0.001
7.3	PVS (-)	-0.063 ± 0.007	0.279 ± 0.001
5.5	PVS (-)	-0.14 ± 0.01	0.262 ± 0.001
3.5	PVS (-)	-0.28 ± 0.02	0.273 ± 0.001
PAH-Os / PAA			
pH de Ensamblado	Última Capa	C_F / M	E^0 / V
8.3	PAH-Os (+)	0.28 ± 0.04	0.277 ± 0.002
3.5	PAH-Os (+)	-0.09 ± 0.008	0.269 ± 0.001
8.3	PAA (-)	0.043 ± 0.006	0.274 ± 0.001
3.5	PAA (-)	-0.09 ± 0.009	0.275 ± 0.001

Tabla 3: Parámetros de ajuste, C_F y E^0 , obtenidos mediante la ecuación 3.3 para el potencial aparente de la cupla Os(II)/Os(III) en películas (PAH-Os)₅(PVS)_{4/5} (Figura 8) o (PAH-Os)₅(PAA)_{4/5} (Figura 10) autoensambladas a distinto pH y medidas a pH 7.3.

pH de Medición	Última Capa	C_F / M	E^0 / V
4	PAH-Os (+)	0.8 ± 0.1	0.267 ± 0.002
7.3	PAH-Os (+)	0.27 ± 0.03	0.275 ± 0.002
10	PAH-Os (+)	-0.13 ± 0.02	0.264 ± 0.002
4	PVS (-)	-0.012 ± 0.005	0.268 ± 0.001
7.3	PVS (-)	-0.063 ± 0.007	0.279 ± 0.001
10	PVS (-)	-0.50 ± 0.06	0.271 ± 0.002

Tabla 4: Valores para las variables de ajuste C_F y E^0 obtenidas con la ecuación 3.3 para el potencial aparente de cupla redox en películas autoensambladas de (PAH-Os)₅(PVS)_{4/5} (Figura 11) preparadas a pH 7.3 y medidas en soluciones de diferentes pHs.

3.4.4 Comparación con experimentos de XPS

Mostramos en la sección anterior que las películas preparadas a un pH y luego inmersas en una solución de otro pH presentan un cierto exceso de cargas electrostáticas positivas o negativas, más allá de las introducidas por la última capa adsorbida. Una película que inicialmente presenta

compensación intrínseca de cargas pasará entonces a presentar compensación extrínseca. Este resultado parecería contradecir las observaciones realizadas mediante XPS donde todas las películas parecen presentar un cociente de cargas positivas a negativas muy cercano a la unidad y, más importante, independiente del pH de adsorción (véase Tabla 2). Si bien es cierto que la medición de XPS se realiza *ex-situ*, las películas fueron lavadas extensivamente con agua Milli-Q antes del secado final, por lo cual los equilibrios ácido-base deberían haberse ajustado al pH de esta. Por otro lado, no se observaron diferencias al emplear buffer de pH 7.3 de baja fuerza iónica para el último lavado en lugar de agua Milli-Q.

Para explicar porque XPS detecta siempre igual cantidad de cargas positivas y negativas, mientras las determinaciones electroquímicas detectan excesos de una o de otra, estimemos rápidamente como afectaría un valor típico $C_F = 0.1$ M a la relación de cargas positivas/negativas dentro de una película autoensamblada. Para una película de densidad $\sim 2.0 \text{ g.cm}^{-3}$ ¹⁰⁸ con un $\sim 50\%$ de agua de hidratación^{75, 76}, tenemos $\sim 1.0 \text{ g.cm}^{-3}$ de polielectrolitos. Si asumimos un M_R para los monómeros de 100 g.mol^{-1} , la concentración de estos será ~ 10 M, es decir ~ 5 M en grupos cargados negativamente y ~ 5 M en grupos cargados positivamente. Luego, para lograr $C_F = 0.1$ M sólo es necesario un exceso del 2% de grupos positivos (o en otras palabras una relación de grupos positivos a negativos de ~ 1.02). Este grado de resolución es difícil de lograr mediante XPS (más aun considerando las aproximaciones realizadas en el análisis del pico de N 1s). En otras palabras, las determinaciones de potencial Donnan son mucho más sensibles que otros métodos de análisis para estudiar la estequiometría interna de la película.

3.5 Intercambio Iónico: Experimentos de EQCM

En condiciones de permselectividad Donnan, la ecuación 3.4 predice que películas con $C_F > 0$ deben actuar como intercambiadores de aniones, mientras que los recubrimientos con $C_F < 0$ son intercambiadores de cationes. Para estudiar el proceso de intercambio iónico realizamos mediciones de Balanza de Cristal de Cuarzo con control Electroquímico (EQCM) sobre películas adsorbidas a pH 8.3 y pH 3.5. Elegimos el número de bicapas en cada una de estas películas con el fin de obtener aproximadamente la misma cantidad de material electroactivo en ambas: 14.5 bicapas para la película preparada a pH 8.3 (alta carga redox por bicapa) y 59.5 bicapas para la película preparada a pH 3.5 (baja carga redox por bicapa). En los experimentos medimos los cambios en la masa por unidad de área (Δm) y la carga redox que circula por el electrodo (Δq) durante un salto de potencial de oxidación desde 0.10 V (sitios redox totalmente reducidos) a 0.60 V (estado totalmente oxidado), seguido de un salto de vuelta a un potencial catódico de 0.10 V luego de 60 segundos. Con la finalidad de asegurar las condiciones de permselectividad, empleamos una solución de NaCl 0.01 M.

En los experimentos de EQCM, las películas intercambiadoras de aniones producen valores de cociente masa a carga, $\Delta m/\Delta q$ positivos, es decir la masa aumenta durante la oxidación (aniones entrando a la película) y disminuye durante la reducción (aniones saliendo de la película). Por otro lado, las películas intercambiadoras de cationes dan origen $\Delta m/\Delta q$ negativos. La Figura 12 muestra los transitorios de carga redox, masa y $\Delta m/\Delta q$, para películas preparadas a pH 8.3 y 3.5. Los transitorios de carga (Figura 12A) son similares para ambas películas, sin embargo los transitorios de masa (Figura 12B) y el cociente $\Delta m/\Delta q$ (Figura 12C) muestran diferencias importantes. La película ensamblada a pH 8.3 se comportan como un intercambiador aniónico con una masa molar intercambiada de 177 g.mol^{-1} , la cual es mayor que la masa molar del anión en solución (Cl^- , M_R : 35.45 g.mol^{-1}). Este efecto puede explicarse considerando la incorporación de solvente durante la oxidación, seguida de su expulsión durante la reducción⁹⁴. Por otro lado, la película preparada a pH 3.5 muestra también una masa molar intercambiada positiva (19 g.mol^{-1}), aunque menor que la masa molar del anión. Esta última observación sólo es consistente con el mecanismo esperado si consideramos la expulsión de cationes durante la oxidación enmascarada por el ingreso de solvente. Discutiremos el origen de los flujos de solvente en los Capítulos IV y V.

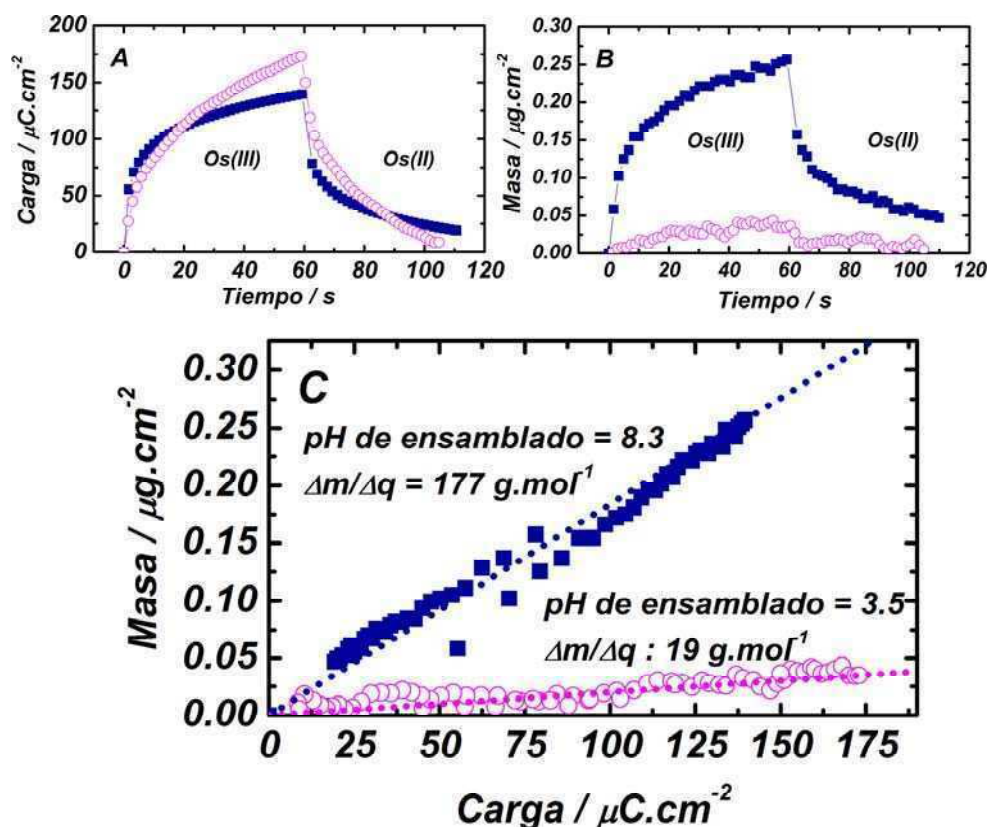


Figura 12: Transitorios de carga (A) y masa (B) y cociente masa/carga ($\Delta m/\Delta q$) (C) para experimentos de cronoamperometría en multicapas (PAH-Os/(PVS)_nPAH-Os preparadas desde soluciones de pH 8.3 (cuadrados azules, $n = 14$) y pH 3.5 (círculos magenta, $n = 59$) para la oxidación (de 0.1 V a 0.6 V) y reducción (de 0.6 V a 0.1 V) de la cupla Os (II/III) en 10 mM NaCl.

3.6 Reglas simples de diseño para controlar el intercambio iónico

La manipulación del intercambio, contenido y permeabilidad iónicos en películas delgadas es importante para varias aplicaciones. Por ejemplo, el dopado de polianilina con polianiones^{198, 199} o su modificación con grupos sulfonato^{200, 201} favorece la inclusión de protones en la película. De esta forma es posible extender el intervalo de pH en el que la polianilina presenta propiedades conductoras, propias de la especie protonada. Otras aplicaciones interesantes incluyen membranas selectivas para separación de iones²⁰² y liberación controlada de moléculas cargadas desde películas intercambiadoras^{177, 179} (por ej. para liberación controlada de drogas, drug delivery).

Se han reportado distintos métodos para controlar el intercambio iónico. Por ejemplo en películas obtenidas por secado de soluciones de poli(xililvioleno) (PXV) es posible controlar la selectividad iónica mediante el mezclado de este polímero con PSS en distintas proporciones²⁰³. En el caso de películas obtenidas por electropolimerización, el mismo efecto puede lograrse mezclando el monómero electroactivo con otro de carga opuesta antes de polimerizar²⁰⁴. Otras estrategias implican la post-modificación de las películas con el propósito de incorporar²⁰¹ o eliminar²⁰⁵ grupos electrostáticamente cargados.

Los resultados analizados más arriba muestran que en el caso de los sistemas autoensamblados capa por capa es posible controlar el intercambio iónico simplemente mediante la relación del pH de ensamblado con el pH de medición y la elección de la capa terminal. Basados en estos resultados podemos proponer reglas simples que gobiernan el intercambio iónico en los sistemas autoensamblados capa por capa:

i) cuando el **pH de medición < pH de deposición**, ocurre la protonación de los aminos (ec. 3.6) y el potencial de Donnan y concentración de cargas fijas son positivas. A baja fuerza iónica, la película actúa como intercambiador de aniones.

ii) si **el pH de medición > pH de autoensamblado**, los grupos amino en la película se deprotonan (ec. 3.7) y el potencial de Donnan y la concentración de cargas fijas en negativa debido al exceso de grupos negativos. En condiciones de permselectividad, la película intercambia cationes.

iii) Finalmente cuando **el pH de la solución de medición \approx pH de la solución de autoensamblado**, el grado de protonación de los grupos amino no cambia y el potencial Donnan depende de la carga en exceso introducida por el último polielectrolito adsorbido.

3.7 Apéndice I: Deducción de la ecuación de Donnan

Derivaremos aquí la expresión para el potencial Donnan de una película de polielectrolito inmersa en una solución de una sal 1:1. Siguiendo a Doblhofer y Vorotyntsev¹⁹⁴, comenzamos escribiendo el cociente de actividades para un ion i dentro y fuera de la película:

$$RT \ln \left(\frac{a_i^p}{a_i^s} \right) + z_i F (\phi^p - \phi^s) = 0 \quad 3.8$$

donde ϕ^p y ϕ^s son los potenciales electrostáticos de la fase polimérica y de la solución respectivamente, z_i es la carga del ion i y a_i^p y a_i^s son las actividades químicas (sin el término electrostático) del ion en ambas fases. Asumiendo que los coeficientes de actividad son iguales en ambas fases, podemos reescribir esta ecuación en términos de la concentración como:

$$\frac{c_i^p}{c_i^s} = \exp \left[-\frac{z_i F}{RT} (\phi^p - \phi^s) \right] \quad 3.9$$

Además debemos considerar la electroneutralidad en la fase polimérica, para ello escribimos:

$$-c_A^p + c_C^p + C_F = 0 \quad 3.10$$

donde c_i^p es la concentración del ion i dentro de la película ($i = A, C$ para los aniones y cationes, respectivamente) y C_F es la concentración de carga inmovilizadas en la película que es positiva/negativa para un exceso de policationes/polianiones. Reemplazamos ahora la ecuación 3.9 en la ecuación 3.10 para llegar a:

$$-C_S \exp \left[\frac{F}{RT} (\phi^p - \phi^s) \right] + C_S \exp \left[-\frac{F}{RT} (\phi^p - \phi^s) \right] + C_F = 0 \quad 3.11$$

donde C_S es la concentración de sal en la solución. Despejando $(\phi^p - \phi^s)$ finalmente obtenemos la ecuación deseada,

$$\Delta\phi_D = (\phi^p - \phi^s) = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_F + (C_F^2 + 4C_S^2)^{1/2}}{2C_S} \right) \quad 3.12$$

Capítulo IV

***Una Teoría Molecular
para Polielectrolitos
Redox sobre Electrodo***

4.1 Introducción y motivaciones

Los electrodos modificados químicamente han sido objeto de estudio por más de 30 años. Como se discute en la introducción de esta Tesis, durante ese periodo se han desarrollado métodos de preparación, se han ideado numerosas aplicaciones y se han empleado diversas técnicas de caracterización. Por otro lado, debido a la elevada complejidad molecular de estos sistemas, su descripción teórica ha basado principalmente en modelos simples que buscan describir un único aspecto de la fenomenología general. El concepto de potencial de membrana o potencial Donnan^{194, 206, 207}, empleado cuantitativamente a lo largo de esta Tesis, es un claro ejemplo. Otros ejemplos incluyen los modelos de Anson²⁰⁸, Laviron²⁰⁹ y Albery²¹⁰ para explicar desviaciones al ancho de pico ideal y las ideas referidas al transporte difusional de carga y *electron-hopping* provistas por Savéant y Andriux^{211, 212} y Laviron²¹³. Las teorías de doble capa (por ej. Gouy-Chapman¹⁴⁶) pertenecen también esta categoría. La mayoría de estos modelos recurren al uso de uno o más parámetros de ajuste.

Con posterioridad a los modelos simples, han surgido modelos que consideran en mayor o menor grado la estructura microscópica de la interfase y permiten relacionar algunas observaciones experimentales con la estructura molecular de los componentes del mismo. Por ejemplo, el modelo de Chidsey y Murray²¹⁴ que considera una red cubica con interacciones entre sitios, el modelo de mecánico de Bowden^{215, 216} o los modelos de Posadas et. al.²¹⁷ y Lizarraga et. al.²¹⁸ que incluyen una descripción mecanoestadística del polímero basada en las teorías de Flory para las energías libres de mezcla y de deformación elástica. También debemos mencionar el modelo de Smith y White^{219, 220} para monocapas autoensambladas (posteriormente modificado por Fawcett²²¹⁻²²³ para considerar una distribución de cargas discreta), que describe del perfil de potencial electrostático en la interfase. En el caso de procesos fuera del equilibrio, ha sido muy exitoso el concepto de difusión acotada (*bound diffusion*) introducido por Blauch y Savéant^{34, 35} y aplicado posteriormente por Anne, Demaille y Moroiux^{26, 27, 37}.

En el caso donde alguna de las especies moleculares participa de un equilibrio ácido-base, la situación se torna más complicada por la presencia de equilibrios acoplados. En este caso, el modelo de Smith y White ha sido exitoso en explicar (por lo menos cualitativamente) la presencia de un pico en la capacidad de monocapas autoensambladas de moléculas conteniendo un grupo ácido débil. Este pico se origina en el proceso de deprotonación producido al incrementar el potencial de electrodo²²⁴. Cuando los grupos electroactivos y protonables se encuentran separados por pocos enlaces, se consideran las distintas especies químicas (ej. protonado/oxidado, deprotonado/oxidado, protonado/reducido y deprotonado/reducido) mediante un modelo de cuadrados, lo que es equivalente a plantear un acoplamiento muy fuerte entre los equilibrios redox y ácido-base^{225, 226}. Sin embargo, si los grupos protonables y redox se encuentran en partes distintas de una macromolécula (tal como

ocurre en la PAH-Os) o incluso en moléculas diferentes, el acoplamiento entre equilibrios será principalmente debido a las interacciones de largo alcance. Este tipo de acoplamiento no ha sido analizado por los modelos anteriores.

Existen en la bibliografía de polímeros una gran cantidad de estudios teóricos recientes considerando polielectrolitos sobre interfases mediante métodos tales como teorías de campo medio, teorías de campo autoconsistente y leyes de escala²²⁷. Resulta por lo tanto muy interesante emplear alguno de estos métodos para estudiar electrodos modificados con polielectrolitos y proporcionar así un nexo entre la respuesta electroquímica y organización molecular. Ese es el objetivo de este Capítulo, desarrollado en colaboración con el Dr. Igal Szleifer. Extenderemos una teoría previa²²⁸⁻²³¹, desarrollada inicialmente para investigar las propiedades de películas poliméricas delgadas electroquímicamente inactivas, para incluir polímeros redox. Más puntualmente aplicaremos la teoría al sistema comprendido por una capa de PAH-Os adsorbida sobre un electrodo tiolado. Debemos recalcar que esta teoría no busca reemplazar a los modelos fenomenológicos más simples, sino proporcionar una herramienta para realizar un análisis más exhaustivo de un sistema de particular interés.

4.2 Aproximación teórica

4.2.1 Introducción

La descripción teórica desarrollada en este Capítulo se caracteriza por considerar en forma explícita el tamaño, forma, carga, distribución de carga y conformaciones de todas las moléculas en el sistema, así como las diversas interacciones entre ellas y la presencia de los equilibrios químicos, por lo que nos referiremos a ella como teoría molecular. Para guiar al lector, en la figura 1 presentamos los pasos necesarios para formular, derivar y resolver la teoría. El Apéndice II compila una lista con los símbolos empleados a lo largo de este Capítulo.

Para formular la teoría comenzamos escribiendo una aproximación a la energía libre del sistema, la cuál contiene términos para cada una de las interacciones y equilibrios químicos involucrados. Esta energía libre es un funcional de las densidades de las especies en solución, la distribución de probabilidad para las conformaciones del polímero, el potencial electrostático y los grados de protonación y oxidación locales para las especies que participan en los equilibrios ácido-base y redox, respectivamente. Todas estas funciones son en principio desconocidas. La minimización de la energía libre respecto a las funciones mencionadas da lugar a expresiones analíticas para cada una ellas que forman un sistema de ecuaciones integro-diferenciales acopladas. Alimentamos estas ecuaciones con la información referente al sistema a modelar (el modelo molecular) como ser el volumen y la carga de las especies, conformaciones del polímero (ver un ejemplo en la Figura 1) y condiciones experimentales (pH, fuerza iónica y potencial de electrodo) y luego las resolvemos en forma numérica. Obtenemos entonces una solución numérica para cada una de las funciones que describen el

sistema y por lo tanto una descripción de la organización molecular en la interfase. Finalmente, determinando el estado de equilibrio a distintos potenciales de electrodo podemos acceder a la información electroquímica de equilibrio. Veremos que una de las características principales de la teoría es el fuerte acoplamiento que existe entre la distribución de especies moleculares y los campos de interacción que son no-locales y no-lineales. Esto significa que en el momento de explicar la organización de la interfase no es posible separar *a priori* las contribuciones de cada una de las interacciones.

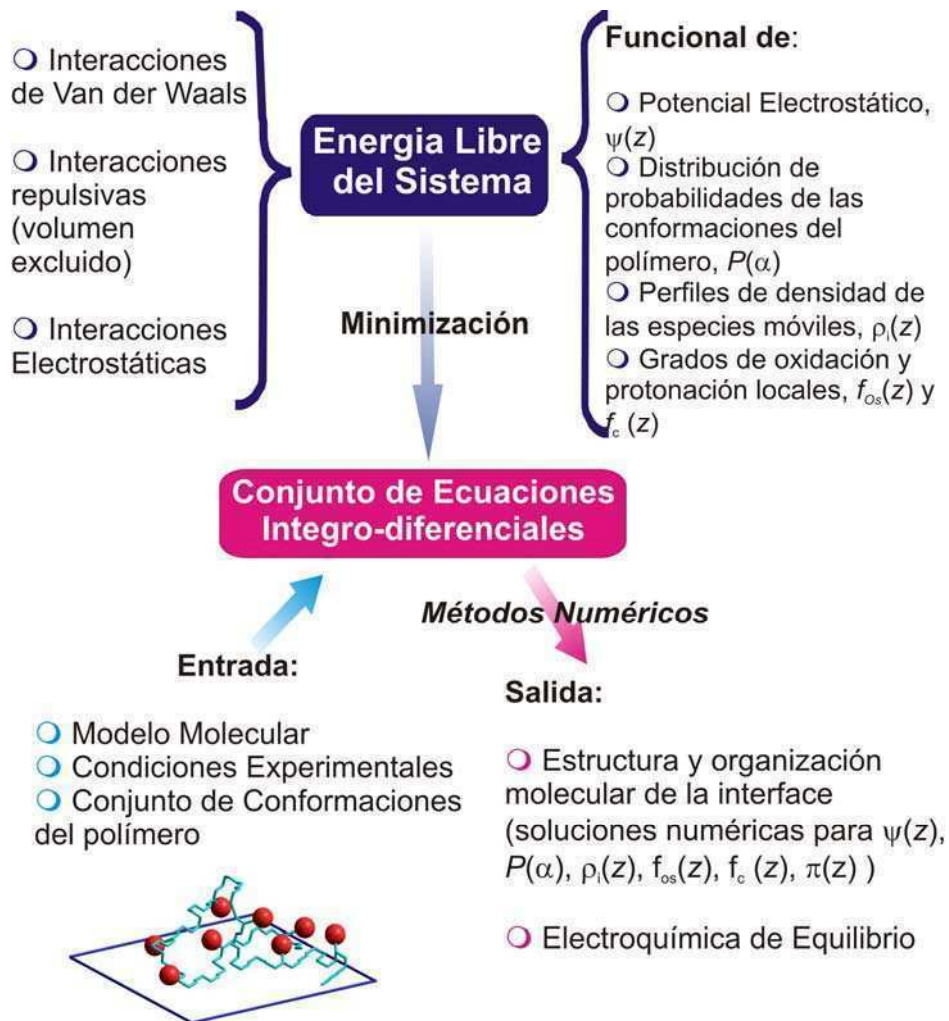


Figura 1: Esquema de los pasos necesarios para formular y resolver la teoría molecular.

Durante la formulación realizamos algunas aproximaciones. La teoría molecular es una teoría de campo medio, ya que la energía libre del sistema depende sólo de los valores promedio de las densidades, potencial electrostático y fracciones de oxidación y protonación en cada punto del espacio. Adicionalmente, si bien estas funciones dependen de las tres coordenadas espaciales, supondremos que cada plano paralelo a la superficie tiene composición homogénea y permitiremos

entonces sólo variaciones en la dirección normal al electrodo. Esto no significa la ausencia de interacciones laterales (en el plano), sino que las mismas se encuentran promediadas. Si bien es posible formular y resolver la teoría considerando inhomogeneidades en las tres direcciones espaciales²³², la aproximación de homogeneidad en el plano facilita enormemente el proceso de resolución. Esta aproximación teórica ha mostrado muy buen acuerdo con experimentos y simulaciones referidos a la estructura de películas de ácido poliacrílico inmersas en soluciones de distinto pH y fuerza iónica²³¹ y con experimentos de adsorción de proteínas en superficies modificadas con polímeros^{233, 234}, lo que sugiere que las aproximaciones realizadas en la formulación son apropiadas. Finalmente, asumiremos ciertas simplificaciones respecto al nivel de detalle empleado en la descripción de la forma e interacciones entre moléculas, consistentes con la aproximación de campo medio que se discutirán más adelante.

El sistema a modelar consiste en una única capa de PAH-Os adsorbida sobre un electrodo tiolado, tal como se esquematiza en la Figura 2. Este sistema es el punto de partida para preparar películas autoensambladas electroactivas y biosensores de PAH-Os/GOx¹⁰⁵. Las cadenas de PAH-Os se modelan como la suma de dos partes: el esqueleto polimérico compuesto de unidades de alilamina y los grupos redox de osmio piridina-bipiridina anclados a este. Las cadenas del polímero redox se hallan adsorbidas sobre un electrodo de oro tiolado con mercaptopropansulfonato (MPS, ver Figura 2). El eje z representa la dirección normal al electrodo (al cuál supondremos totalmente plano) y su origen ($z = 0$) se encuentra en la superficie del mismo. El sistema está inmerso en una solución acuosa que contiene los cationes y aniones del electrolito disuelto, protones e iones oxhidrilos. La concentración de los iones lejos de la superficie está dada por la fuerza iónica y por el pH de la solución. Los grupos sulfonatos en el tiol y las aminas de la PAH-Os pueden estar protonados o deprotonados. Las fracciones de protonación están reguladas por los correspondientes equilibrios ácido-base. Es importante notar que aunque el ácido sulfónico en el MPS puede considerarse como ácido fuerte ($pK_a \sim 0$), es necesario incluir su equilibrio ácido-base porque la alta densidad superficial de estos grupos produce un desplazamiento importante en el pK_a efectivo. Por último, existe un equilibrio redox que controla el estado de oxidación de los grupos osmio piridina-bipiridina en la PAH-Os, los cuales pueden encontrarse en la forma reducida Os(II) o en la oxidada Os(III).

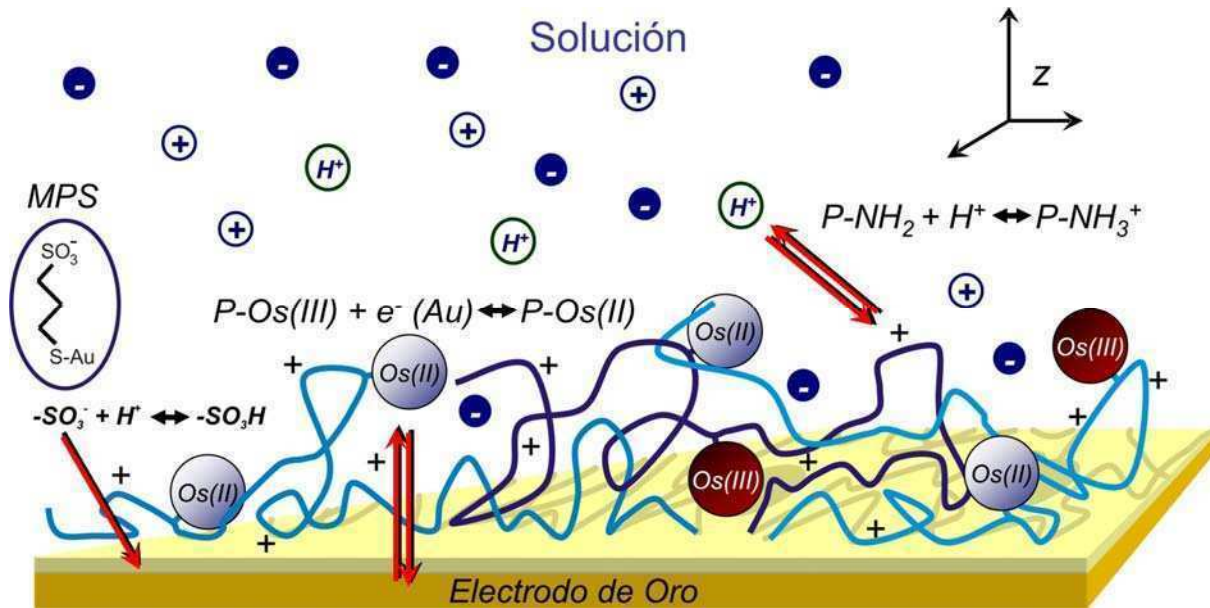


Figura 2: Representación esquemática de la interfase Au/MPS/PAH-Os/solución. Las flechas rojas indican los equilibrios químicos considerados por la teoría. El polímero redox, PAH-Os (ver estructura molecular en el Capítulo I: Introducción), se divide en el esqueleto de poli(alilamina) (trazos azules) y el complejo de osmio piridina-bipiridina. Cada complejo está en equilibrio redox con el sustrato de oro y por ello puede estar en su estado oxidado Os(III) (esferas rojas) o reducido Os(II) (esferas azules), dependiendo del potencial de este. Las unidades de alilamina pueden existir en un estado protonado con carga positiva (signos “+” sobre el esqueleto polimérico) o en un estado deprotonado neutro que se encuentran relacionados entre sí por un equilibrio ácido-base. La capa autoensamblada de mercaptopropansulfonato, MPS (ver estructura), está unida covalentemente a la superficie del electrodo de oro y se muestra como una capa amarilla recubriendo al mismo. Los grupos sulfonatos en el MPS se encuentran en equilibrio ácido-base con los protones en solución y pueden estar en un estado protonado (neutro) o deprotonado (negativo). El electrodo modificado se encuentra inmerso en una solución acuosa conteniendo una sal (cationes y aniones), protones y oxhidrilos. La dirección normal al electrodo de oro se denota con z y tiene su origen en la superficie de este.

4.2.2 El funcional de energía libre

Comencemos escribiendo la energía libre de Helmholtz para un sistema compuesto por N_P cadenas de PAH-Os y N_{MPS} cadenas de MPS adsorbidas sobre un electrodo de área A :

$$F = -TS_{w,mix} - TS_{A,mix} - TS_{C,mix} - TS_{H^+,mix} - TS_{OH^-,mix} - TS_{pol} - TS_{MPS} - TS_{NH_2/NH_3^+} - TS_{SO_3^-/HSO_3} - TS_{Os(III)/Os(II)} + F_{e^-} + F_{vdW} + F_{Elec} + F_{P-S} + F_0 \quad 4.1$$

Cada uno de los términos en la ecuación 4.1 representa una contribución diferente a la energía libre y será discutido en detalle. En el Apéndice I se incluye un glosario con los símbolos empleados en la teoría. Por motivos de practicidad, emplearemos a partir de este punto la energía libre por unidad de área, $\beta F/A$ (donde $\beta = (k_B T)^{-1}$).

Los primeros cinco términos en 4.1 son las entropías traslacionales (entropías de mezcla) de las especies móviles en solución:

$$\frac{S_{i,mix}}{Ak_B} = - \int \rho_i(z) [\ln(\rho_i(z)v_w) - 1] dz \quad 4.2$$

donde v_w es el volumen molecular del solvente (agua) que se emplea como volumen unidad. y $\rho_i(z)$, $i = w, H^+, OH^-, C, A$, son las densidad en z (partículas por unidad de volumen) de las moléculas del solvente, los protones, los hidroxilos, los cationes y los aniones respectivamente.

El próximo termino en la ec. 4.1 es la entropía conformacional de las cadenas del polímero, dada por:

$$\frac{S_{pol}}{Ak_B} = - \frac{N_P}{A} \left[\sum_{\alpha} P_P(\alpha) \ln P_P(\alpha) \right] \quad 4.3$$

donde $P_P(\alpha)$ es la probabilidad de tener una cadena en la conformación α . Por conformación nos referimos a las posiciones de cada uno de los segmentos de alilamina y de los complejos de osmio presentes en la cadena del polímero.

La entropía conformacional del tiol viene dada por una expresión similar:

$$\frac{S_{MPS}}{Ak_B} = - \frac{N_{MPS}}{A} \left[\sum_{\gamma} P_{MPS}(\gamma) \ln P_{MPS}(\gamma) \right] \quad 4.4$$

donde $P_{MPS}(\gamma)$ es la probabilidad de tener una cadena de tiol en la conformación γ .

Dado que las aminas del polímero pueden existir en dos estados distintos relacionados por un equilibrio químico (protonado y deprotonado), debemos incluir una entropía de mezcla entre estos dos estados:

$$\frac{S_{NH_2/NH_3^+}}{Ak_B} = - \int \langle n_P(z) \rangle [f_c(z) \ln(f_c(z)) + (1 - f_c(z)) \ln(1 - f_c(z))] dz \quad 4.5$$

y en forma análoga para los grupos sulfonatos del tiol:

$$\frac{S_{SO_3^-/HSO_3}}{Ak_B} = - \int \langle n_{MPS}(z) \rangle [f_{c,MPS}(z) \ln(f_{c,MPS}(z)) + (1 - f_{c,MPS}(z)) \ln(1 - f_{c,MPS}(z))] dz \quad 4.6$$

En estas ecuaciones, $f_c(z)$ y $f_{c,MPS}(z)$ son las fracciones de los grupos amino y sulfonato que se encuentran cargados (ionizados). Los términos $\langle n_p(z) \rangle$ y $\langle n_{MPS}(z) \rangle$ representan el número de grupos amino y sulfonato por unidad de volumen a una distancia z de la superficie. En el caso del polímero podemos calcular $\langle n_p(z) \rangle$ según la expresión:

$$\langle n_p(z) \rangle = \frac{N_P}{A} \sum_{\alpha} P_P(\alpha) n_P(z, \alpha) \quad 4.7$$

donde $n_p(z, \alpha)dz$ es el número de segmentos de alilamina que la conformación α tiene entre z y $z + dz$. Una expresión similar rige para las cadenas del tiol, aunque en la práctica el paso de discretización empleado simplifica el cálculo.

Los grupos redox también pueden existir en dos estados distintos (oxidado y reducido) y por ello también es necesario incluir su entropía de mezcla:

$$\frac{S_{O_s(III)/O_s(II)}}{Ak_B} = - \int \langle n_{O_s}(z) \rangle [f_{O_s}(z) \ln(f_{O_s}(z)) + (1 - f_{O_s}(z)) \ln(1 - f_{O_s}(z))] dz \quad 4.8$$

donde $f_{O_s}(z)$ es la fracción de sitios oxidados en z y $\langle n_{O_s}(z) \rangle$ es la densidad promedio de complejos redox en z que se calcula en forma similar a la de la ec. 4.7.

El término F_{e^-} en la ecuación 4.1 es el trabajo eléctrico necesario para llevar a los grupos redox del sistema desde un estado de referencia totalmente oxidado a su estado de oxidación final. Este proceso requiere el flujo de N_{e^-} electrones desde el exterior hacia el sistema. Dado que estamos tratando con un sistema en equilibrio, la energía necesaria para poner un electrón en los sitios osmio es la misma que para ponerlo en el metal, por lo que podemos calcular este término como:

$$\frac{\beta F_{e^-}}{A} = \frac{N_{e^-}}{A} \beta |e| E_{eq}^{abs} \quad 4.9$$

donde E_{eq}^{abs} es el potencial de electrodo en la escala de potenciales absoluta²³⁵. El número de electrones requerido en la ecuación 4.9, N_{e^-} , se calcula a partir del número final de grupos reducidos en el sistema,

$$N_{e^-} = \int \langle n_{O_s}(z) \rangle [1 - f_{O_s}(z)] dz \quad 4.10$$

Nótese que este término relaciona el potencial del electrodo con la fracción de oxidación a cada distancia z de la superficie del oro.

El término F_{vdW} en la energía libre representa las interacciones atractivas del tipo van der Waals (vdW). Este término depende de la diferencia entre las energías de atracción segmento-segmento y segmento-solvente. En la bibliografía de polímeros, es común analizar estas interacciones en términos de la calidad del solvente²³⁶. Se aplica el término “buen solvente” al caso en el que las atracciones segmento-segmento son mucho más débiles que las segmento-solvente y el término “solvente pobre” al caso contrario. Cuando el solvente es agua (como en el caso en estudio), la condición de solvente pobre/bueno, equivale a un polímero hidrofóbico/hidrofílico. En soluciones homogéneas de polímeros, este concepto se modela comúnmente empleando el parámetro de interacción de Flory-Huggins^{236, 237}. La teoría molecular hace uso de una generalización de este concepto para sistemas inhomogéneos^{229, 238}:

$$\frac{\beta F_{vdW}}{A} = \iint \frac{\beta \chi(|z - z'|)}{2} [\langle \phi_{Os}(z) \rangle + \langle \phi_P(z) \rangle] [\langle \phi_{Os}(z') \rangle + \langle \phi_P(z') \rangle] dz dz' \quad 4.11$$

Aquí $\chi(|z - z'|)$ es un parámetro de interacción de vdW dependiente de la distancia, es decir un parámetro de interacción de Flory-Huggins generalizado y $\langle \phi_P(z) \rangle$ y $\langle \phi_{Os}(z) \rangle$ son las fracciones de volumen de los segmentos de alilamina y los complejos de osmio respectivamente, dados por:

$$\langle \phi_P(z) \rangle = \frac{N_P}{A} \sum_{\alpha} P_P(\alpha) v_P(z, \alpha) \quad 4.12$$

y

$$\langle \phi_{Os}(z) \rangle = \frac{N_P}{A} \sum_{\alpha} P_P(\alpha) v_{Os}(z, \alpha) \quad 4.13$$

donde $v_P(z, \alpha) dz$ y $v_{Os}(z, \alpha) dz$ son los volúmenes que ocupan entre z y $z + dz$ los segmentos de alilamina y los complejos de osmio de una cadena en conformación α .

La contribución electrostática a la energía libre está dada por^{228, 239, 240}:

$$\frac{\beta F_{Elec}}{A} = \beta \int \left[\langle \rho_Q(z) \rangle \psi(z) - \frac{1}{2} \varepsilon(z) (\nabla_z \psi(z))^2 \right] dz \quad 4.14$$

donde $\psi(z)$ es el potencial electrostático (de Volta) en z , $\varepsilon(z)$ es el coeficiente de permitividad dependiente de z y $\langle \rho_Q(z) \rangle$ es la densidad promedio de cargas en z , la cual incluye las contribuciones de todas las especies cargadas en el sistema,

$$\begin{aligned} \langle \rho_Q(z) \rangle = & \langle n_P(z) \rangle f_c(z) q_{NH_3^+} + \langle n_{Os}(z) \rangle [q_{Os(III)} f_{Os}(z) + q_{Os(II)} (1 - f_{Os}(z))] + \\ & + \langle n_{MPS}(z) \rangle f_{c,MPS}(z) q_{MPS} + \rho_A(z) q_A + \rho_C(z) q_C + \rho_{H^+}(z) q_{H^+} + \rho_{OH^-}(z) q_{OH^-} \end{aligned} \quad 4.15$$

donde q_i es la carga de la especie i en unidades de carga elemental.

La contribución F_{P-S} a la energía libre representa las interacciones de vdW atractivas entre el polímero y la capa de tiol, es decir el componente no electrostático de la energía de adsorción de las cadenas de PAH-Os. Su expresión es:

$$\frac{\beta F_{P-S}}{A} = \frac{N_P}{A} \left[\sum_{\alpha} P_P(\alpha) \beta U_{PS}(\alpha) \right] \quad 4.16$$

Aquí las interacciones atractivas para los segmentos de alilamina (grupos osmio) están modeladas mediante un potencial tipo caja, con ancho δ_P (δ_{Os}) y profundidad (energía) ε_{P-S} (ε_{Os-S}):

$$U_{ps} = \int_0^{\delta_P} \varepsilon_{P-S} \langle n_P(z) \rangle dz + \int_0^{\delta_{Os}} \varepsilon_{Os-S} \langle n_{Os}(z) \rangle dz \quad 4.17$$

Finalmente el último término en la ecuación 4.1 incluye los potenciales químicos estándar para las especies en el sistema, μ_i^0 :

$$\begin{aligned} \frac{\beta F_0}{A} = & \int \langle n_P(z) \rangle \left(f_c(z) \beta \mu_{NH_3^+}^0 + (1 - f_c(z)) \beta \mu_{NH_2}^0 \right) dz \\ & + \int \langle n_{MPS}(z) \rangle \left(f_{c,MPS}(z) \beta \mu_{SO_3^-}^0 + (1 - f_{c,MPS}(z)) \beta \mu_{HSO_3}^0 \right) dz \\ & + \int \langle n_{Os}(z) \rangle \left(f_{Os}(z) \beta \mu_{Os(III)}^0 + (1 - f_{Os}(z)) \beta \mu_{Os(II)}^0 \right) dz \\ & + \int \mu_{H^+}^0 \rho_{H^+}(z) dz + \int \mu_{OH^-}^0 \rho_{OH^-}(z) dz \end{aligned} \quad 4.18$$

En esta ecuación hemos incluido solamente los potenciales químicos estándar para aquellas especies que participan en equilibrios químicos, dado que el resto son contribuciones constantes a la energía libre. Todos los potenciales químicos empleados en la teoría incluyen la contribución electrostática y por lo tanto corresponden a los potenciales electroquímicos usados en la bibliografía electroquímica¹⁴⁶.

Las interacciones repulsivas entre las moléculas no están contempladas en forma explícita en la ecuación 4.1. Modelamos dichas repulsiones como interacciones de volumen excluido. En el caso de interacciones intramoleculares las repulsiones son consideradas en forma exacta, es decir sólo se permiten conformaciones en las cuales no hay colisiones entre las distintas partes de la cadena. En el caso de interacciones repulsivas intermoleculares empleamos la aproximación de campo medio recurriendo a una restricción de empaquetamiento. Es decir, la suma del volumen ocupado por cada una de las especies en z debe ser igual al volumen disponible. En términos de las fracciones de volumen para cada especie $\phi_i(z)$ podemos escribir:

$$\sum_i \langle \phi_i(z) \rangle = 1 \quad 4.19$$

para cada z . La suma se realiza sobre todas las especies del sistema. Para las especies móviles, $\langle \phi_i(z) \rangle = \rho_i(z)v_i$ con $i = w, H^+, OH^-, C, A$ para el solvente, protones, hidroxilos, cationes y aniones. Para los segmentos de alilamina, los grupos redox y las moléculas de MPS ($i = P, Os, MPS$), $\langle \phi_i(z) \rangle$ está definido en las ecuaciones 4.12 y 4.13.

Aunque la teoría no asume electroneutralidad local, es necesario garantizar la electroneutralidad global del sistema. Para ello introducimos la restricción:

$$\int \langle \rho_Q(z) \rangle dz + \sigma_M = 0 \quad 4.20$$

donde σ_M es la carga en el metal y la integral se realiza en todo el sistema.

El electrodo se halla en contacto con una solución y por lo tanto (en condiciones de equilibrio) el potencial químico de cada una de las especies libres en la solución es independiente de z . Esta condición no se aplica al polímero y al tiol porque estos se hallan unidos irreversiblemente a la superficie. Es decir estamos considerando al polímero y al tiol en un ensemble canónico (número de moléculas fijo) y a las especies móviles en un ensemble gran canónico (potencial químico fijo). Escribamos por lo tanto un potencial W que incluye los potenciales químicos y las restricciones mencionadas arriba como:

$$\begin{aligned} \frac{\beta W}{A} = & \frac{\beta F}{A} + \int \beta \pi(z) \left[\sum_i \phi_i(z) - 1 \right] dz + \lambda \int \rho_Q(z) dz \\ & - \beta \mu_C \int \rho_C(z) dz - \beta \mu_A \int \rho_A(z) dz \end{aligned} \quad 4.21$$

En esta ecuación, $\pi(z)$ y λ son multiplicadores de Lagrange asociados a la restricciones de empaquetamiento y electroneutralidad global respectivamente. Los potenciales químico de protones, hidroxilos y moléculas de solvente no aparecen explícitamente porque la presencia de restricciones reduce el número de variables termodinámicamente independientes en tres (para una demostración formal, véase referencia 228).

4.2.3 Minimización de la Energía libre del sistema

Para minimizar la energía libre del sistema en presencia de las restricciones mencionadas arriba debemos buscar el extremo del potencial semi-gran canónico W respecto a $\rho_i(z)$, $f_c(z)$, $f_{Os}(z)$, $f_{c,MPS}(z)$, $\psi(z)$ y $P(\alpha)$, realizando las derivadas funcionales de W respecto a dichas funciones e igualando el resultado a cero.

La variación respecto a $P_P(\alpha)$ proporciona la función de distribución de probabilidades para las conformaciones de las cadenas de PAH-Os:

$$\begin{aligned}
 P_P(\alpha) = & \\
 & \frac{1}{\xi} \exp \left\{ - \int n_P(z, \alpha) \left[\ln(f_c(z)) + q_{NH_3^+} (\beta\psi(z) + \lambda) + \beta\mu_{NH_3^+}^0 \right] dz \right. \\
 & - \int n_{Os}(z, \alpha) \left[q_{Os(II)} (\beta\psi(z) + \lambda) + \ln(1 - f_{Os}(z)) + \beta\mu_{Os(II)}^0 \right] dz - \beta U_{PS}(\alpha) \\
 & - \int [v_P(z, \alpha) + v_{Os}(z, \alpha)] \left[\beta\pi(z) + \int \beta\chi(|z - z'|) (\langle \phi_P(z') \rangle + \langle \phi_{Os}(z') \rangle) dz' \right. \\
 & \left. \left. - \frac{1}{2} \frac{d\varepsilon(z)}{d(\langle \phi_P(z) \rangle + \langle \phi_{Os}(z) \rangle)} (\nabla_z \psi(z))^2 \right] dz \right\} \quad 4.22
 \end{aligned}$$

Donde ξ es un término de normalización que garantiza $\sum_\alpha P_P(\alpha) = 1$. La ec. 4.22 nos permite comprender el significado físico de los multiplicadores de Lagrange: λ , que asegura la electroneutralidad global, es una contribución constante al potencial electrostático y $\pi(z)$, que garantiza el empaquetamiento para cada z , es una presión osmótica lateral²²⁸⁻²³⁰. Es interesante notar que los potenciales químicos y λ son contribuciones constantes a $P(\alpha)$ y por ello pueden ser incluidos en ξ .

La probabilidad para una dada conformación en la ec. 4.22 tiene contribuciones de varios de los equilibrios químicos e interacciones considerados por la teoría: el equilibrio ácido-base de los grupos amino, el equilibrio redox de los complejos de osmio, las interacciones de vdW polímero-polímero y polímero-superficie y las fuerzas electrostáticas y osmóticas. Las últimas dos interacciones están regidas por los campos de interacción $\psi(z)$ y $\pi(z)$, respectivamente.

La variación de la ecuación 4.21 respecto a $\rho_i(z)$ da lugar a expresiones para los perfiles de densidad de los aniones, cationes, protones, hidroxilos y moléculas del solvente:

$$\rho_A(z)v_w = \exp[-v_A\beta\pi(z) + \beta\mu_A - q_A\beta(\psi(z) + \lambda)] \quad 4.23$$

$$\rho_C(z)v_w = \exp[-v_C\beta\pi(z) + \beta\mu_C - q_C\beta(\psi(z) + \lambda)] \quad 4.24$$

$$\rho_{H^+}(z)v_w = \exp[-v_{H^+}\beta\pi(z) - \beta\mu_{H^+}^0 - q_{H^+}\beta(\psi(z) + \lambda)] \quad 4.25$$

$$\rho_{OH^-}(z)v_w = \exp[-v_{OH^-}\beta\pi(z) - \beta\mu_{OH^-}^0 - q_{OH^-}\beta(\psi(z) + \lambda)] \quad 4.26$$

$$\rho_w(z)v_w = \exp(-v_w\beta\pi(z)) \quad 4.27$$

Estas relaciones pueden reescribirse en términos de los valores de densidad en el seno de la solución, ρ_i^{bulk} , es decir

$$\rho_i(z)v_w = \rho_i^{bulk}v_w \exp(-v_i\beta[\pi(z) - \pi^{bulk}] - q_i\beta[\psi(z) - \psi^{bulk}]) \quad 4.28$$

$$\rho_w(z)v_w = \rho_w^{bulk}v_w \exp(-v_w\beta[\pi(z) - \pi^{bulk}]) \quad 4.29$$

donde la ec. 4.28 es válida para los aniones, cationes, protones e hidroxilos y la ec. 4.29 para el solvente.

La minimización de W respecto a $f_c(z)$ y $f_{c,MPS}(z)$ resulta en las siguientes expresiones:

$$\ln\left(\frac{f_c(z)}{1-f_c(z)}\right) = -\beta\mu_{OH^-}^0 - \beta\mu_{NH_3^+}^0 + \beta\mu_{NH_2}^0 - v_{OH^-}\beta[\pi(z) - \pi^{bulk}] - \ln(\rho_{OH^-}(z)) \quad 4.30$$

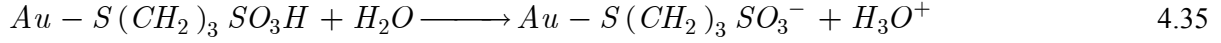
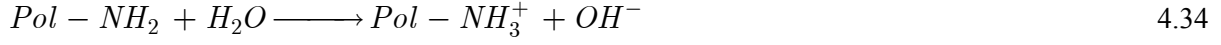
$$\ln\left(\frac{f_{c,MPS}(z)}{1-f_{c,MPS}(z)}\right) = -\beta\mu_{H^+}^0 - \beta\mu_{SO_3^-}^0 + \beta\mu_{HSO_3}^0 - v_{H^+}\beta[\pi(z) - \pi^{bulk}] - \ln(\rho_{H^+}(z)) \quad 4.31$$

Estas ecuaciones pueden reordenarse para obtener las ecuaciones para los equilibrios ácido-base:

$$K_b^0 = \exp[-\beta\Delta G_c^0] = \frac{\rho_{OH^-}(z)f_c(z)}{1-f_c(z)} \exp(v_{OH^-}\beta[\pi(z) - \pi^{bulk}]) \quad 4.32$$

$$K_{a,MPS}^0 = \exp[-\beta\Delta G_{c,MPS}^0] = \frac{\rho_{H^+}(z)f_{c,MPS}(z)}{1-f_{c,MPS}(z)} \exp(v_{H^+}\beta[\pi(z) - \pi^{bulk}]) \quad 4.33$$

donde K_b^0 y $K_{a,MPS}^0$ son las constantes de equilibrio termodinámicas y $\Delta G_{c,MPS}^0 = \mu_{H^+}^0 + \mu_{SO_3^-}^0 - \mu_{HSO_3}^0$ y $\Delta G_c^0 = \mu_{OH^-}^0 + \mu_{NH_3^+}^0 - \mu_{NH_2}^0$ son los cambios de energía libre asociados a las reacciones:



Aquí *Pol*- y *Au*- denotan a la cadena polimérica y la superficie del oro, respectivamente. Las constantes de equilibrio termodinámicas pueden ser multiplicadas por el factor N_A/ρ_w^{bulk} (donde N_A es el número de Avogadro) para obtener las constantes de equilibrio basadas en concentraciones molares, $K_{a,MPS}$ y K_b^{228} . Es importante notar que en las ecuaciones 4.32 y 4.33 las constantes de equilibrio son iguales al producto de las actividades y no de las concentraciones. Es decir, contienen las contribuciones a la no-idealidad que surgen de las interacciones intra y intermoleculares consideradas por la teoría.

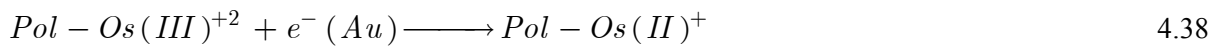
Centremos ahora nuestra atención en la expresión obtenida al minimizar el potencial W respecto a la fracción de grupos osmio oxidados, $f_{Os}(z)$:

$$\ln\left(\frac{f_{Os}(z)}{1 - f_{Os}(z)}\right) = \beta |e| E_{eq}^{abs} - \beta \mu_{Os(III)}^0 + \beta \mu_{Os(II)}^0 - \beta (q_{ox} - q_{red})(\psi(z) + \lambda) \quad 4.36$$

En analogía con las relaciones obtenidas para los equilibrios químicos, podemos reescribir la ecuación 4.36 como una ecuación de Nernst generalizada:

$$E_{eq}^{abs} = E_{Os(III)/Os(II)}^{0,abs} + \frac{1}{\beta |e|} \ln\left(\frac{f_{Os}(z)}{1 - f_{Os}(z)}\right) + \frac{(q_{ox} - q_{red})}{|e|} (\psi(z) + \lambda) \quad 4.37$$

donde E_{eq}^{abs} y $E_{Os(II)/Os(III)}^{0,abs}$ son el potenciales de electrodo y el potencial estándar (en ausencia de interacciones) para la reacción



dado por:

$$E_{O_s(III)/O_s(II)}^{0,abs} = \left[\frac{\mu_{O_s(III)}^0 - \mu_{O_s(II)}^0}{|e|} \right] \quad 4.39$$

En la ecuación 4.37 ambos potenciales de electrodo están en la escala absoluta de potenciales^{235, 241}. El tercer término de dicha ecuación es un término de actividad, el cual puede parecer simple en apariencia ya que depende sólo de $\psi(z)$. Sin embargo, veremos que $\psi(z)$ debe ser determinado en forma autoconsistente con los perfiles de concentración de todas las especies en solución. Esto significa que todas las interacciones en la teoría se encuentran fuertemente acopladas y tienen un importante carácter no-local. Por lo tanto el término de actividad en la ecuación 4.37 no es puramente electrostático, sino que contiene contribuciones de todas y cada una de las interacciones presentes en la teoría.

Finalmente, el extremo del potencial semi-gran canónico respecto a $\psi(z)$ nos proporciona la ecuación de Maxwell para la electrostática:

$$\nabla (\varepsilon(z) \nabla \psi(z)) = - \langle \rho_Q(z) \rangle \quad 4.40$$

Es importante notar nuevamente la complejidad que se esconde en la ecuación 4.40. En ese sentido debemos considerar a esta ecuación como una ecuación Poisson-Boltzmann (P-B) generalizada, ya que mientras que P-B considera a la densidad de carga local como una función que depende solamente del potencial electrostático local²⁴², la teoría molecular considera el acoplamiento entre todas las interacciones y equilibrios químicos en el sistema. Este hecho puede apreciarse al considerar que la densidad de cargas en el término derecho de la ec. 4.40 depende de la distribución de probabilidad para las conformaciones del polímero dada por la ecuación 4.22, de los perfiles de densidad de las ecuaciones 4.23-4.26 y de las fracciones de oxidación y ionización que se determinan de las ecuaciones 4.32, 4.33 y 4.37, pero que a su vez todas estas funciones dependen de $\psi(z)$ y del resto de las interacciones y equilibrio químicos en el sistema.

Las condiciones de contorno para la ecuación 4.40 son el potencial electrostático en el metal, $(\psi^M + \lambda)$ y en el seno de la solución $(\psi^{bulk} + \lambda)$. Dado que λ es una contribución constante al potencial electrostático, podemos incluirla en la elección de las condiciones de contorno, es decir en la elección del cero del potencial electrostático. Si elegimos entonces $\psi^{bulk} = 0$ entonces ψ^M puede determinarse a partir del potencial absoluto de electrodo como²³⁵:

$$E_{eq}^{abs} = (\psi^M + \lambda) - (\psi^{bulk} + \lambda) + \frac{\Phi_{e^-}^M}{|e|} = \psi^M + \frac{\Phi_{e^-}^M}{|e|} \quad 4.41$$

donde Φ_{e-}^M es la función trabajo del metal. Notar que E_{eq}^{abs} y ψ^M en la ecuación 4.41 difieren solamente en una constante.

4.2.4 Determinación de la respuesta electroquímica de equilibrio

Compararemos las predicciones de la teoría con experimentos de Voltametría Cíclica (VC), donde el potencial del electrodo se barre a una velocidad v y se registra la respuesta en corriente. Cuando el potencial alcanza un valor dado, la dirección del barrido se invierte. La cupla redox da origen a un pico en el gráfico corriente-potencial durante el barrido anódico (aumento del potencial, oxidación de los centros redox, corriente positiva) y a otro durante el barrido catódico (disminución del potencial, reducción de los centros redox, corriente negativa). Cuando la velocidad de barrido es más lenta que cualquier limitación al proceso redox, los picos de oxidación y reducción son imágenes especulares.

La teoría molecular nos permite obtener la respuesta electroquímica en condiciones de equilibrio. Por condiciones de equilibrio entendemos el caso en el que los cambios en el potencial del electrodo ocurren mucho más lentamente que cualquier otro fenómeno de relajación del sistema. En otras palabras, para cada potencial del electrodo el sistema logra alcanzar su mínimo de energía libre. En un experimento de voltametría cíclica (VC), estas condiciones corresponden a velocidades de barrido (v) muy bajas. Para determinar la respuesta electroquímica en condiciones de equilibrio mediante la teoría molecular, debemos determinar el número de electrones en el sistema para distintos potenciales de electrodo. La diferencia en el número de electrones (dq) para dos potenciales de electrodo sucesivos (dE) da origen a la capacidad diferencial $C = (dq/dE)^{214}$, que para una VC en el límite $v \rightarrow 0$ es proporcional a la corriente que circula por el sistema (j): $C = j/v$

Aunque experimentalmente no es posible determinar de qué parte del sistema provienen los electrones que fluyen hacia o desde este, la teoría permite identificar dos contribuciones bien definidas a la capacidad del electrodo:

i. La capacidad no-redox, $C_{no-redox}$, que se origina en cambios en la carga en el metal con el potencial del electrodo y se encuentra influida por el apantallamiento de las moléculas de tiol, de polímero y por los iones móviles. En teorías más simple (por ej. Gouy-Chapman), esta capacidad es usualmente asociada a la carga/descarga de la doble capa. Experimentalmente, es la única contribución a la capacidad del electrodo para sistemas idealmente polarizables tal como podría ser un electrodo de gota colgante de mercurio inmerso en una solución de electrolito.

La capacidad no redox viene dada en la teoría por:

$$C_{no-redox} = \frac{\partial \sigma_M}{\partial E_{eq}^{abs}} \quad 4.42$$

donde la carga en el metal determinada a partir de

$$\sigma_M = -\varepsilon(z=0) \frac{\partial \psi}{\partial z}(z=0) \quad 4.43$$

ii. La capacidad redox, C_{redox} , proveniente de la oxidación/reducción de los centros redox. Esta se calcula a partir de la variación del número de sitios oxidados con el potencial del electrodo:

$$C_{redox} = F \frac{\partial \Gamma_{Os(III)}}{\partial E_{eq}^{abs}} = F \frac{\partial \int \langle n_{Os}(z) \rangle f_{Os}(z) dz}{\partial E_{eq}^{abs}} \quad 4.44$$

donde F es la constante de Faraday y $\Gamma_{Os(III)}$ es el cubrimiento superficial de centros osmios oxidados por unidad de área.

Es interesante notar que tradicionalmente se separan ambas contribuciones, despreciando cualquier acoplamiento entre ellas²⁴³ y empleando modelos independientes para su cálculo. Por ejemplo, la capacidad redox generalmente se calcula con la ecuación de Gouy-Chapman o (más comúnmente) se emplea una capacidad constante obtenida de los experimentos. Por otro lado, en la teoría molecular ambas contribuciones se determinan a partir del mismo marco teórico y por ello se encuentran acopladas.

4.2.5 Modelo molecular

Antes de resolver numéricamente el conjunto de ecuaciones discretizadas, debemos dar valores a los distintos parámetros que constituyen el modelo molecular del sistema. Esto incluyen la carga, volumen y forma de las moléculas, los valores de las energías libres estándar asociadas a las reacciones ácido-base (ec. 4.34 y 4.35) y redox (ec. 4.38) (constantes de equilibrio y potencial redox de la cupla) y las parámetros de interacción de vdW. Algunos de los parámetros empleados han sido compilados en la Tabla 1. En el caso de las cadenas de PAH-Os debemos incluir también un conjunto con las conformaciones posibles. Finalmente debemos fijar las condiciones experimentales, es decir la fuerza iónica y pH en el seno de la solución y el potencial de electrodo.

Comencemos con la capa del tiol. Su espesor es de 0.5 nm, el cual, como se discute al tratar los métodos numéricos de resolución en el Apéndice I, es igual al paso de discretización elegido. Por lo tanto todas las conformaciones de las cadenas de MPS son equiprobables y los únicos parámetros

relevantes son el cubrimiento superficial, $\sigma_{MPS} = N_{MPS}/A$, y el volumen molecular de una cadena, v_{MPS} . El cubrimiento superficial usado en el modelo corresponde al valor experimental de $4.6 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ ²⁴⁴. Los tioles cortos como el MPS se ensamblan en películas desordenadas con cubrimientos menores a una monocapa²⁴⁴, en contraste con las capas compactas observadas para los tioles largos⁷. En nuestro caso el cubrimiento superficial de MPS corresponde a un 80% del cubrimiento de monocapa y por lo tanto el agua y los iones pueden penetrar en la capa de MPS. Cálculos previos indican que las cadenas del polímero prácticamente no penetran en la capa del tiol y por lo tanto restringimos al mismo a la región $z > 0.5 \text{ nm}$. Basados en trabajos previos²²⁸ y estudios preliminares, asumimos que $\epsilon(z)$ es constante en las regiones polímero/solución ($z > 0.5 \text{ nm}$) y en la capa del tiol ($0 \text{ nm} < z < 0.5 \text{ nm}$), tomando valores $\epsilon_w = 78$ y $\epsilon_{tiol} = 3.8$ respectivamente. Este último valor se obtiene a partir de la fórmula de mezclado de Maxwell-Garnet^{228, 239} usando 78 y 2 para las constantes dieléctricas del agua y del tiol y el grado de cubrimiento del 80% de la monocapa.

Motivados por la alta densidad superficial del tiol, incluimos en la teoría el equilibrio ácido base del mismo. A pesar de que los ácidos sulfónicos se consideran como ácidos fuertes ($pK_a = 0$), la alta densidad de carga negativa presente en la capa de MPS desplaza el equilibrio de protonación, en un proceso conocido como regulación de carga²⁴⁵. Este efecto se discutirá en detalle en la sección 4.5.4.

El número de cadenas de PAH-Os adsorbidas sobre el tiol se mantiene siempre constante durante los cálculos. En otras palabras, el tiempo característico de desorción es mucho mayor que la duración del experimento y por lo tanto la minimización de la energía libre se lleva a cabo suponiendo que las cadenas se hallan adsorbidas irreversiblemente. Por lo tanto, sólo consideramos aquellas conformaciones de PAH-Os que presentan por lo menos un segmento entre $0.5 \text{ nm} < z < 1.0 \text{ nm}$. La teoría no predice la cantidad de polímero que se adsorbe durante el proceso de ensamblado, sino que calculamos dicho valor (2.1 segmentos/nm²) a partir de la carga de oxidación determinada de los experimentos de voltametría cíclica ($2.6 \pm 0.2 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$) y del cociente de grupos redox a segmentos de polímero (1:13) calculado a partir de mediciones de XPS (ver Capítulo II).

La teoría considera en principio todas las conformaciones del polímero, sin embargo en la práctica esto es sólo posible para cadenas de muy pocos segmentos (hasta ~ 15 segmentos/cadena). Sin embargo podemos obtener una muy buena estadística tomando un conjunto muy grande de conformaciones. En este trabajo empleamos 10^5 conformaciones generadas mediante un muestreo pesado (que muestrea preferencialmente las conformaciones colapsadas en la superficie), ver Apéndice I. Las cadenas de PAH-Os poseen un largo experimental (n) de aproximadamente ~ 780 segmentos de poli(alilamina). Este grado de polimerización es demasiado grande para obtener una buena estadística incluso con el muestreo pesado, afortunadamente hemos observado que la respuesta electroquímica y la estructura de la interfase no dependen del grado de polimerización a partir de $n =$

78 y hasta el máximo grado de polimerización estudiado ($n = 156$) y por ello modelamos las cadenas de 780 segmentos como 6 cadenas independientes de $n = 130$.

Analicemos ahora la elección de las constantes de equilibrio. El valor $pK_a = 11.0$ para las aminas en los grupos de alilamina se ha escogido en base al valor esperado para una amina primaria (10.6^{246}) y la evidencia experimental del corrimiento del potencial redox aparente con el pH. El potencial estándar de los grupos Os se tomó igual a 0.265 V (vs. Ag/AgCl), basados en las mediciones de potencial Donnan realizadas en el Capítulo III y el valor medido para la cupla en solución¹⁶². Es muy importante recordar que los valores de pK y E° empleados en la teoría corresponden a los grupos en la solución en ausencia de interacciones y no a los valores aparentes en las condiciones del experimento. La teoría molecular predice los valores de pK y E° aparentes a partir de los valores para los grupos aislados y los términos de actividad que surgen al considerar las distintas interacciones.

Para determinar ψ^M desde E_{eq}^{abs} a partir de la ec. 4.41 necesitamos conocer la función trabajo del metal, Φ_e^M , que aproximamos con la función trabajo del oro policristalino, -4.7 eV²⁴⁷. Este valor es una estimación, porque se sabe que la función trabajo y el potencial de carga cero del oro policristalino cambian al adsorber tioles²⁴⁸. Afortunadamente, nuestros cálculos revelaron que la elección de Φ_e^M no tiene una gran influencia en las curvas de capacidad vs. potencial predichas por la teoría.

Especies en Solución					
Especie		Carga, q_i	Volumen Molecular, v_i		
Agua		0	30 \AA^3		
Cationes		+1	33.5 \AA^3		
Aniones		-1	33.5 \AA^3		
Protones		+1	30 \AA^3		
Hidroxilos		-1	30 \AA^3		
Especies Adsorbidas					
Especie		Carga, q_i	Volumen, v_i	Constante de Equilibrio	Cubrimiento Superficial (mol.cm^{-2})
PAH-Os	Segmento de alilamina	+ 1 (NH_3^+) 0 (NH_2)	113 \AA^3	$pK_b = 11.0$	$3.5 \cdot 10^{-10}$
	Grupo Redox (complejo de Os)	+2 (Os^{III}) +1 (Os^{II})	1770 \AA^3	$E_{\text{Os(III)/Os(II)}}^0 = 0.265$ V (vs. Ag/AgCl)	$2.65 \cdot 10^{-11}$
Molécula de Tiol (MPS)		-1 (SO_3^-) 0 (HSO_3)	580 \AA^3	$pK_a, \text{MPS} = 0.0$	$4.6 \cdot 10^{-10}$

Tabla 1: Modelo molecular para el sistema Au/MPS/PAH-Os/electrolito.

Las interacciones de vdW cumplen un rol importante en nuestro sistema. Al comparar el tamaño de una cadena de 780 segmentos en ausencia de interacciones ($n^{1/2}l = 14$ nm donde $l = 0.5$ nm es el tamaño del monómero³⁹) y los espesores experimentales determinados mediante elipsometría para una

capa de PAH-Os sobre oro tiolado (que nunca exceden los 2 nm), notamos que las cadenas de PAH-Os se hallan colapsadas sobre la superficie. Esta observación puede explicarse considerando fuertes interacciones de vdW polímero-polímero y polímero-superficie. El carácter hidrofóbico de la PAH se refleja en el ángulo de contacto observado para películas terminadas en este polication que es siempre mayor al medido para películas terminadas en otros poli-iones^{102, 249}. Por otro lado, el complejo de osmio piridina-bipiridina tiene también un fuerte carácter hidrofóbico y sólo es soluble en agua por su carga electrostática. Empleamos por lo tanto condiciones de solvente pobre para las cadenas de PAH-Os, lo que se refleja en la elección de los parámetros de vdW discutidos en el Apéndice I y calculados según la referencia 238. En la bibliografía de polímeros se conoce como temperatura θ a la temperatura para la cual las atracciones hidrofóbicas segmento-segmento cancelan exactamente a las repulsiones de volumen excluido y por lo tanto la distancia entre los extremos terminales del polímero sin carga en solución sigue una distribución gaussiana (conformación ovillada). Un solvente en estas condiciones se llama solvente θ ²³⁷. A modo de comparación, el parámetro de vdW empleado corresponde a una temperatura efectiva de 0.75θ ²³⁸, es decir que las interacciones hidrofóbicas son 1.33 veces más fuertes que para un polímero en un solvente θ . Notar que el agua es un solvente pobre para el esqueleto de la PAH-Os (el esqueleto es hidrofóbico), pero la presencia de grupos cargados desfavorece la agregación de las moléculas y por lo tanto la calidad efectiva del solvente dependerá fuertemente del componente electrostático. Las interacciones entre los segmentos del polímero y los grupos osmio con la superficie tiolada (dadas por la ecuación 4.17) tienen energías de interacción de 1.0 y 2.0 kT y un rango de 0.5 nm y 1.0 nm, respectivamente.

4.3 Comparación con los experimentos

La habilidad de la teoría molecular de predecir la electroquímica de equilibrio del sistema nos permite validar sus predicciones mediante experimentos. Para ello preparamos electrodos modificados con una capa de PAH-Os y medimos la respuesta electroquímica empleando voltametría cíclica en soluciones de NaNO_3 . La elección del electrolito de medición es no trivial, ya que experiencias previas realizadas con NaCl mostraron grandes cambios de la capacidad del electrodo con la fuerza iónica, probablemente originados en la adsorción de Cl^- sobre el metal. El pH de la solución se ajustó mediante el agregado de NaOH o HNO_3 1 mM. El valor de pH informado corresponde al promedio entre los valores registrados antes e inmediatamente después del experimento de VC que difirieron siempre en menos que 0.5 unidades. Los potenciales de unión líquida fueron estimados empleando la ecuación de Henderson²⁵⁰ y usados para corregir las curvas voltamétricas experimentales.

Las curvas teóricas corriente-potencial para condiciones de equilibrio pueden calcularse a partir de la capacidad teórica del electrodo mediante:

$$\dot{j} = \dot{j}_{no-redox} + \dot{j}_{redox} = (C_{no-redox} + C_{redox})v \quad 4.45$$

donde v es la velocidad de barrido. Para comparar la teoría y los experimentos debemos traducir los potenciales de electrodo teóricos en la escala absoluta de potenciales a la escala de referencia dada por el electrodo de Ag/AgCl. Basados en el trabajo de Trasatti²³⁵ acerca los potenciales absolutos de electrodo, escribimos

$$E^{abs} = E_{Ag/AgCl}^{abs} + E^{Ag/AgCl} \quad 4.46$$

donde $E_{Ag/AgCl}^{abs}$ es el potencial del electrodo de Ag/AgCl en la escala absoluta (-4.65 V) y $E^{Ag/AgCl}$ es el potencial medido contra Ag/AgCl. Esta ecuación puede usarse además para calcular $E_{Os(II)/Os(III)}^{0,abs}$ (-4.385 V) en la ec. 4.37 a partir del potencial de la cupla redox frente a Ag/AgCl. La ecuación 4.46 se ha empleado para convertir los potenciales teóricos nuevamente a la escala Ag/AgCl que ha sido usada en todos los gráficos de este Capítulo.

Debemos recalcar nuevamente que la ecuación 4.45 sólo es válida cuando todos los sitios redox en la película se hallan en equilibrio electroquímico con el electrodo de oro, o sea que el tiempo característico del experimento es mucho mayor que los tiempos característicos de transferencia electrónica desde el metal a los grupos osmio, de transporte difusional de carga redox y de relajación de las especies móviles y adsorbidas. Los experimentos fueron por lo tanto realizados a baja velocidad de barrido (0.025 V/s). Los voltagramas experimentales (ver Figura 3) muestran una separación entre los picos de oxidación y reducción casi nula y una carga redox constante para $v < 0.1$ V/s confirmando que la condición de equilibrio se cumple para el transporte y la transferencia de carga redox.

La Figura 3 muestra la comparación entre las curvas corriente-potencial experimentales y teóricas para un electrodo de Au/MPS/PAH-Os en soluciones de distinta fuerza iónica (Figura 3A) y pH (Figura 3B). Los experimentos en la Figura 3B se realizaron a baja fuerza iónica. Como discutiremos más adelante, en esa condición los cambios en la posición de pico con el pH son máximos. En el caso de los voltagramas a distintas fuerzas iónicas elegimos trabajar a pH 3 para maximizar el poder regulador de la solución sin necesidad de usar un buffer. Observamos en la figura que las curvas corriente-potencial teóricas predicen correctamente la posición y forma de los picos y la capacidad no-redox.

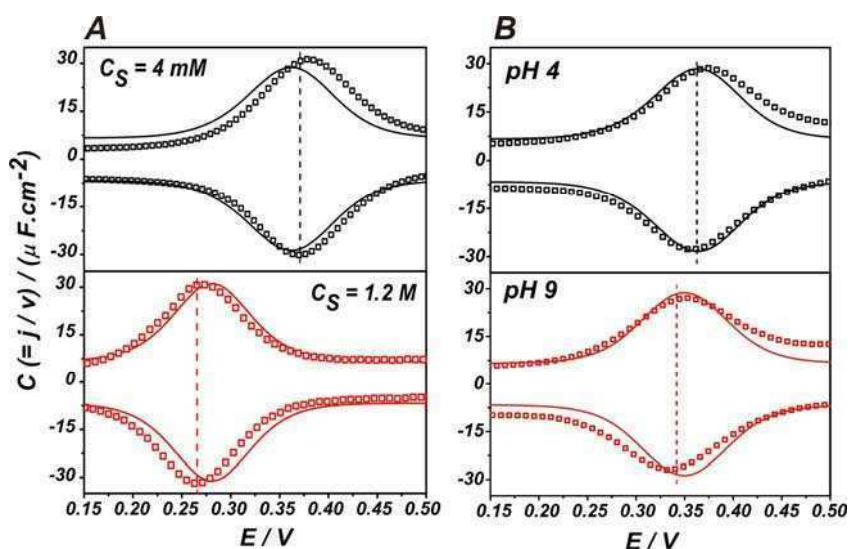


Figura 3: Comparación entre curvas corriente potencial experimentales (cuadrados, $v = 0.025$ V/s) y teóricas (líneas sólidas) para un electrodo modificado Au/MPS/PAH-Os en soluciones A) de distinta fuerza iónica y pH 3; B) de distinto pH, preparadas con soluciones 1 mM NaOH y 1 mM HNO₃ conteniendo 4 mM NaNO₃. El potencial de pico promedio para las curvas experimentales se muestra en línea de puntos.

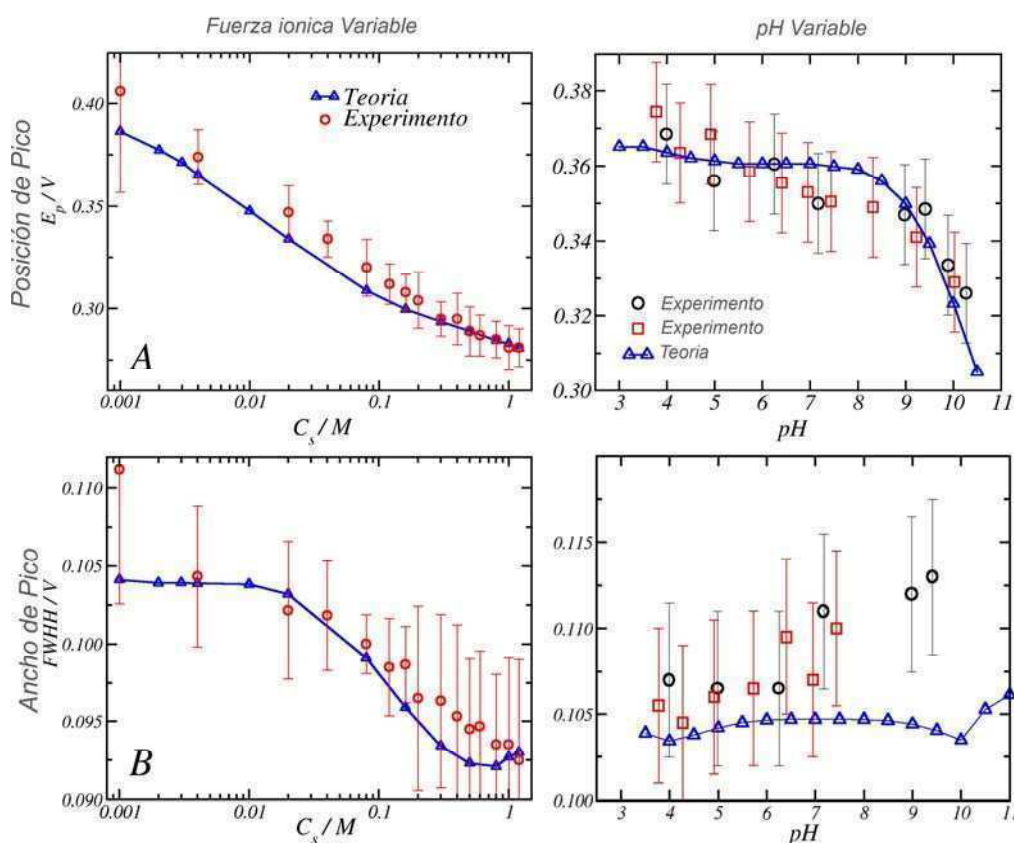


Figura 4: Comparación entre los potenciales y anchos de pico experimental y teóricos para soluciones de distinta fuerza iónica y pH 3 y soluciones de distintos pH preparadas desde soluciones 1 mM NaOH y 1 mM HNO₃ conteniendo 4 mM de NaNO₃. Las mediciones realizadas a distinta fuerza iónica son el promedio de tres experimentos realizados con tres electrodos distintos y las barras de error indican tres desviaciones estándar del promedio. Se analizaron dos electrodos distintos en los experimentos a pH variable, indicados con círculos y cuadrados. Las barras de error en este caso son una estimación obtenida de experimentos con tres electrodos distintos en una solución de HNO₃ 1 mM y NaNO₃ 4 mM. En todos los casos se promediaron los valores de posición y ancho de los picos de oxidación y reducción.

Para realizar una comparación sistemática elegimos dos características importantes de las curvas voltamétricas: la posición del pico (E^p) y el ancho de pico a media altura ($FWHH$). En ambos casos empleamos los valores promedio entre los picos de oxidación y de reducción. La Figura 4 muestra los resultados obtenidos para mediciones y cálculos realizados para soluciones de distinto pH y fuerza iónica. Se observa que la teoría predice cuantitativamente las observaciones experimentales en todos los casos, salvo para el ancho de pico en función del pH. En este caso predice correctamente el incremento en el ancho de pico al aumentar el pH, aunque la teoría predice que este incremento ocurre a un pH mayor y en una magnitud menor que el efecto experimental. Una posible explicación a esta discrepancia puede tener origen en una corriente oxidativa que aparece a pH 9-10 en $E \sim 0.55-0.6$ V y que dificulta la medición del ancho del pico pero no de su posición.

Además de estudiar la respuesta electroquímica de equilibrio, podemos emplear la teoría para predecir información estructural del sistema, como su espesor. El valor predicho puede contrastarse con el determinado mediante elipsometría *in-situ*. Definimos entonces un espesor medio teórico, $\langle z \rangle$, como el primer momento de la distribución de densidad del polímero:

$$\langle z \rangle = \frac{\int (\langle \phi_p(z) \rangle + \langle \phi_{os}(z) \rangle) (z - \delta_{MPS}) dz}{\int (\langle \phi_p(z) \rangle + \langle \phi_{os}(z) \rangle) dz} \quad 4.47$$

De los experimentos de elipsometría *in-situ* (Apéndice I en Capítulo V), tenemos el espesor para una capa de PAH-Os en una solución de KNO_3 0.2 M de pH 7.3. Este valor (1.5 nm) se compara favorablemente con el predicho por la teoría molecular (1.2 nm) para las mismas condiciones experimentales. Esta comparación es aproximada, ya que la interpretación de las mediciones de elipsometría supone un perfil de densidad de polímero tipo escalón, es decir una interfase película/electrolito bien definida, mientras que la teoría muestra (sección 4.5.1) que esta interfase es más bien difusa.

4.4 Análisis de la respuesta electroquímica y comparación con modelos simples

El punto de partida para describir la respuesta voltamétrica de especies electroactivas adsorbidas está basado en el trabajo de Gileadi y Srinivasan²⁵¹. Se han desarrollado teorías y modelos simples con el fin de describir e interpretar las desviaciones al comportamiento ideal. La principal diferencia entre estos y la teoría molecular es que los primeros abarcan sólo aspectos puntuales del problema y por ello se basan en modelos muy simplificados del mismo o en observaciones fenomenológicas. Por otro lado, la teoría molecular busca proporcionar una descripción completa, autoconsistente y basada en primeros principios (dentro de las aproximaciones realizadas). Otra diferencia de la teoría molecular con los modelos simples es que esta no contiene parámetros ajustables libres, aunque si contiene

parámetros moleculares que pueden ser desconocidos (ej. energías de interacción de vdW entre segmentos) y por lo tanto se requiere una estimación basada en cálculos más detallados o en información experimental. Podemos considerar por lo tanto a la teoría molecular como una generalización de los modelos simples y comparar las predicciones de ambos para comprender mejor las aproximaciones realizadas y determinar sus condiciones de validez.

4.4.1 Posición de pico en función de la fuerza iónica

La dependencia del potencial de pico con la fuerza iónica no es nueva para nosotros, ya que hemos analizado situaciones similares en el Capítulo III para multicapas de polielectrolitos mediante el modelo de Donnan¹⁹⁴. La posición del pico voltamétrico predicha por este modelo es:

$$E^p = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_F + (C_F^2 + 4C_s^2)^{1/2}}{2C_s} \right) \quad 4.48$$

donde C_s es la concentración del electrolito 1:1 en contacto con la película y C_F la concentración de cargas fijas en la película, que suele tratarse como un parámetro de ajuste.

El modelo de Donnan es válido cuando la longitud de Debye, κ^{-1} , es mucho menor que el espesor de la película, d (ver Introducción). En el otro extremo, cuando $\kappa^{-1} \gg d$, la diferencia entre el potencial aparente y el potencial formal viene dada por el potencial de superficie (o potencial de Gouy-Chapman)³⁰:

$$E^p = E^0 + \phi_S = E^0 + \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsinh} \left[\frac{\sigma_M}{(8c_s \varepsilon_r \varepsilon_0 RT)^{1/2}} \right] \quad 4.49$$

donde ε_r es la permitividad dieléctrica relativa, ε_0 la permitividad eléctrica del vacío y σ_M es la densidad de carga en la superficie y (al igual C_F en la ecuación de Donnan) es un parámetro de ajuste.

Mientras que en el caso de multicapas de polielectrolitos, la condición $\kappa^{-1} < d$ es generalmente válida, la monocapa presenta $d \sim 1.5$ nm y para el intervalo de fuerza iónica empleada tenemos $0.3 \text{ nm} < \kappa^{-1} < 50$ nm. Esto significa que ninguno de los dos modelos simples es estrictamente aplicable. Ohshima y Ohki mostraron que la ecuación de P-B en el caso $\kappa^{-1} \sim d$ carece de solución analítica y propusieron una solución numérica. Esta es sin embargo inaplicable a nuestro sistema en forma estricta, ya que supone una discontinuidad en la densidad del polímero para la interfase película/electrolito, mientras que en la teoría esa discontinuidad no existe (ver sección 4.5).

En la Figura 5 se muestran los resultados de posición de pico en función de la fuerza iónica a pH 3 y los mejores ajustes con los modelos de Donnan ($C_F = 0.20$ M y $E^0_{Os(III)/Os(II)} = 0.28$ V) y Gouy-Chapman ($\sigma_S = 3.02$ $\mu\text{C cm}^{-2}$ y $E^0_{Os(II)/Os(III)} = 0.27$ V). Ambos modelos ajustan correctamente los experimentos, pero debemos preguntarnos que información sobre el sistema contienen los parámetros de ajuste, C_F y σ_S . Podemos estimar la concentración de cargas fijas, C_F , dividiendo el número de grupos positivos por unidad de área por el espesor de la película (1.5 nm). El primer dato puede obtenerse a partir de la integral de la carga redox medida por CV, que nos da $2.65 \cdot 10^{-11}$ mol. cm^{-2} para los grupos osmios y (a partir de la relación Os/NH₃⁺) $3.5 \cdot 10^{-10}$ mol. cm^{-2} para los grupos aminos (a los cuales suponemos todos protonados por estar a pH 3). Obtenemos un valor de C_F de 2.5 M, que es mucho mayor que el valor obtenido mediante el ajuste de la ecuación de Donnan (notar que en este cálculo hemos empleado sólo valores experimentales, sin participación de la teoría molecular). Esta diferencia proviene del efecto de la capa del tiol sobre la electrostática de los grupos osmio en la película. Por otro lado, es posible estimar la carga superficial como la suma de cargas de las diferentes especies en la interfase. A partir de los cubrimientos superficiales anteriores tenemos cargas electrostáticas de 2.56 y 33.3 $\mu\text{C.cm}^{-2}$ para los complejos de osmio y grupos amino, respectivamente y una carga superficial de -43.0 $\mu\text{C.cm}^{-2}$ para el tiol²⁴⁴. Esto nos da una carga neta negativa de -7.1 $\mu\text{C.cm}^{-2}$. La teoría molecular muestra que la carga en el metal es positiva (1.0 $\mu\text{C.cm}^{-2}$ para pH 3 y fuerza iónica 4 mM), aunque su valor no alcanza para explicar la diferencia en el signo de la carga superficial total. La teoría muestra además que una fracción de los grupos sulfonatos en la capa de MPS se hayan parcialmente protonados para minimizar las repulsiones electrostáticas. Considerando esta fracción ($f_{c,MPS} = 0.76$ para pH 3 y fuerza iónica 4 mM) y la carga en el metal recuperamos una carga superficial de 4.2 $\mu\text{C.cm}^{-2}$, cercana al valor del ajuste de 3.02 $\mu\text{C cm}^{-2}$. Este resultado muestra que si consideramos las cargas electrostáticas de cada uno de los componentes de la película (cuya densidad superficial se obtiene del experimento, sin participación alguna de la teoría), tendríamos $\sigma_S \ll 0$ y deberíamos observar una pendiente negativa en el gráfico de E^p vs. C_S . Sólo considerando la regulación de carga del tiol es posible explicar el resultado experimental.

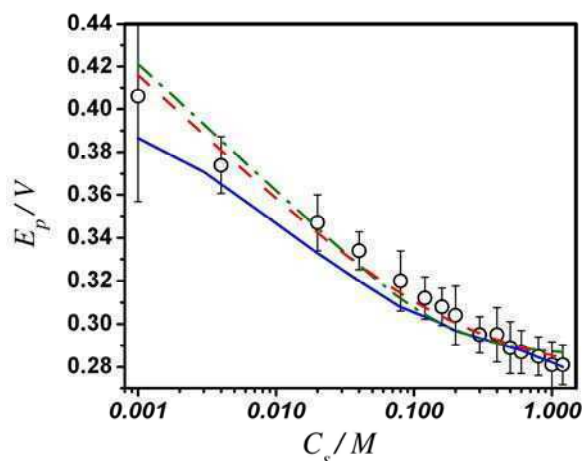


Figura 5: Potencial de pico en función de la concentración de sal (ver panel superior izquierdo en la Figura 4). Se muestran las predicciones de la teoría molecular (línea sólida) y los mejores ajustes con el modelo de partición Donnan (ec. 4.48, línea de punto y raya) y potencial superficial (ec. 4.49, línea de raya).

4.4.2 Posición de pico en función del pH

En la Figura 4 mostramos resultados experimentales y predicciones teóricas para dependencia del potencial del pico voltamétrico con el pH. Observamos que el potencial de pico disminuye al aumentar el pH, lo cual es consistente con los experimentos para multicapas examinados en el Capítulo III. La Figura 6 muestra cálculos teóricos para un intervalo extendido de pH y distintas fuerzas iónicas. Se observan tres zonas bien definidas. En la región **I** ($\text{pH } 3 < \text{pH} < 10$), el número de cargas positivas en la película (dado por la suma de los grupos amino y complejos de osmio) se mantiene prácticamente constante y por lo tanto la posición de pico es independiente del pH. En la región **II**, $10 < \text{pH} < 12$, la protonación de los grupos amino en la película decrece al aumentar el pH lo que produce una disminución en la diferencia de potencial electrostático entre la película y la solución y por lo tanto el potencial redox decrece. Finalmente, en la región **III**, $\text{pH} > 12$, la mayor parte de los grupos amino se hayan deprotonados y la posición de pico se vuelve nuevamente independiente del pH. En las región **III** el potencial aparente puede volverse menor que el potencial formal de la cupla (0.265 V), por el efecto de las cargas negativas del tiol. Este efecto también da origen al pequeño incremento en el potencial de pico observado a bajo pH, debido a la protonación de los grupos sulfonatos en el tiol.

La forma de las curvas en la Figura 6 se asemeja a las obtenidas por el mecanismo de $1e^-/1H^+$ ^{206, 252}, en el cual una cupla redox que contiene un grupo ácido o base débil transfiere un electrón y un protón cuando $\text{p}K_a^{\text{ox}} < \text{pH} < \text{p}K_a^{\text{red}}$ (donde $\text{p}K_a^{\text{ox}}$ y $\text{p}K_a^{\text{red}}$ son las constantes ácido-base del complejo oxidado y reducido). Si bien en nuestro caso el acoplamiento entre los grupos redox y ácido-base es mucho más débil dado que está basado principalmente en interacciones electrostáticas, podemos hacer una

analogía con el mecanismo de $1e^-/1H^+$. La Figura 7 muestra los 4 estados posibles que surgen al considerar los estados oxidado/reducido de los grupos osmio y protonado/deprotonado de los grupos amino.

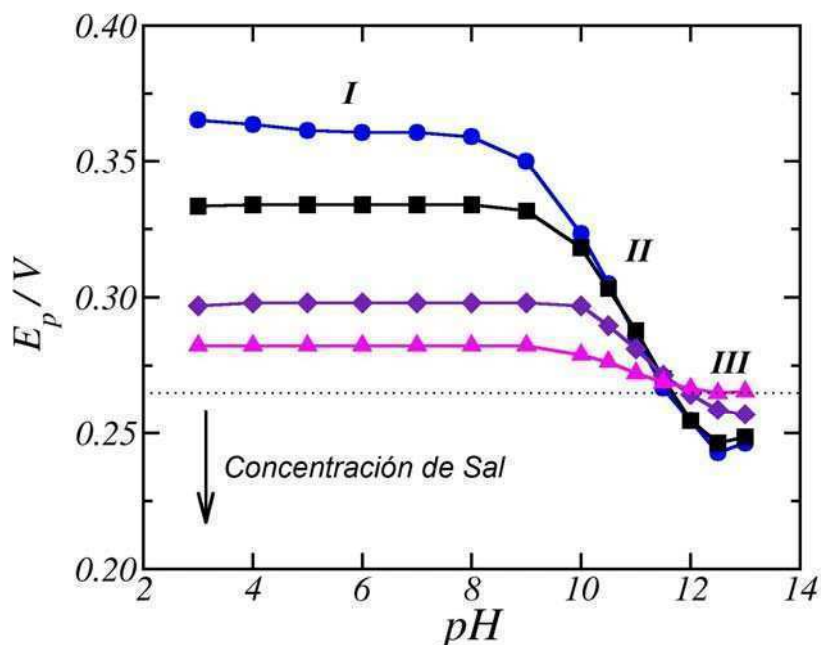


Figura 6: Potencial de pico en función del pH de la solución para voltametrías predichas teóricamente para un electrodo Au/MPS/PAH-Os en soluciones de distinta concentración de sal agregada. La línea punteada indica el potencial estándar de la cupla en solución acuosa. C_s : 0.004 (círculos), 0.02 (cuadrados), 0.2 (diamantes) y 1 (triángulos) M.

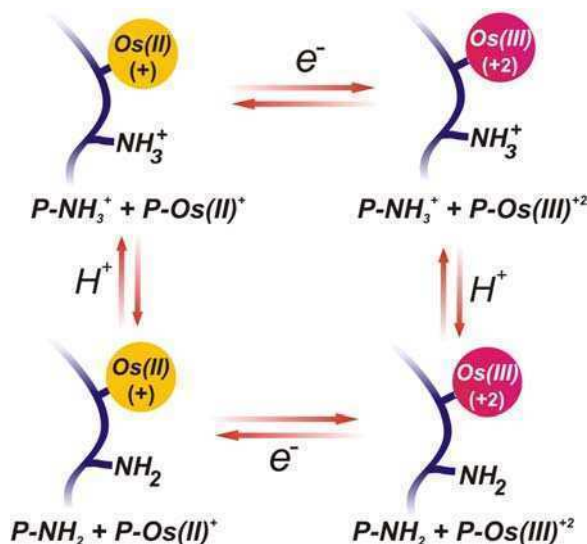


Figura 7: Esquema de cuadrado para una película de Au/MPS/PAH-Os mostrando la analogía con una cupla de $1e^-/1H^+$. El esqueleto polimérico se denota con P-.

Es tentador intentar emplear el formalismo de $1e^-/1H^+$ ^{225, 226} para explicar los datos de potencial de pico en función del pH, comparando los parámetros de ajuste (pK_a^{ox} y pK_a^{red}) con los pK_a aparentes predichos por la teoría para la película totalmente oxidada y totalmente reducida. Recordemos que la teoría nos da un valor de pK_a aparente al incluir un término de actividad al valor de pK_a del grupo en ausencia de interacciones. Definimos entonces el pK_a aparente como el pH en el cual la mitad de los grupos aminos en la película se hayan protonados. Como existe una distribución inhomogénea de grupos aminos y de estados de protonación dentro de la película (que se discutirán en la sección 4.5.1), definimos la fracción promedio de grupos aminos cargados, $\langle f_c \rangle$, como:

$$\langle f_c \rangle = \frac{\int \langle n_P(z) \rangle f_c(z) dz}{\int \langle n_P(z) \rangle dz} \quad 4.50$$

Al ajustar los resultados teóricos de la Figura 6 con el modelo de $1e^-/1H^+$, obtenemos $pK_a^{ox} = 11.5$ y $pK_a^{red} = 9.6$ para $C_s = 0.004$ M, que se comparan pobremente con los valores de pH obtenidos de la ecuación 4.50 para las película totalmente oxidada o totalmente reducida y $\langle f_c \rangle = 0.5$, $pK_a^{ox} = 11.8$ y $pK_a^{red} = 11.7$, respectivamente. Por lo tanto, la analogía del sistema PAH-Os con cuplas dependientes del pH es útil desde el punto de vista cualitativo, pero debe tenerse cuidado al realizar comparaciones cuantitativas. Encontramos que el pH en el punto de inflexión de la Figura 6 es buena forma de estimar el pK_a aparente en la película. Por ejemplo para $C_s = 0.004, 0.2$ y 1 M tenemos un pH en el punto de inflexión de 11.1, 11.2 y 10.8, que se comparan favorablemente con los valores de pK_a aparente calculados con la ecuación 4.50 para $\langle f_c \rangle = 0.5$ y $E = E^{pico}$, que valen 11.8, 11.2, 11.0, respectivamente.

4.4.3 Ancho de pico

La capacidad redox ideal para una cupla redox de $1e^-$ adsorbida sobre el electrodo describe una curva con un ancho a media altura de 90.6 mV (a 25°C)¹⁴⁶. La Figura 4 muestra sin embargo desviaciones importantes a este valor, en particular a baja fuerza iónica. En general estas desviaciones son analizadas en términos del modelo de Brown y Anson²⁰⁸, que considera cambios en los coeficientes de actividad de las especies adsorbidas al variar la fracción de oxidación, debido la presencia de interacciones laterales. Suponiendo una energía de interacción lateral que cambia linealmente con la fracción de grupos oxidados, podemos reescribir la ecuación de Nernst como:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{f_{Ox}}{1 - f_{Ox}} \right) - \frac{RT}{F} b \Gamma_{Os} f_{Ox} \quad 4.51$$

donde E^0 es el potencial redox de la cupla, f_{Ox} es la fracción de grupos oxidados, Γ_{Os} es el cubrimiento superficial de los centros osmio y b es un parámetro de interacción que se obtiene al ajustar curvas experimentales ($\beta = r_O + r_R$ en el trabajo original). La curva capacidad-potencial está dada por²⁰⁸:

$$\frac{i}{v} = \frac{n^2 F^2 \Gamma_{Os}}{RT} \frac{f_{Ox} (1 - f_{Ox})}{1 - f_{Ox} \Gamma_{Os} b (1 - f_{Ox})} \quad 4.52$$

En la Figura 8 mostramos los picos de oxidación experimentales (luego de la sustracción de la línea de base) medidos a dos fuerzas iónicas extremas y los mejores ajustes con la ecuación 4.52. Como es de esperar, el parámetro de interacción es mucho mayor a baja fuerza iónica ($-15.10^9 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_s = 1 \text{ mM}$) que a alta ($-6.0.10^9 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_s = 1.2 \text{ M}$).

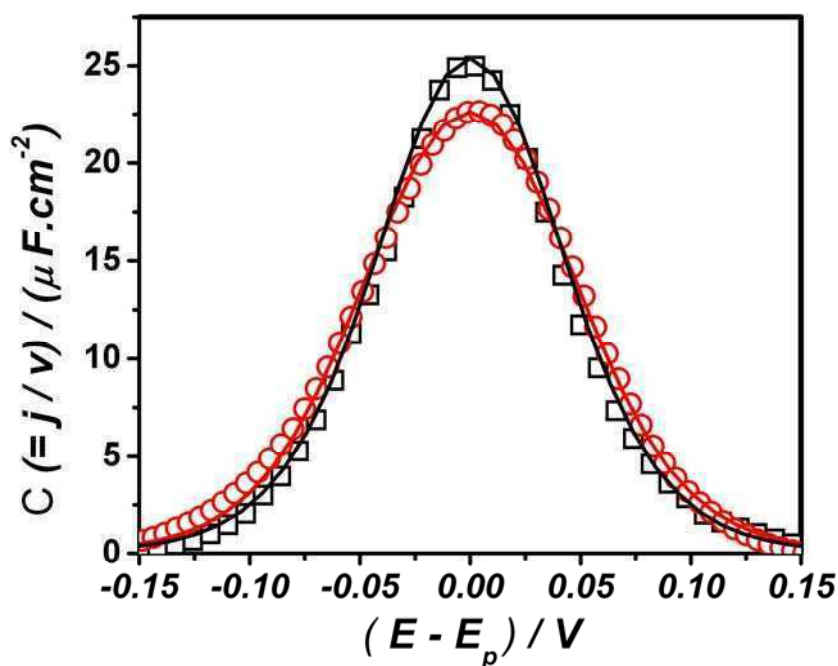


Figura 8: Voltametrías experimentales para $C_s = 1 \text{ mM}$ (cuadrados) y $C_s = 1.2 \text{ M}$ (círculos) en las mismas condiciones que la Figura 3A. Los mejores ajustes con el modelo de interacciones laterales (ecuación 4.52) se muestran en líneas sólidas. Los parámetros de ajuste son $b = -6.0.10^9 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ($C_s = 1.2 \text{ M}$) y $-15.0.10^9 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ($C_s = 1 \text{ mM}$) con $\Gamma_{Os} = 2.94.10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$

Es importante notar que el modelo de Brown y Anson es fenomenológico: permite ajustar los datos experimentales pero no proporciona información acerca del origen de las interacciones laterales o su dependencia de las condiciones experimentales. Por otro lado la teoría molecular es en ese aspecto predictiva y puede emplearse para calcular el parámetro b sin necesidad de ajustar los datos experimentales. Para ello hay que definir un potencial aparente de la cupla, E_{ap}^0 , como el potencial estándar más el término de actividad. De la ecuación 4.51 tenemos:

$$E_{ap}^0 = E^{0'} - \frac{RT}{F} b \Gamma_{Os} f_{Ox} \quad 4.53$$

Reescribimos la ecuación de Nernst en términos de concentraciones:

$$E = E_{ap}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{f_{Ox}}{1 - f_{Ox}} \right) \quad 4.54$$

Dado que el grado de oxidación de los grupos osmio en la teoría depende de la distancia al electrodo, tomemos f_{Ox} como el grado de oxidación promedio, $\langle f_{Os} \rangle$ (tal como hicimos con f_c en la ecuación 4.50):

$$f_{Ox} = \langle f_{Os} \rangle = \frac{\int \langle n_{Os}(z) \rangle f_{Os}(z) dz}{\int \langle n_{Os}(z) \rangle dz} \quad 4.55$$

Podemos ahora determinar E_{ap}^0 mediante la teoría molecular para un potencial de electrodo dado empleando las ecuaciones 4.54 y 4.55. Los parámetros de interacción de Brown y Anson, b , pueden estimarse de la pendiente del gráfico de E_{ap}^0 vs $\langle f_{Os} \rangle$ (ver ecuación 4.53 y Figura 9). Obtenemos así $b = -22.0 \cdot 10^9 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ($C_s = 1 \text{ mM}$) y $3.4 \cdot 10^9 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ($C_s = 1.2 \text{ M}$), en buen acuerdo con los valores determinados mediante el método de Anson en la figura 8 ($-15.10^9 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ para $C_s = 1 \text{ mM}$ y $-6.0 \cdot 10^9 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ para $C_s = 1.2 \text{ M}$). Notar que la curva de 1mM de la Figura 9 se aleja del comportamiento lineal predicho por el modelo de Brown y Anson a bajos potenciales.

Además del modelo de Brown y Anson existen otras interpretaciones para las desviaciones al ancho de pico ideal. Albery y Boutelle²¹⁰ propusieron la existencia de distintos entornos y por lo tanto distintos E_{ap}^0 locales dentro de la película. Este concepto también es contemplado por la teoría molecular porque el potencial redox aparente es función de la distancia al electrodo (ver sección 4.5). Sin embargo, el hecho de que los parámetros predichos por la teoría y obtenidos mediante el ajuste de los datos experimentales mediante al modelo de Brown y Anson sean tan similares indica que la desviación al ancho de pico ideal se debe principalmente en nuestro sistema a las interacciones laterales y no a la existencia de distintos entornos locales.

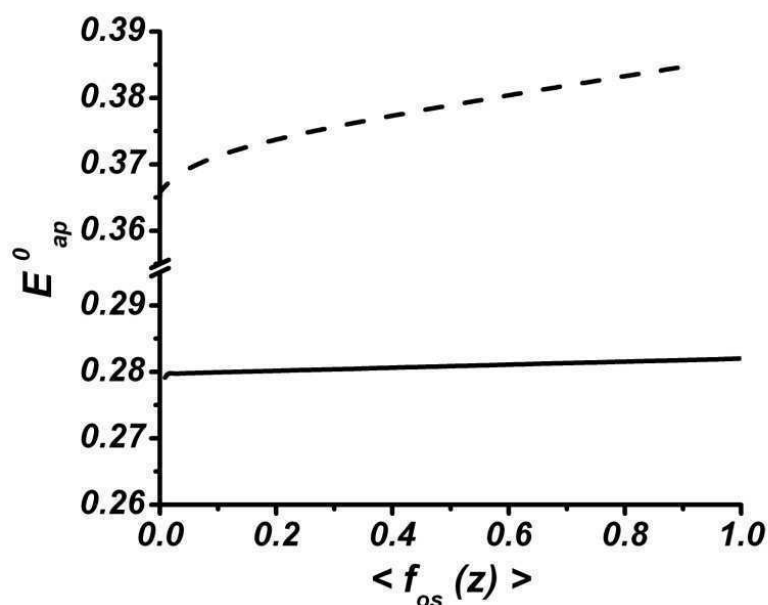


Figura 9: Potencial aparente de la cupla Os(III)/Os(II) en función de la fracción promedio de grupos osmio oxidados para las dos fuerzas iónica empleadas en la Figura 8, 1 mM (línea de raya) y 1.2 M (línea continua) y pH 3. Los parámetros de interacción lateral de Brown y Anson, b , determinados de la pendiente de este gráfico de acuerdo a la ecuación 4.53 son $-3.4 \cdot 10^9 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ($C_s = 1.2 \text{ M}$) y $-22.0 \cdot 10^9 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ($C_s = 1 \text{ mM}$).

4.4.4 Efecto del modelo molecular en la respuesta electroquímica

Es interesante poder vincular la respuesta electroquímica de un sistema con sus propiedades estructurales. En ese sentido la teoría molecular tiene una ventaja significativa respecto a modelos previos, ya que es predictiva y por lo tanto nos permite realizar experimentos teóricos estudiando el efecto de las distintas variables. Por otro lado, estos experimentos nos permiten entender la sensibilidad de la respuesta electroquímica a los parámetros de la teoría y chequear entonces la elección de algunos de ellos. Siguiendo esta lógica, definamos modelos moleculares alternativos a aquel presentado en la sección 4.2.5.

El modelo molecular “solvente bueno” supone un polímero más hidrofílico, caracterizado por un parámetro de vdW segmento-segundo, $\chi(|z-z'|)$ igual a cero. En este caso las cadenas ya no colapsan sobre el electrodo. La Figura 10 muestra los parámetros de pico predichos con este modelo. Se observa que el potencial de pico es sistemáticamente menor que en el modelo de PAH-Os, debido a que una distribución menos compacta de grupos positivos implica una menor concentración local de estos y un potencial electrostático menos positivo dentro de la película. Una menor dependencia del entorno electrostático local con el potencial de electrodo explica que el ancho de pico sea más cercano al valor ideal. Aunque las diferencias en la respuesta electroquímica respecto al modelo molecular de la PAH-Os definido en la sección 4.2.5 sean relativamente pequeñas (por lo menos frente a los errores experimentales), el solvente pobre en el modelo de PAH-Os está justificado por la predicción del

espesor medio, ya que el modelo de solvente bueno predice $\langle z \rangle = 5.8$ nm (ver ecuación 4.47), muy alejado del valor de espesor elipsométrico de 1.5 nm.

En un segundo ejemplo, consideremos un polímero que presenta grupos redox más pequeños que el complejo de osmio piridina-bipiridina de la PAH-Os. En el modelo molecular de “centros redox pequeños” estos grupos tienen un radio de 4.6 Å (estimado por ejemplo para un complejo de amino rutenio²⁵³), en lugar de 7.5 Å. La Figura 10 muestra que el tamaño del centro redox influye notablemente en los parámetros de pico. En particular, la pendiente del gráfico de potencial de pico en función del logaritmo decimal de la fuerza iónica tiene una pendiente de 22 mV en la zona de bajas fuerzas iónicas, muy alejada de la pendiente esperada de 59.1 mV predicha por el modelo de Donnan. Analizaremos este efecto más abajo, al considerar la organización molecular de la película.

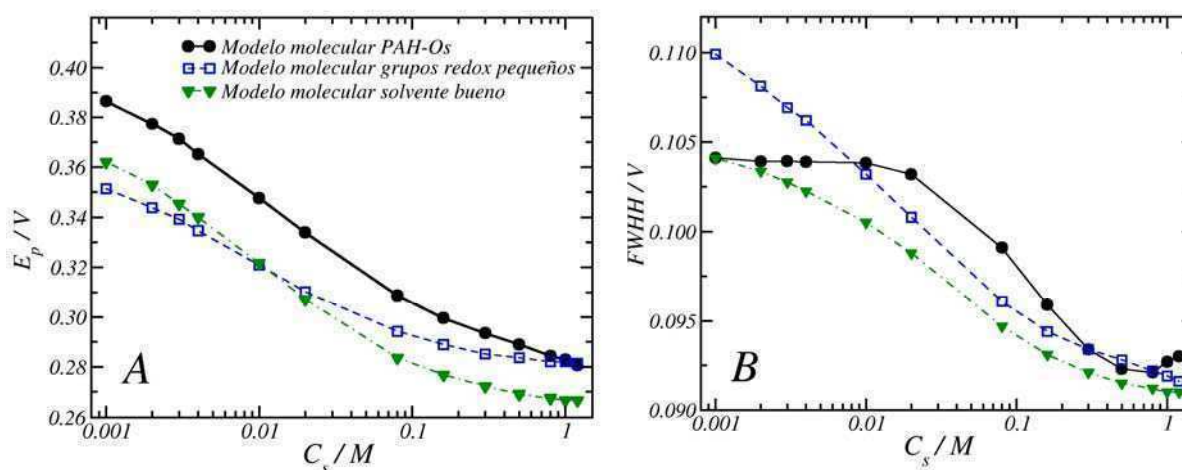


Figura 10: Posición (A) y ancho (B) de pico en función de la concentración de sal en la solución para los diferentes modelos moleculares discutidos en la sección 4.4.4 para pH = 3.

4.5 Organización Molecular en la interfase Electrodo/Polímero/Solución

4.5.1 Distribución de especies moleculares y perfil de potencial electrostático

La habilidad de la teoría para predecir las curvas voltamétricas en función de la fuerza iónica y el pH y el espesor de la película a partir de primeros principios y empleando un modelo con detalle molecular proporcionan un respaldo importante a la hora de predecir propiedades imposibles o muy difíciles de acceder mediante técnicas experimentales. Comenzaremos discutiendo la organización molecular en la interfase electrodo/polímero. La Figura 11 muestra la fracción de volumen ocupado en z para el polímero PAH-Os y cada uno de sus partes como función de la distancia a la superficie. Se observa que el esqueleto de poli(alilaminas) está localizado preferentemente sobre la superficie del tiol, debido a las interacciones de vdW y electrostáticas con este. Por otro lado, los voluminosos

grupos de osmio son excluidos de la superficie por las cadenas de alilamina, más pequeñas y flexibles. Este resultado puede ser relevante para el proceso de transferencia electrónica desde el electrodo hacia los grupos redox, que es fuertemente dependiente de la distancia entre estos. Otro punto interesante es que la fracción de volumen ocupada por el polímero es sólo del 20-40%, lo que cualitativamente es consistente con los altos contenidos de solvente observados para las películas multicapa de polielectrolitos mediante reflectividad de neutrones y rayos $X^{75, 80}$.

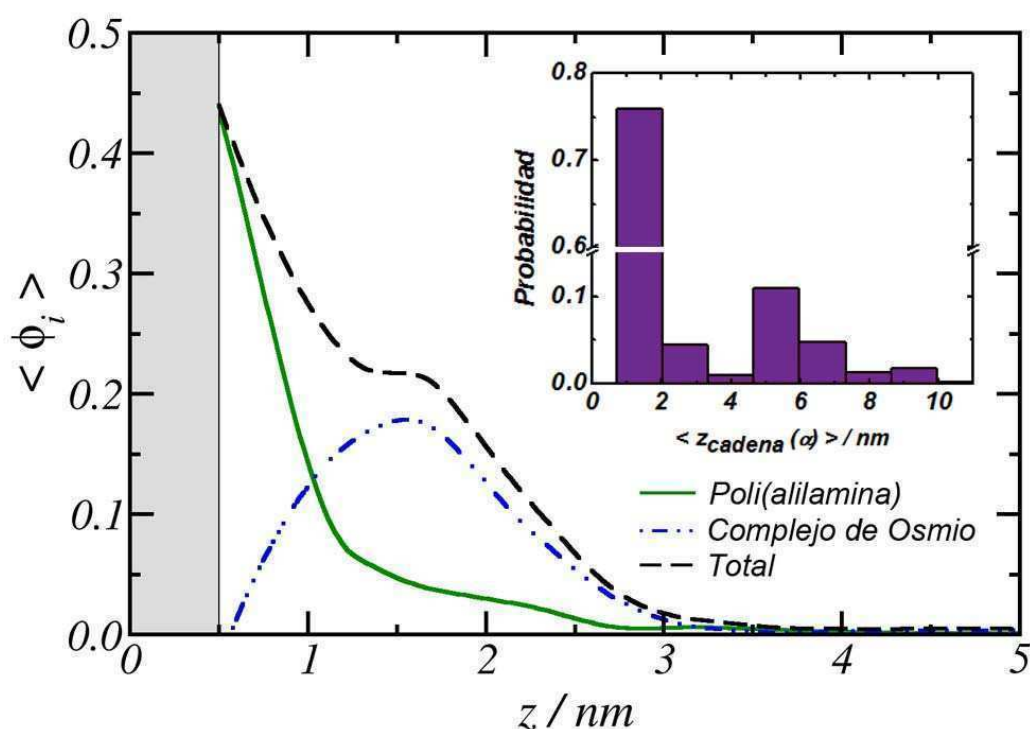


Figura 11: Fracción de volumen ocupado por el esqueleto de poli(alilamina) (línea continua), los grupos osmio (línea de raya y doble punto) y el polímero redox completo (línea de rayas) predicha por la teoría para una electrodo modificado Au/MPS/PAH-Os. Los cálculos fueron realizados para $E = E^0Os(II)/Os(III)$, $C_s = 0.1 M$ y $pH = 3$. La región sombreada ($z < 0.5 nm$) está ocupada por la capa de tiol. Recuadro: histograma del espesor característico de cada conformación (definido por la ecuación 4.56) mostrando la presencia de dos poblaciones de conformaciones: extendidas y colapsadas.

Al observar detenidamente la Figura 11, vemos que la densidad de polímero no decae completamente a cero en la escala de misma (y no lo hace hasta aproximadamente $z = 12 nm$) debido a la presencia de una pequeña población de colas que se extienden en la solución. Para entender mejor esta distribución de densidad, podemos estudiar cuales conformaciones en el sistema son las más probables. Recordemos que la teoría molecular parte de un conjunto de conformaciones pre-generadas y al resolver la teoría para una condición experimental dada se asigna a cada una un peso estadístico, $P_P(\alpha)$. Definamos para cada conformación α el primer momento en z de la distribución de segmentos, en analogía al espesor de la película ($\langle z \rangle$) (ver ec. 4.47):

$$\langle z_{cadena} \rangle(\alpha) = \frac{\int (v_P(\alpha, z) + v_{Os}(\alpha, z))(z - \delta_{MPS}) dz}{\int (v_P(\alpha, z) + v_{Os}(\alpha, z)) dz} \quad 4.56$$

Nótese que $\langle z \rangle = \sum_{\alpha} P_P(\alpha) \langle z_{cadena} \rangle(\alpha)$. Podemos ahora realizar un histograma de las conformaciones según su $\langle z_{cadena} \rangle(\alpha)$ empleando los pesos estadísticos de cada conformación obtenidos para las condiciones de la Figura 11. Este histograma (ver recuadro en la figura) muestra claramente que las cadenas en el sistema se agrupan en dos tipos de conformaciones: las extendidas ($\langle z_{cadena} \rangle(\alpha) > 4$ nm) que intentan minimizar las repulsiones electrostáticas y las colapsadas ($\langle z_{cadena} \rangle(\alpha) < 4$ nm) que maximizan las interacciones hidrofóbicas. Esta distribución binodal de poblaciones es característica de cadenas de polielectrolitos débiles en solventes pobres²³²

En la Figura 10 hemos discutido la importancia del modelo molecular en la respuesta electroquímica. El caso de grupos redox pequeños es interesante porque la teoría predice diferencias importantes y no triviales respecto a las predicciones para el modelo de PAH-Os. Para intentar comprender la relación entre modelo molecular, estructura y respuesta electroquímica, estudiamos en la Figura 12 los perfiles de densidad del polímero y sus componentes para el modelo molecular de centros redox pequeños. Se observa que los centros redox no son excluidos de la superficie y por lo tanto su proximidad a los tioles negativos indica que no sentirán tan fuertemente el entorno electrostático positivo generado por el polímero. Por este motivo, la pendiente del gráfico de posición de pico en función de fuerza iónica (Figura 10) es menor que para la PAH-Os.

Estudiamos ahora la distribución de cargas y el perfil de potencial de electrostático en el sistema. Este último se muestra en la Figura 13A para un electrodo en una solución 0.1 M de pH 3. El potencial electrostático es positivo sobre el metal como consecuencia del potencial de electrodo. Ocurre luego una caída abrupta dentro de la región del tiol ($0 \text{ nm} < z < 0.5 \text{ nm}$) debido a las cargas negativas de los sulfonatos del MPS. El potencial electrostático retoma su valor positivo en la región del polímero ($z > 0.5 \text{ nm}$) debido a las cargas positivas de los grupos amino protonados y del complejo de osmio. Finalmente el potencial electrostático decae muy lentamente hacia el valor de la solución ($\psi^{bulk} = 0$). Debido a la presencia de las cadenas del polímero en conformación extendida, el potencial electrostático en esta zona decae mucho más lentamente que la longitud de Debye (que en este caso es ~ 1 nm). Es interesante notar la inversión de potencial que ocurre en la interfase: el potencial electrostático es negativo en la zona del tiol y se invierte en la zona del polímero. Este efecto permite la adsorción de una segunda capa de polímero de carga opuesta al primero¹⁹⁶.

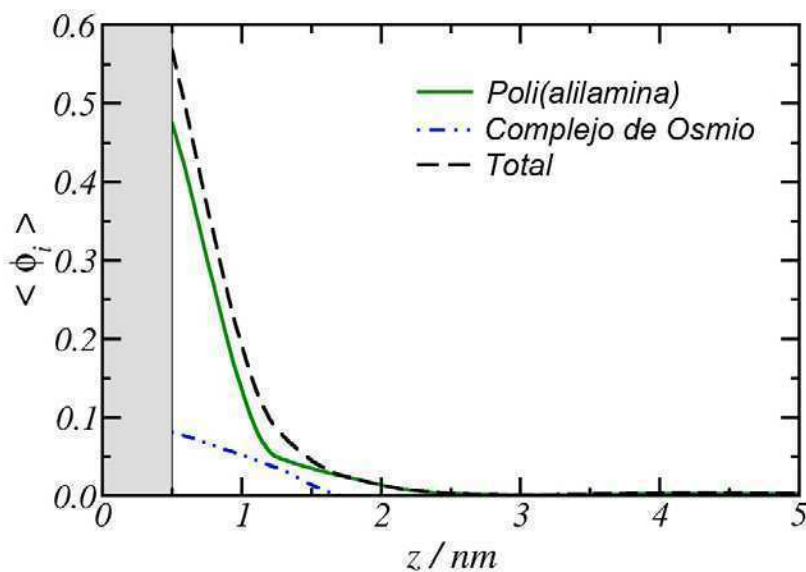


Figura 12: Ídem Figura 11, pero para grupos redox de diámetro menor (ver modelo molecular de grupos redox pequeños en la sección 4.4.4 y la Figura 10).

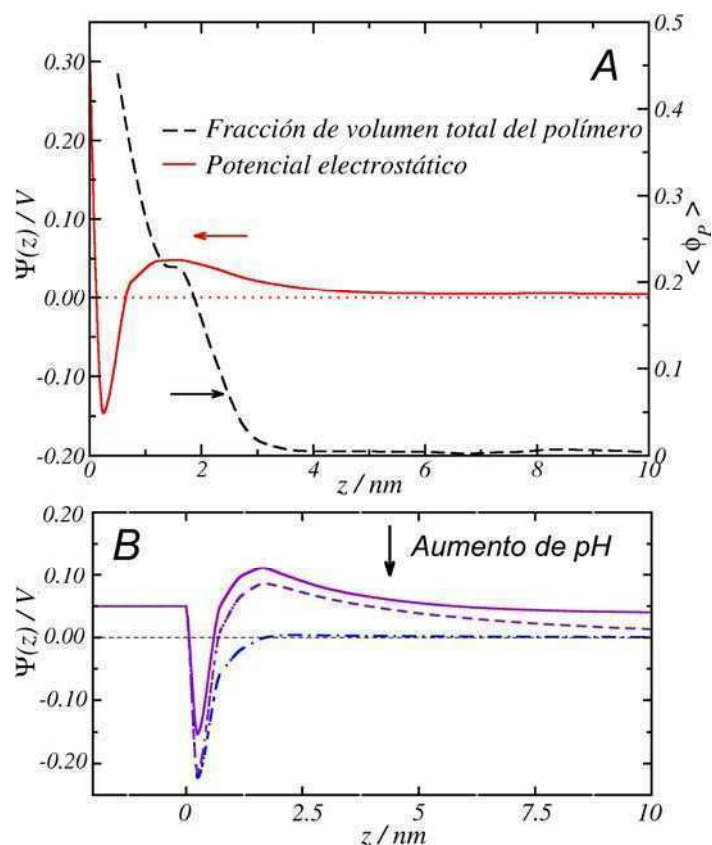


Figura 13: A. Potencial electrostático en función de la distancia desde el electrodo (línea continua, eje izquierdo). La fracción de volumen total del polímero se muestra para comparación (línea de raya, eje derecho). Cálculos realizados en las mismas condiciones que la Figura 11. B. Efecto del pH en el potencial electrostático, pH = 3 (línea continua), 9 (línea de raya) y 11.5 (línea de punto y raya). Cálculos realizados a $E = 0.0$ V y fuerza iónica 0.004 M.

La Figura 13B muestra los perfiles de potencial electrostático para distintos pHs. La deprotonación del polímero ocurre a pH elevado, tal como se explicó al analizar la respuesta electroquímica de la película. Para $\text{pH} > \text{p}K_a^{\text{ap}}$ el potencial electrostático no presenta inversión de polaridad, efecto que puede tener consecuencias importantes para la adsorción de una segunda capa de polímero. Por ejemplo, al ensamblar PAH y PSS a pH 10 se observa un crecimiento errático del espesor²⁵⁴.

En la Figura 14 se muestra la densidad de cada uno de los componentes del sistema, en términos de su densidad de cargas ($\rho_i(z)q_i$). La teoría predice un exceso muy importante de cationes dentro de la capa del tiol como consecuencia de su alta densidad de carga negativa. En la región $0.5 \text{ nm} < z < 2.5 \text{ nm}$, se observa la presencia de las cargas positivas del polímero y por lo tanto la compensación de cargas es producida por los aniones. La densidad de aniones no decae inmediatamente a cero para $z > 2.5 \text{ nm}$ debido a la presencia de las cadenas extendidas.

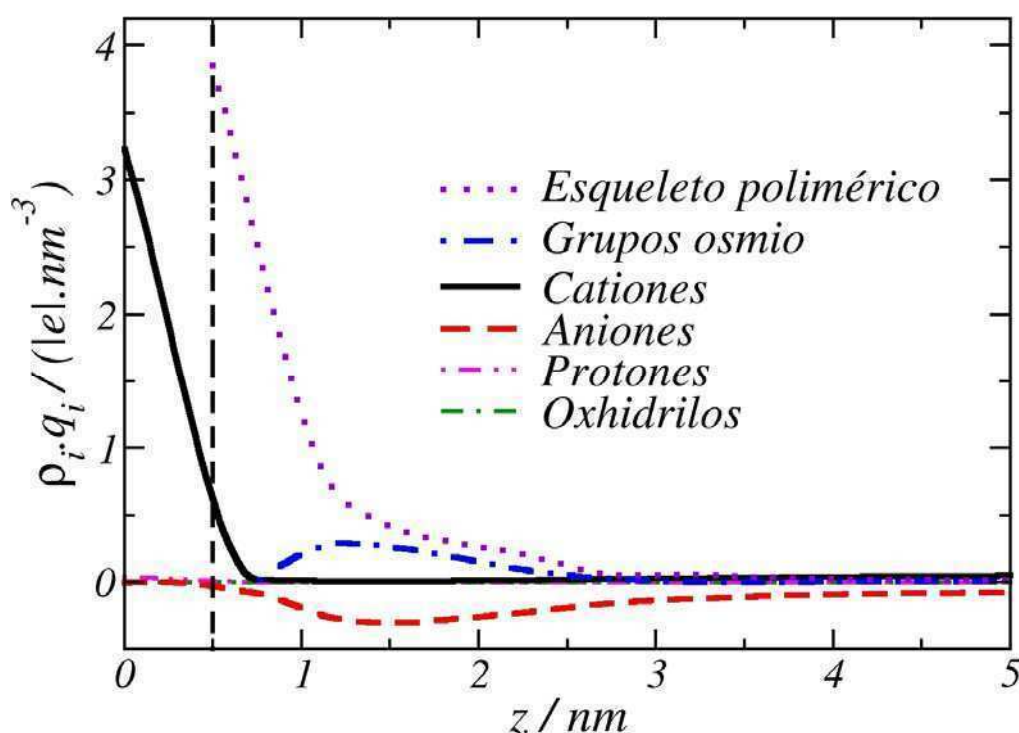


Figura 14: A. Perfil de densidad de cargas para todas las especies consideradas por la teoría. Cálculos realizados en las condiciones de la Figura 11. La concentración de protones puede apreciarse con más claridad en la Figura 15. La línea de trazos vertical en $z = 0.5 \text{ nm}$ indica la separación de las regiones del tiol ($z < 0.5 \text{ nm}$) y del polímero/solución ($z > 0.5 \text{ nm}$).

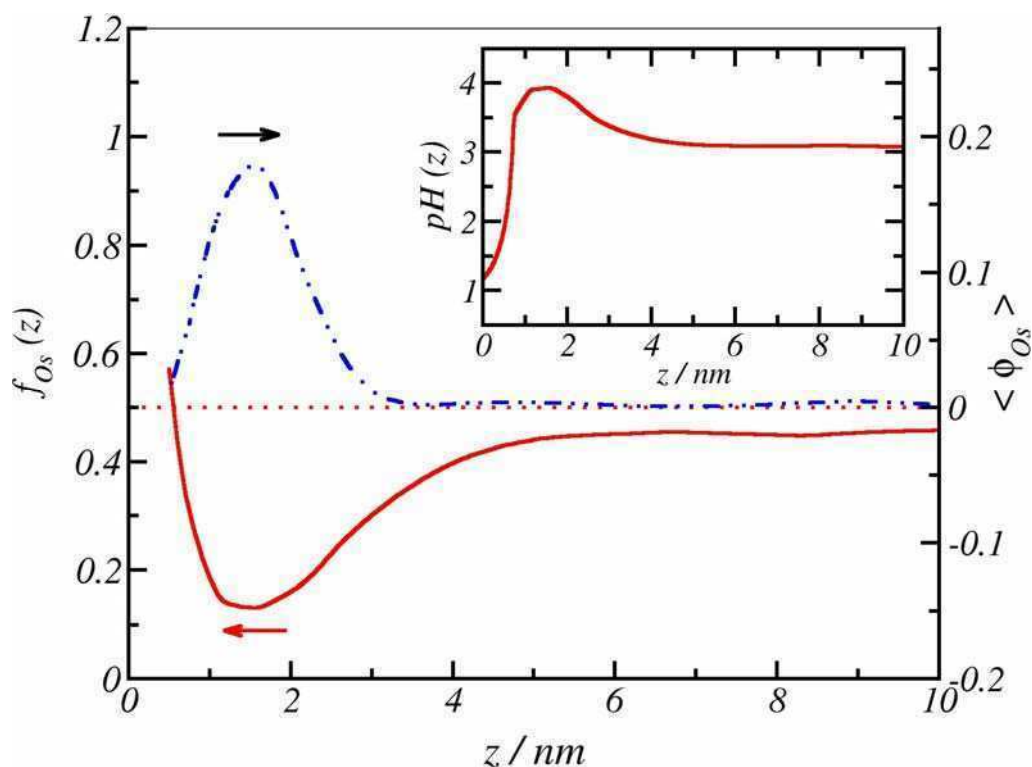


Figura 15: Fracción de sitios redox oxidados (línea continua, eje izquierdo) y fracción de volumen de los grupos osmio (línea de raya y doble punto, eje derecho) como una función de la distancia al electrodo para las mismas condiciones que la Figura 11. Recuadro: pH local en función a la distancia al electrodo.

Una consecuencia importante de la distribución inhomogénea observada para las distintas especies moleculares, es que el entorno local de los grupos ácido-base y redox depende de la distancia al electrodo y por lo tanto las fracciones de disociación y oxidación también lo hacen. Por ejemplo, en la Figura 15 puede observarse la fracción de oxidación de los grupos osmio en función de z . Para el potencial empleado en el cálculo ($E = E^0_{Os(II)/Os(III)}$), esperaríamos tener en ausencia de interacciones (por ej. para un complejo en solución diluida) la mitad de los sitios oxidados y la mitad reducidos. Sin embargo, la teoría predice que la fracción de oxidación dentro de la película es altamente inhomogénea y en general difiere del valor esperado de 0.5.

La fracción de protonación de los segmentos alilamina presenta un comportamiento inhomogéneo similar al mostrado para la fracción de oxidación del complejo de osmio. En este caso resulta interesante discutir este efecto en función de la concentración local de protones que podemos visualizar en términos de un pH local, definido como $\text{pH}(z) = -\log[\text{H}^+(z)]$ (ver recuadro en la Figura 15). Comparada con el valor en el seno de la solución, la concentración de protones es alta dentro de la película del tiol y baja en la región del polímero. Es interesante notar la magnitud del gradiente de pH en este sistema: el pH varía 2 órdenes de magnitud en ~ 1 nm. Variaciones de pH en función de la distancia a la superficie en sistemas multicapa han sido reportadas experimentalmente por von Klitzing y Möwald¹⁹¹.

4.5.2 Espesor de la película

El espesor medio teórico, $\langle z \rangle$ es un parámetro importante del sistema porque da información concisa de las conformaciones adoptadas por el polímero y por ser un resultado que puede ser comparado con los experimentos. Estudiemos como esta predicción depende de las variables experimentales (fuerza iónica, pH y potencial de electrodo). Para obtener una mejor comparación de resultados a distintos pHs, se empleará en esta sección la fuerza iónica, I , en lugar de la concentración de sal, C_s .

La Figura 16A muestra como el pH y la fuerza iónica de la solución afectan al espesor medio teórico para una película reducida ($E = 0.0V$). Se observa que en soluciones neutras y ácidas el espesor pasa por un máximo en $I \sim 0.05$ M debido al balance que existe entre las repulsiones electrostáticas polímero-polímero y las atracciones electrostáticas polímero-tiol. Para $I > 0.1$ M, las cargas electrostáticas dentro de la película son apantalladas por los iones móviles, favoreciendo a las conformación colapsadas. Estas repulsiones dan origen a un aumento en el espesor de la película al disminuir la fuerza iónica (0.01 M $< I < 0.1$ M). Mostramos anteriormente que existen dos poblaciones de cadenas en la película: las colapsadas y las estiradas. El aumento en el espesor de la película implica un incremento en la población de las segundas a costa de las primeras. En soluciones de muy baja fuerza iónica ($I < 0.01$ M) la longitud de Debye ($\kappa^{-1} > 3$ nm) es mayor que el espesor de la película y por ello los iones móviles no sólo fallan en apantallar las repulsiones entre los segmentos positivos del polímero sino que tampoco pueden apantallar las atracciones de estos con las cargas negativas del tiol. Se produce por lo tanto una contracción de la película. Esta explicación está justificada por cálculos realizados para una película sobre un sustrato no cargado que muestran la disminución de espesor a baja fuerza iónica. En la literatura se ha propuesto un mecanismo similar para explicar la presencia de un máximo en la adsorción de polielectrolitos sobre superficies de carga opuesta en función de la fuerza iónica²⁵⁵.

La Figura 16B muestra la variación del espesor medio teórico al incrementar el potencial de electrodo. La forma de la curva espesor-potencial es similar a la de una curva de fracción de oxidación vs. potencial, sugiriendo que los cambios del espesor se relacionan directamente con la oxidación del osmio. Un comportamiento de este tipo se observa experimentalmente mediante EQCM para el sistema multicapa PAH-Os/PVS (ver capítulos III y V).

Para estudiar el efecto de hinchamiento por oxidación, definamos el cambio de espesor durante la oxidación, $\Delta_{ox} \langle z \rangle$ como la diferencia de espesor entre la película oxidada y reducida:

$$\Delta_{ox} \langle z \rangle = \langle z \rangle (E = 0.6V) - \langle z \rangle (E = 0.0V) \quad 4.57$$

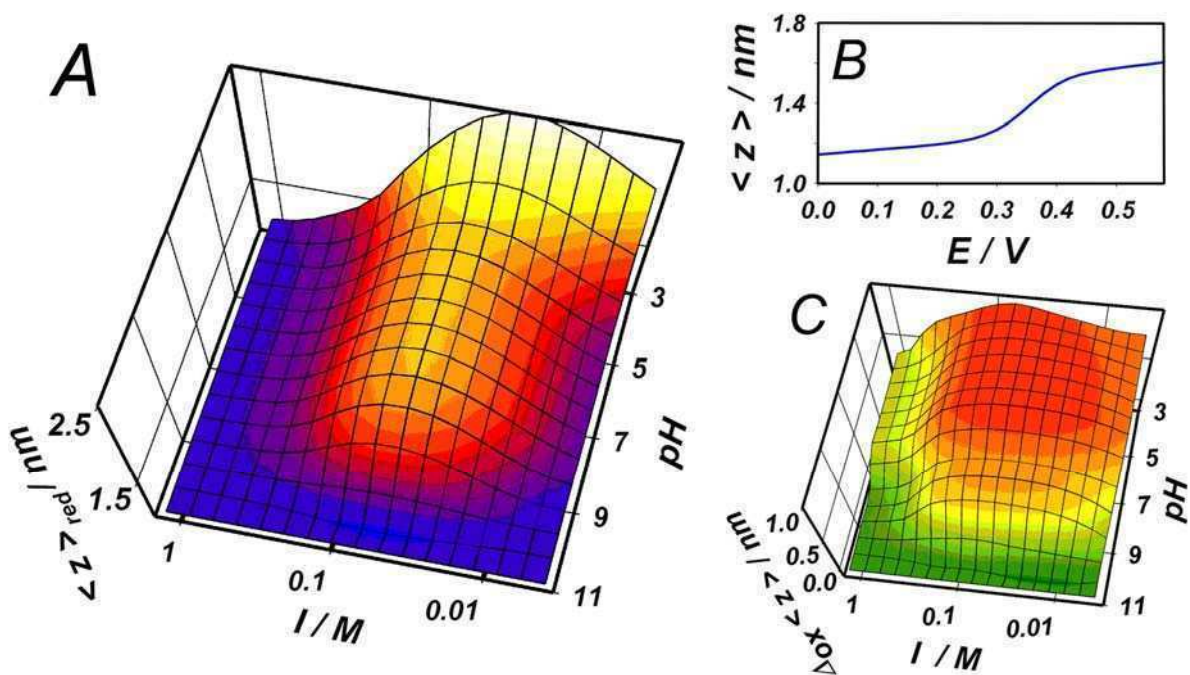


Figura 16: A. Dependencia del espesor medio teórico de la película de PAH-Os en el estado reducido con la fuerza iónica y el pH. B. Espesor teórico en función del potencial de electrodo para $\text{pH} = 7$ y $I = 0.004 \text{ M}$. C. Variación del espesor medio teórico al pasar del estado completamente reducido ($E = 0.0 \text{ V}$) al completamente oxidado ($E = 0.6 \text{ V}$) (ver ecuación 4.57) en función del pH y la fuerza iónica de la solución.

La Figura 16C muestra la dependencia de $\Delta_{ox} \langle z \rangle$ con la fuerza iónica y el pH de la solución. Se observa un máximo en $I \sim 0.05 \text{ M}$ para pHs ácidos y neutros. Tal como se discutió más arriba para la Figura 16A, en estas condiciones existe un delicado balance entre las distintas interacciones electrostáticas y por lo tanto el pequeño aumento en el número de grupos positivos que ocurre durante la oxidación produce un cambio importante en el espesor.

4.5.3 Fracción de protonación de los grupos amino: acoplamiento entre los equilibrios redox y ácido-base

Estudiamos ahora el efecto de las variables experimentales en el equilibrio ácido-base de los grupos alilamina de la PAH-Os, ecuación 4.34. Emplearemos la fracción de grupos cargados promediada sobre todo el sistema, $\langle f_c \rangle$ (definida más arriba en la ecuación 4.50). La Figura 17A muestra la dependencia de esta predicción con la fuerza iónica y pH de la solución. Tal como mencionamos más arriba, los grupos amino libres (deprotonados) sólo existen en soluciones básicas, ($\text{pH} > 10$). Nótese que el grado de protonación no depende únicamente del pH de la solución sino también de la fuerza iónica, indicando un acoplamiento entre el equilibrio químico y el potencial electrostático. Este acoplamiento ha sido observado experimentalmente por Schlenoff para multicapas de polielectrolitos, mediante el uso de una sonda inmovilizada en la multicapa, cuyo $\text{p}K_a$ aparente depende de la concentración de sal en la solución externa¹⁹⁰.

En la Figura 17B se muestra la evolución de la fracción de grupos amino cargados, $\langle f_c \rangle$ con el potencial de electrodo. Esta figura presenta la forma sigmoidal típica de un proceso controlado por la producción de Os(III). Es decir, el grado de protonación de la película reducida disminuye durante la oxidación para acomodar la carga adicional positiva producida al pasar de Os(II) a Os(III). Este efecto y el corrimiento en la posición de pico voltamétrico con el pH de la solución, son dos manifestaciones del mismo fenómeno: el acoplamiento de los equilibrios redox y ácido base.

La magnitud del proceso de deprotonación producida durante la oxidación puede ser analizada definiendo el cambio en la fracción de grupos amino protonados al oxidar como:

$$\Delta_{ox} \langle f_c \rangle = \langle f_c \rangle (E = 0.6V) - \langle f_c \rangle (E = 0.0V) \quad 4.58$$

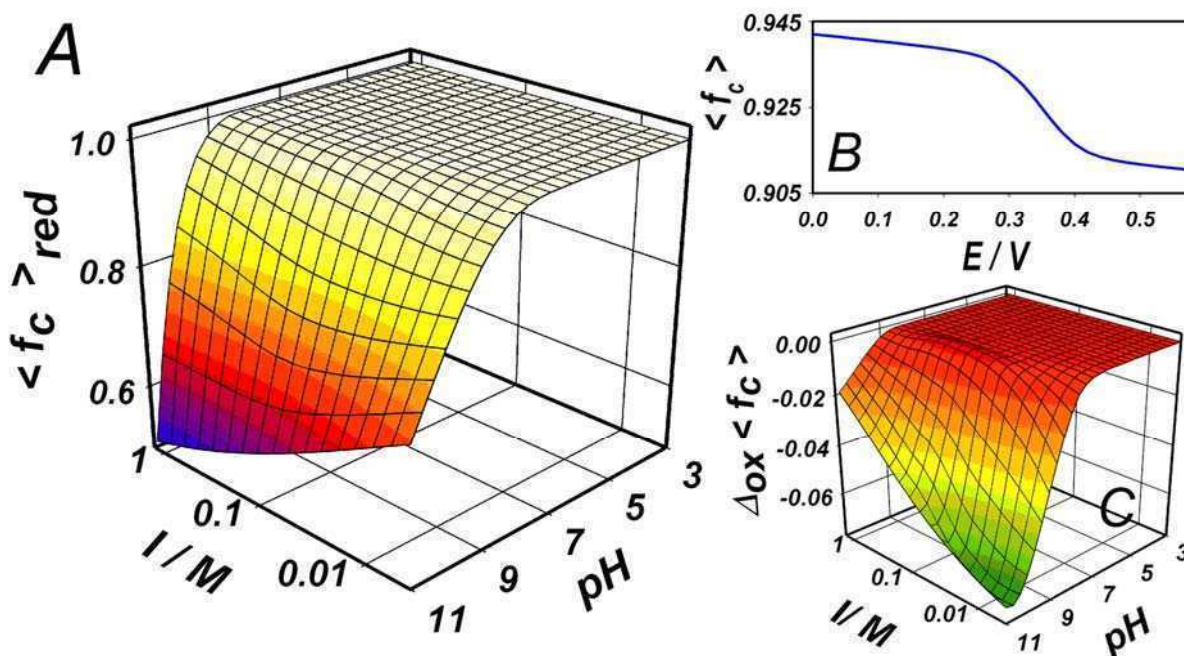


Figura 17: A. Fracción promedio de grupos amino cargados (definidos por la ecuación 4.50) para la película reducida ($E = 0.0$ V) en función del pH y la fuerza iónica de la solución. B. Dependencia de la fracción promedio de grupos amino cargados con el potencial de electrodo para pH 9 y $I = 0.004$ M. C. Variación en la fracción promedio de grupos amino cargados al pasar del estado totalmente reducido ($E = 0.0$ V) al estado totalmente oxidado ($E = 0.6$ V) (ver ecuación 4.58) en función de la fuerza iónica y pH de la solución.

La dependencia de $\Delta_{ox} \langle f_c \rangle$ con la fuerza iónica y el pH se muestra en la Figura 17C. Se observa que el acoplamiento entre equilibrios es efectivo cuando el pH es alto y la fuerza iónica es baja. Esta última condición viene dada por el hecho que a altas fuerzas iónicas el mecanismo preferencial para acomodar las cargas creadas durante la oxidación es la incorporación de contraiones desde la solución. La condición sobre el pH de la solución puede comprenderse al examinar la Figura 18, donde se grafica $\Delta_{ox} \langle f_c \rangle$ para un intervalo de pH extendido y polímeros con distintas proporciones

de complejos de osmio a grupos amino. En el caso particular donde esta relación es cero, la película está compuesta por el polímero electroinactivo PAH. Esta figura muestra que el acoplamiento entre equilibrios es máximo cuando el pH de la solución se acerca al pK_a aparente de los aminos en la película. Para entender esta observación, combinemos las ecuaciones 4.32 y 4.26, reescribamos en términos de concentraciones molares y el K_a de los grupos amino y despejemos luego la fracción de grupos cargados:

$$f_c(z) = \frac{1}{1 + \frac{K_a}{[H^+]} \exp(\beta |e| \psi(z))} \quad 4.59$$

Los límites de esta ecuación cuando $[H^+] \gg K_a$ o $[H^+] \ll K_a$, son por supuesto 1 y 0 respectivamente. Solo cuando $[H^+] \approx K_a$, los cambios en $\psi(z)$ que ocurren durante la oxidación pueden efectivamente producir una variación en $f_c(z)$. Tal como se observa, la ecuación 4.59 predice que a un potencial electrostático más positivo, le corresponde una menor fracción de grupos protonados.

La Figura 18 predice que las películas sin centros redox sufren una leve deprotonación durante el barrido de potencial, debido al efecto del potencial de electrodo sobre la electrostática local en la región del polímero. La deprotonación se incrementa dramáticamente al introducir los grupos osmio debido al acoplamiento entre equilibrios y depende fuertemente del grado de derivatización del polímero. Esto significa que la máxima deprotonación observada para la PAH-Os durante la oxidación (~7%, ver Figura 17C) puede incrementarse mediante el uso de polímeros más sustituidos.

Muchas propiedades funcionales de las películas multicapa están gobernadas por el pH de la solución, tal como su permeabilidad²⁵⁶, mojabilidad y fricción superficial²⁵⁷ y también la adsorción de luz por sondas dependiente del pH embebidas en el recubrimiento¹⁷⁸. Una idea interesante es emplear el acoplamiento entre los grupos ácido-base para transformar estas respuestas a cambios de pH en respuestas a cambios en el potencial aplicado.

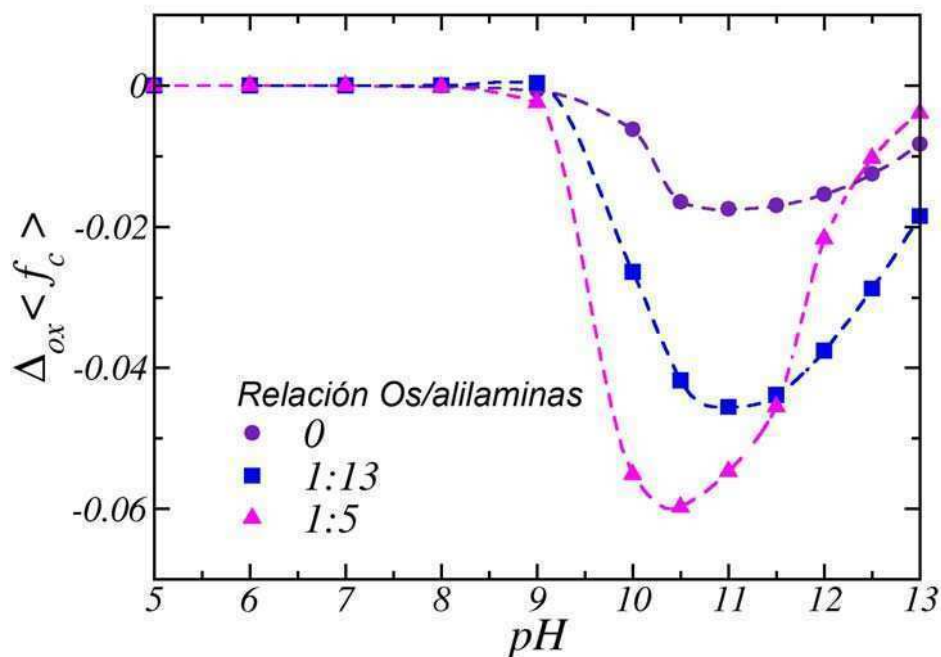


Figura 18: Cambio en la fracción de grupos amino protonados al pasar de $E = 0.0$ V a $E = 0.6$ V (definida por la ecuación 4.58) en función del pH de la solución para polímeros de PAH-Os con distinta relación de grupos osmio a segmentos de alilamina. Los cálculos fueron realizado a $I = 0.12$ M.

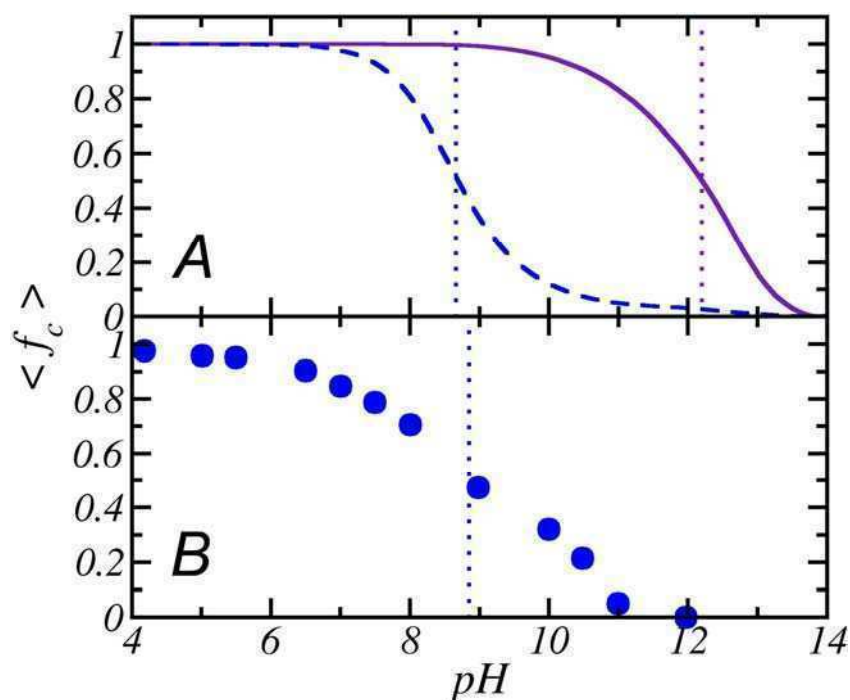


Figura 19: A. Grado de protonación promedio de los grupos amino en función del pH para películas de PAH adsorbidas sobre una superficie neutra (línea de raya) y negativa (recubierta con MPS, línea continua) para ($C_s = 0.001$ M). B. Grado de protonación experimental de los grupos amino medido en películas depositadas por secado de una solución de PAH, tomado de la referencia 38. Los pK_a aparentes están indicados con líneas de punto.

Al estudiar la dependencia de la posición del pico con el pH de la solución mencionamos que el pK_a aparente (pK_a^{ap}) de los grupos aminos en la película es cercano a 11. Sin embargo, en literatura existen varios reportes que muestran que el pK_a^{ap} de PAH en películas obtenidas mediante secado de la solución está en el intervalo 8-9³⁸. Una posible explicación se basa en considerar el efecto del tiol sobre la capa de PAH adsorbida. En la Figura 19 se comparan el grado de protonación experimental medido para una película de PAH obtenida por secado de la solución sobre un cristal de ZnSe (sin carga superficial) medida por Choi y Rubner³⁸ con los valores predichos por la teoría, $\langle f_c \rangle$ para i) una capa de PAH (sin sitios osmios) adsorbida sobre una superficie sin carga y ii) una capa de PAH adsorbida sobre la capa de tiol MPS negativa (en ambos casos a $C_s = 1$ mM y $N_p/A = 2.1$ segmentos/nm²). La figura muestra que la teoría predice un pK_a^{ap} similar al reportado en bibliografía al considerar un sustrato descargado pero la presencia del tiol desplaza la curva de titulación entera a pHs más altos. Las cargas negativas en el tiol inducen entonces la protonación de los grupos amino, incrementando el valor de pK_a^{ap} . Un efecto muy similar se observa en multicapas, donde el pK_a^{ap} de los polielectrolitos es afectado por la presencia del polielectrolito de carga opuesta (ver por ejemplo los resultados de XPS en el Capítulo III y la referencia 38). Al comparar nuestras predicciones con las determinaciones en bibliografía, debemos aclarar que dado que el tiol y el polímero están localizados en regiones diferentes del sistema, el potencial promedio dentro de la película será afectado por la carga en la superficie únicamente cuando el espesor de la capa sea menor que κ^{-1} . Por este motivo, esperamos que el efecto del tiol sobre el pK_a^{ap} ocurra para películas delgadas como la nuestra, mientras que la protonación de los grupos ácido-base dentro de películas gruesas ($d \gg \kappa^{-1}$) no será afectada por la carga del sustrato.

4.5.4 Fracción de ionización de los grupos sulfonato en el tiol

La teoría molecular considera la posibilidad de regulación de carga en la monocapa de tiol (ecuación 4.35). El grado de protonación en monocapas de tioles que presentan grupos ácido-base terminales se ha estudiado experimentalmente con diversas técnicas tales como la medición del ángulo de contacto²⁵⁸, Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)²⁵⁹, Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)²⁶⁰, Salto de Temperatura Indirecto Inducido por Laser (ILIT)²⁶¹ y generación de Segunda Harmónica (SHG)²⁶².

En la Figura 20A mostramos el grado de ionización de los grupos sulfonato en las moléculas de MPS, $\langle f_{c,MPS} \rangle$ (definido a partir de $f_{c,MPS}(z)$ en analogía con $\langle f_c \rangle$, ver ecuación 4.50) en función de la fuerza iónica y el pH de la solución. Es interesante notar que el MPS ($pK_a = 0$) se protona en una fracción no despreciable hasta pH ~ 4 debido al efecto de regulación de carga²⁴⁵.

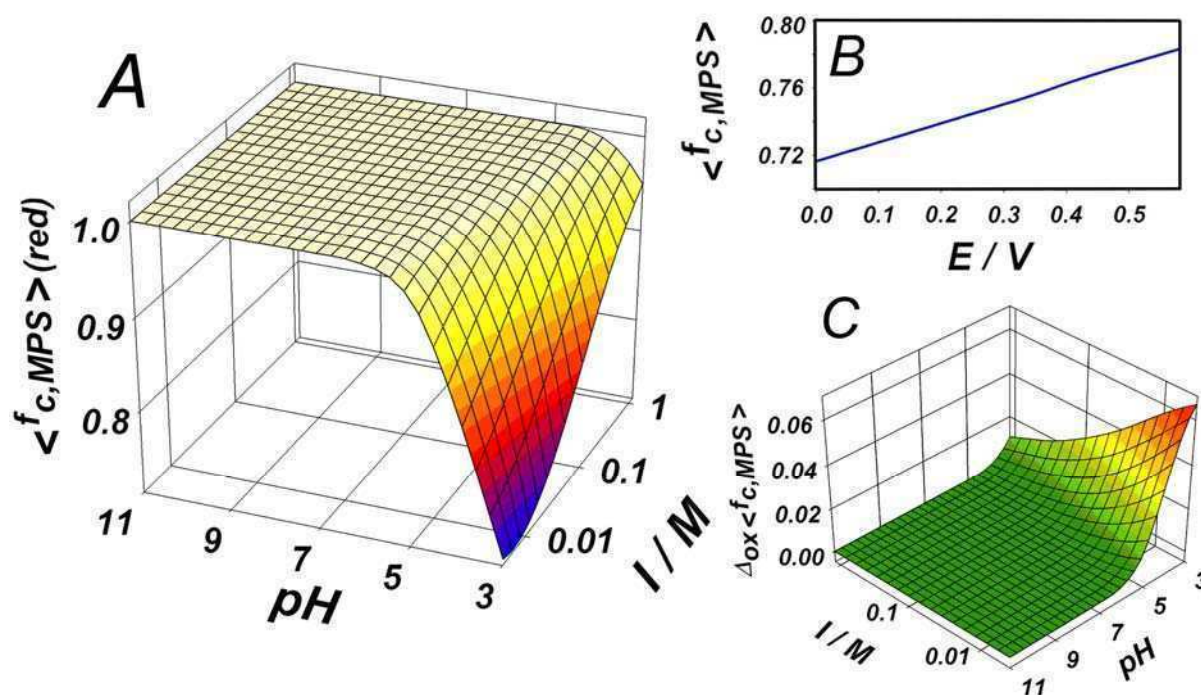


Figura 20: Ídem Figura 17 pero para la fracción de ionización de las moléculas del tiol (MPS). La figura B se calculó empleando $\text{pH} = 3$ y $I = 0.004 \text{ M}$.

La dependencia de la fracción de grupos sulfonato disociados con el potencial de electrodo se muestra en la Figura 20B. En este caso, la relación es lineal en lugar de sigmoideal, porque la fracción de protonación del tiol depende del potencial en el metal más que de la fracción de grupos osmio oxidados. Para estudiar cambios en la fracción de grupos sulfonatos cargados, empleamos nuevamente la variación obtenida al pasar de la película reducida a la película oxidada, $\Delta_{ox} \langle f_{c, MPS} \rangle$, definida en analogía a la ecuación 4.58 como:

$$\Delta_{ox} \langle f_{c, MPS} \rangle = \langle f_{c, MPS} \rangle (E = 0.6V) - \langle f_{c, MPS} \rangle (E = 0.0V) \quad 4.60$$

La dependencia de $\Delta_{ox} \langle f_{c, MPS} \rangle$ con la composición de la solución se muestra en la Figura 20C. Nuevamente el acoplamiento entre el potencial de electrodo y el equilibrio ácido-base se favorece a baja fuerza iónica y $\text{pH} \sim \text{p}K_a^{\text{ap}}$.

4.5.5 Compensación de carga por iones móviles

En el proceso electroquímico el flujo de electrones entre la película redox y el metal requiere del intercambio simultáneo de iones móviles con la solución para mantener la electroneutralidad global del sistema. Por ejemplo, la oxidación de Os(II) requiere la incorporación de aniones o la expulsión de

caciones. El proceso de intercambio iónico puede estudiarse experimentalmente, por ejemplo mediante EQCM o por Deflectometría por Gradiente de Concentración (PBD)^{95, 96}.

La teoría molecular permite determinar la los flujos iónicos en condiciones de equilibrio (baja velocidad de barrido). Siguiendo las ideas empleadas al derivar las contribuciones redox y no-redox a la capacidad eléctrica, ecuaciones 4.42-4.44 y 4.45, determinamos las contribuciones de cada ion en la corriente iónica total a partir de la derivada de su exceso superficial respecto al potencial del electrodo. Es decir,

$$\frac{j_i}{v} = -q_i \cdot F \cdot \frac{\partial \int (\rho_i(z) - \rho_i^{bulk}) dz}{\partial E_{eq}^{abs}} \quad 4.61$$

En el caso particular de $i = H^+$, la ecuación 4.61 debe ser modificada para considerar también los protones unidos a los grupos amino del polímero y sulfonato del MPS,

$$\begin{aligned} \frac{j_{H^+}}{v} = -q_{H^+} F \cdot & \left(\frac{\partial \int (\rho_{H^+}(z) - \rho_{H^+}^{bulk}) dz}{\partial E_{eq}^{abs}} + \frac{\partial \int f_c(z) \langle n_P(z) \rangle dz}{\partial E_{eq}^{abs}} + \right. \\ & \left. + \frac{\partial \int [(1 - f_{c,MPS}(z)) \langle n_{MPS}(z) \rangle] dz}{\partial E_{eq}^{abs}} \right) \end{aligned} \quad 4.62$$

La Figura 21 muestra las corrientes iónicas normalizadas por la velocidad de barrido durante la oxidación de la película en condiciones de permselectividad iónica (baja fuerza iónica). Las concentraciones de los protones y oxhidrilos se encuentran acopladas localmente por el equilibrio de autodisociación del agua y por lo tanto sus flujos iónicos no pueden ser analizados individualmente (es decir, no podemos distinguir entre la salida de un protón o la entrada de un oxhidrilo y posterior neutralización por un protón). La suma de todas las corrientes iónicas es exactamente igual a la suma de las corrientes eléctricas redox y no-redox. Se observa en la figura que la compensación de carga en las regiones predominantemente capacitivas ($E \leq 0.10$ y $E \geq 0.55$ V) es llevada a cabo por cationes. Por otro lado, la corriente redox es compensada principalmente por aniones y en forma parcial por cationes (permselectividad aniónica).

El intercambio de iones es sólo uno de los mecanismos que permiten acomodar el exceso de carga electrostática positiva creada durante la oxidación de los grupos osmio. Como hemos visto en este Capítulo, las otras posibilidades son aumentar la distancia entre los grupos cargados (y por lo tanto aumentar el espesor de la película, sección 4.5.2) o regular la carga del sistema mediante la

deprotonación de ácidos o bases débiles (sección 4.5.3). Todos mecanismos operan simultáneamente, aunque en distintas proporciones según las condiciones experimentales.

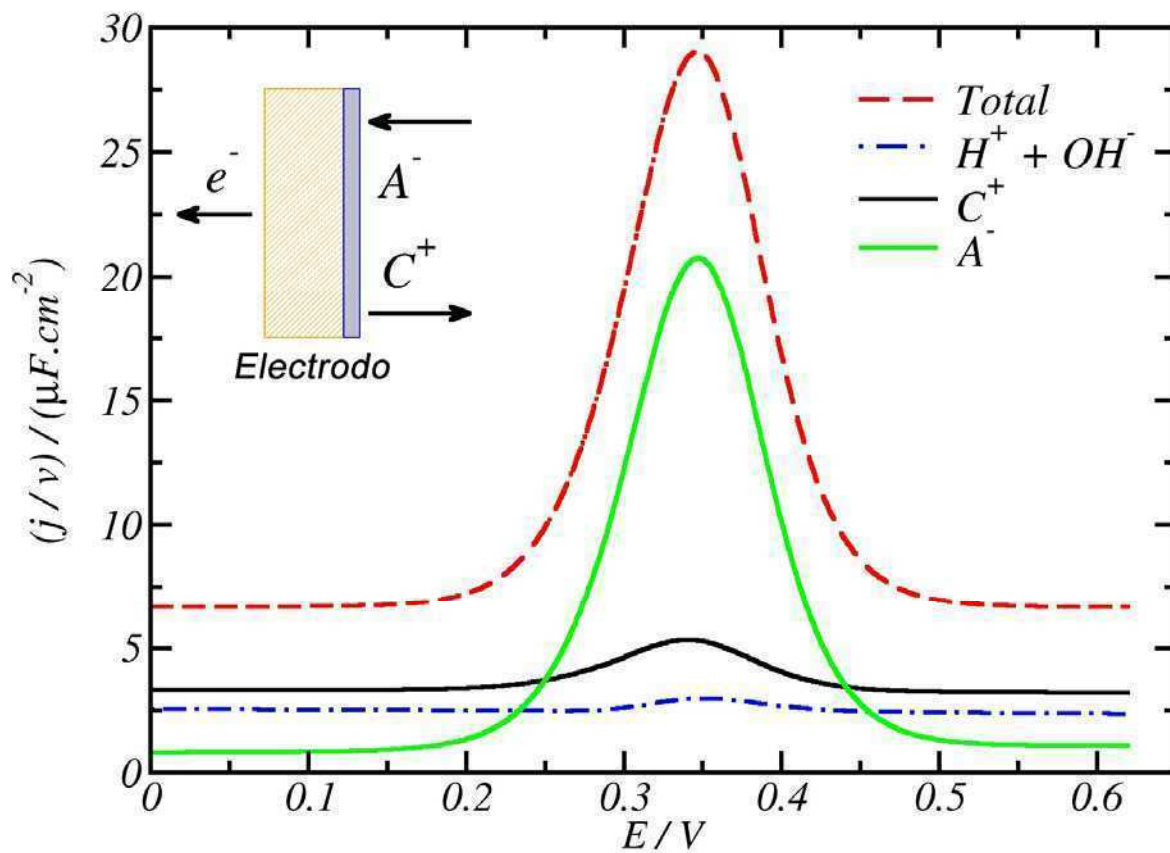


Figura 21: Corrientes iónicas (normalizadas por la velocidad de barrido) para la oxidación de la película de PAH-Os en función del potencial de electrodo (determinadas con las ecuaciones 4.61 y 4.62) para $C_s = 10$ mM y pH = 3. Recuadro: esquema mostrando la dirección de los flujos de iones y electrones.

4.6 Apéndice I: Discretización y resolución de la teoría molecular

La organización molecular del sistema se obtiene resolviendo el sistema de ecuaciones integro-diferenciales acopladas compuesto por la restricción de empaquetamiento, ec. 4.19 y la ecuación de Maxwell, ec. 4.40. Dado que estas ecuaciones no pueden resolverse en forma analítica, recurrimos a métodos numéricos.

Para poder realizar una resolución numérica del problema, primero debemos discretizar las ecuaciones. Para ello dividimos la dirección z en M capas de espesor δ . Hemos elegido $\delta = 0.5$ nm para los cálculos que se presentan en este Capítulo basándonos en resultados previos que muestran que este valor es apropiado para el sistema en estudio. Por otro lado, el valor de M se elige de forma tal que los campos de interacción, ψ y π converjan asintóticamente a su valor en el seno de la solución, es decir de forma tal que las últimas capas del sistema tengan una composición idéntica a la solución. El valor óptimo de M depende principalmente de la concentración de sal (que establece la longitud de decaimiento del potencial electrostático). En líneas generales, valores en el intervalo $M = 40$ a 100 resultan apropiados.

Debemos ahora proceder a discretizar las ecuaciones de la sección anterior. Esto implica reemplazar las integrales por sumas $\int f(z) dz = \delta \sum_{j=1}^M f(j)$ y las derivadas por diferencias finitas

$$\frac{\partial f(z)}{\partial z} = \frac{f(z + \delta) - f(z)}{\delta}.$$

Por ejemplo, las formas discretizadas de las ecuaciones 4.19 y 4.40 son :

$$\sum_i \phi_i(j) + \langle \phi_P(j) \rangle + \langle \phi_{O_s}(j) \rangle = 1 \quad 4.63$$

y

$$\nabla(\varepsilon(j) \nabla \psi(j)) = -\langle \rho_Q(j) \rangle \quad 4.64$$

donde la capa j denota la región comprendida entre $z = (j-1)\delta$ y $z = j \cdot \delta$ y ∇ es el operador diferencia $\nabla f(j) = (f(j+1) - f(j)) / \delta$.

En la ecuación 4.64 la carga en la primera capa es:

$$\langle \rho_Q(1) \rangle = \frac{\sigma_{MPS}}{\delta} f_{c,MPS} q_{MPS} + \rho_A(1) q_A + \rho_C(1) q_C + \rho_{H^+}(1) q_{H^+} + \rho_{OH^-}(1) q_{OH^-} \quad 4.65$$

Mientras que para la capa j ($j \neq 1$) tenemos

$$\langle \rho_Q(j) \rangle = \langle n_P(j) \rangle f_c(j) q_{NH_3^+} + \langle n_{O_s}(j) \rangle [q_{O_s(III)} f_{O_s}(j) + q_{O_s(II)} (1 - f_{O_s}(j))] + \rho_A(j) q_A + \rho_C(j) q_C + \rho_{H^+}(j) q_{H^+} + \rho_{OH^-}(j) q_{OH^-}$$

4.66

Las ecuaciones correspondientes a las densidades de especies móviles (ec. 4.23-4.27) y los equilibrios ácido-base (ec. 4.32-4.33) y redox (ec. 4.37) se discretizan siguiendo las mismas reglas. Para la distribución de probabilidades para las conformaciones del polímero (ec. 4.22) escribimos:

$$P_P(\alpha) = \frac{1}{\xi} \exp \left\{ -\delta \sum_{j=1}^M n_P(j, \alpha) \left[\ln(f_c(j)) + q_{NH_3^+} \beta \psi(j) \right] \right. \\ \left. - \delta \sum_{j=1}^M n_{Os}(j, \alpha) \left[q_{Os(II)} \beta \psi(j) + \ln(1 - f_{Os}(j)) \right] - \beta U_{PS}(\alpha) \right. \\ \left. - \delta \sum_{j=1}^M [v_P(j, \alpha) + v_{Os}(j, \alpha)] \left[\beta \pi(j) + \sum_{k=1}^M \beta \chi(|j-k|) (\langle \phi_P(k) \rangle + \langle \phi_{Os}(k) \rangle) \right] \right\}$$

4.67

Notar que hemos eliminado el término correspondiente al coeficiente dieléctrico dependiente de z , dado que consideramos una permitividad dieléctrica constante en la región del polímero. Además, los términos constantes han sido incluidos ξ . Los parámetros de interacción de vdW empleados según el modelo molecular de PAH-Os (ver sección 4.2.5) son $\chi(|j-k|) = 0.76 \text{ kT}$ ($j = k$); $\chi(|j-k|) = 0.32 \text{ kT}$ ($j = k \pm 1$); $\chi(|j-k|) = 0$ ($|j-k| > 1$)²³⁸.

En la ecuación 4.67 las fracciones de volumen ocupado en z por los segmentos de polímero y los complejos de osmio vienen dadas por las versiones discretizadas de las ecuaciones 4.12 y 4.13:

$$\langle \phi_P(j) \rangle = \frac{N_P}{A} \sum_{\alpha} P_P(\alpha) v_P(j, \alpha) \quad 4.68$$

$$\langle \phi_{Os}(j) \rangle = \frac{N_{Os}}{A} \sum_{\alpha} P_P(\alpha) v_{Os}(j, \alpha) \quad 4.69$$

Aquí $v_P(j, \alpha)$ y $v_{Os}(j, \alpha)$ son los volúmenes que ocupan los segmentos y los centros redox del polímero en la capa j para una cadena en conformación α . La función $v_P(j, \alpha)$ se determina multiplicando el volumen de un segmento por el número de segmentos con su centro en j , que se obtiene proyectando la cadena en el espacio discretizado. Un procedimiento similar se sigue para $n_P(j, \alpha)$ y $n_{Os}(j, \alpha)$ aunque sin multiplicar por el volumen molecular. El caso de $v_{Os}(j, \alpha)$ es distinto, porque cada grupo osmio tiene un diámetro equivalente a 3δ (ver modelo molecular, sección 4.2.5) y por lo tanto el volumen de un sitio con su centro en j se divide en tres capas: $j-1$, j y $j+1$. La contribución a cada capa se determina como la intersección del volumen de una esfera del tamaño del centro de osmio con el volumen delimitado por la capa.

Luego de reemplazar las ecuaciones discretizadas en la restricción de empaquetamiento, ecuación 4.63 y en la ecuación de Poisson, ecuación 4.64, llegamos a un sistema de $2M$ ecuaciones acopladas que se resuelven empleando métodos numéricos (rutina *dneqnf* en *IMSL Fortran Numerical Library*, *Visual Numerics Inc.*)

Las capacidades redox y no-redox dadas por las ecuaciones 4.42 y 4.44 se obtienen resolviendo la teoría para sucesivos potenciales de electrodo en incrementos de 0.020 V. Para cada potencial de electrodo se determina la carga en el metal y el número de grupos redox oxidados y luego se emplea una función tipo *spline* para ajustar el resultado. Derivando la función *spline* obtenemos las capacidades redox y no redox. Una metodología similar se emplea para calcular las corrientes iónicas a partir de los excesos superficiales de cada ion.

Para generar las cadenas empleamos el modelo rotacional isomérico (RIS)^{237, 263} donde cada unidad de alilamina está representada por un segmento de longitud 0.5 nm. Adicionamos un grupo de osmio (diámetro 1.5 nm) cada 13 segmentos. Un complejo de osmio unido al segmento k está localizado en el plano generado por los segmentos $k-1$, k y $k+1$, formando un ángulo de 120° con los vectores dados por los segmentos $(k-1, k)$ y $(k, k+1)$. Para optimizar el muestreo empleamos un algoritmo del tipo Rosembluth y Rosembluth^{263, 264}. Este algoritmo genera cadenas introduciendo un *bias* debido a la presencia de interacciones segmento-superficie (-1.0 kT por segmento) y osmio-superficie (-2.0 kT por sitio de osmio). Los valores de estas interacciones fueron elegidos de acuerdo aquellos comúnmente usados en simulaciones de Monte Carlo⁷⁰ y Dinámica Molecular²⁶⁵ para describir la adsorción de polímeros en superficies. De esta forma, el algoritmo de Rosembluth y Rosembluth genera preferencialmente cadenas fuertemente adsorbidas en la superficie. El método de Rosembluth y Rosembluth proporciona un peso estadístico para cada cadena generada de esta forma que se emplea en el cálculo de $P_p(\alpha)$ para eliminar el *bias* estadístico introducido en el muestreo. La contribución βU_{ps} en la ecuación 4.22 se encuentra contenida en este peso y por ello no se emplea nuevamente en el cálculo de $P_p(\alpha)$. Detalles técnicos adicionales pueden encontrarse en las referencias 263, 264 y en la información suplementaria de la referencia 266.

4.7 Apéndice II: Definición de los símbolos empleados en la teoría

N_p/A	número de cadenas del polímero por unidad de área
N_{MPS}/A	número de moléculas del tiol por unidad de área
β	temperatura inversa, $(k_B T)^{-1}$.
k_B	constante de Boltzmann
e	unidad de carga elemental
F	constante de Faraday
$K_{a,MPS}^0$	Constante de equilibrio termodinámica para la deprotonación de los aminos
$K_{b,MPS}^0$	Constante de equilibrio termodinámica para la protonación de los sulfonatos del MPS
$E_{Os(II)/Os(III)}^{0,abs}$	Potencial estándar de reducción de la cupla Os(II)/Os(III) en la PAH-Os
v_i	volumen molecular de la especie i ($i = w, H^+, OH^-, C, A$ para agua, protones, oxhidrilos, cationes y aniones, respectivamente)
q_i	carga de la especie i en unidades de carga elemental
$\rho_i(z)$	densidad (número de partículas por unidad de volumen) de la especie i en z
$\phi_i(z)$	fracción de volumen de la especie i en z
$P_p(\alpha)$	probabilidad de tener una cadena del polímero en conformación α
$P_{MPS}(\gamma)$	probabilidad de tener una cadena del tiol en conformación γ
$f_c(z)$	fracción de grupos aminos protonados en z
$\langle f_c \rangle$	fracción promedio de grupos amino protonados en el sistema
$\Delta_{ox} \langle f_c \rangle$	cambio en la fracción promedio de grupos amino protonados al pasar de $E = 0.0$ V (película reducida) a $E = 0.6$ V (película oxidada)
$f_{c,MPS}(z)$	fracción de grupos sulfonato ionizados en z
$\langle f_{c,MPS} \rangle$	fracción promedio de grupos sulfonatos ionizados en el sistema
$\Delta_{ox} \langle f_{c,MPS} \rangle$	cambio en la fracción promedio de grupos sulfonato ionizados al pasar de $E = 0.0$ V (película reducida) a $E = 0.6$ V (película oxidada)
$\langle z \rangle$	espesor medio teórico
$\langle z_{cadena} \rangle(\alpha)$	espesor característico de la conformación α
$\Delta_{ox} \langle z \rangle$	cambio en el espesor medio teórico al pasar de $E = 0.0$ V (película reducida) a $E = 0.6$ V (película oxidada)
$f_{Os}(z)$	fracción de grupos osmio oxidados en z
$n_p(z, \alpha)dz$	número de segmentos que una cadena en conformación α tiene entre z y $z+dz$
$n_{Os}(z, \alpha)dz$	número de grupos osmio que una cadena en la conformación α tiene entre z y $z+dz$
$v_p(z, \alpha)dz$	volumen ocupado entre z y $z+dz$ por los segmentos de alilamina para una cadena en conformación α

$v_{Os}(z, \alpha)dz$	volumen ocupado entre z y $z+dz$ por los grupos osmio en una cadena en la conformación α
$\langle n_p(z) \rangle$	densidad promedio de segmentos de alilamina en z
$\langle n_{MPS}(z) \rangle$	densidad promedio de moléculas de tiol en z
$\langle n_{Os}(z) \rangle$	densidad promedio de centro redox en z
$\langle \phi_p(z) \rangle$	volumen promedio ocupado por los segmentos de alilamina en z
$\langle \phi_{MPS}(z) \rangle$	volumen promedio ocupado por el tiol en z
$\langle \phi_{Os}(z) \rangle$	volumen promedio de los grupos osmio en z
E_{eq}^{abs}	potencial de electrodo en la escala absoluta de potenciales
E	potencial de electrodo en la escala de referencia Ag/AgCl
ψ^M	carga electrostática en el metal
C_{redox}	capacidad redox del electrodo
$C_{no-redox}$	capacidad no-redox del electrodo
$\chi(z - z')$	parámetro de interacción de van der Waals
$\psi(z)$	potencial electrostático en z
$\varepsilon(z)$	coeficiente dieléctrico dependiente de z
$\langle \rho_Q(z) \rangle$	densidad promedio de cargas en z
$U_{ps}(\alpha)$	energía de interacción de van der Waals entre la superficie tiolada y una cadena de PAH-Os en conformación α
μ_i^0	potencial químico estándar para la especie i que participa de un equilibrio químico
μ_i	potencial químico para la especie móvil i
$\pi(z)$	multiplicador de Lagrange que asegura la restricción de empaquetamiento en z (presión osmótica lateral)
λ	multiplicador de Lagrange que asegura la electroneutralidad global (constante aditiva al potencial electrostático)
ξ	constante de normalización que asegura $\sum_{\alpha} P_p(\alpha) = 1$

Capítulo V

***Dinámica de la Respuesta
Electroquímica: Flujos
Electrones, Iones y Solvente***

5.1 Introducción

En los dos Capítulos anteriores hemos discutido la estructura y propiedades electroquímicas de equilibrio de las películas autoensambladas. En este Capítulo centraremos nuestra atención en los procesos de no-equilibrio, tales el transporte de carga, de iones y el intercambio de solvente. Estos fenómenos son esenciales para proveer una visión completa de la respuesta electroquímica y tienen una importante relevancia tecnológica. Por ejemplo, el coeficiente de difusión de carga redox determinará la corriente máxima de una biocelda de combustible²⁶⁷ o un biosensor⁹⁸ o el tiempo de respuesta de un dispositivo electrocrómico²⁶⁸. El transporte de iones y solvente (hinchamiento) es interesante para construir superficies adaptables cuyas propiedades mecánicas puedan ser moduladas mediante control electroquímico¹⁴¹. Por estos motivos buscamos entender cómo las distintas variables de ensamblado y medición afectan a la dinámica del proceso electroquímico.

5.2 Transporte y transferencia de carga

Comenzaremos nuestro estudio analizando cómo los electrones fluyen desde el electrodo a los grupos redox en contacto con el mismo (transferencia de carga) y entre grupos redox vecinos dentro de la película autoensamblada (transporte de carga). Emplearemos para este fin las distintas técnicas electroquímicas discutidas en el Capítulo II.

5.2.1 Cronoamperometría

Una de las técnicas más populares para determinar el coeficiente de difusión en películas gruesas de polímeros y polielectrolitos redox es la cronoamperometría. En esta técnica se aplica un salto (escalón) en el potencial del electrodo y se mide la respuesta en corriente del sistema. Para un proceso difusivo, esta corriente está decaer con $t^{-1/2}$:

$$i(t) = \frac{FAD_{ap}^{1/2}C^*}{(\pi t)^{1/2}} \quad 5.1$$

donde D_{ap} es el coeficiente de difusión aparente de los electrones en la película (transporte de carga redox), C^* es la concentración total de grupos electroactivos, A es el área del electrodo y F es la constante de Faraday. La ecuación 5.1 se conoce como ecuación de Cottrell y permite determinar el coeficiente de difusión aparente a partir de la pendiente del gráfico lineal i vs $t^{-1/2}$ (gráfico de Cottrell), suponiendo que C^* sea conocida.

En la Figura 1A se muestran los transitorios de oxidación y reducción para una película (PAH-Os₄/PVS₄)PAH-Os. La Figura 1B muestra los gráficos de Cottrell asociados con ambos transitorios que se alejan notablemente de la linealidad. El motivo por el cual esto ocurre es que la

ecuación 5.1 sólo es válida cuando la película es más gruesa que el espesor de la capa difusional o, en otras palabras, cuando el tiempo característico del experimento es menor que el tiempo requerido para que la onda difusional alcance la interfase película/solución (tiempo característico difusional). Para una película como la estudiada, tenemos un espesor $d \sim 10$ nm y $D_{ap} \sim 10^{-10}$ cm² s⁻¹ y entonces el tiempo difusional característico es $\tau_D \sim (d^2/D_{ap}) \sim 10$ ms. Por lo tanto deberíamos medir en una escala de tiempo bien por abajo de este valor si esperamos observar el comportamiento cottreliano. De hecho, en la Figura 1B observamos que las curvas experimentales siguen el comportamiento lineal predicho por la ecuación 5.1 sólo hasta $t \sim 1$ ms (líneas de punto).

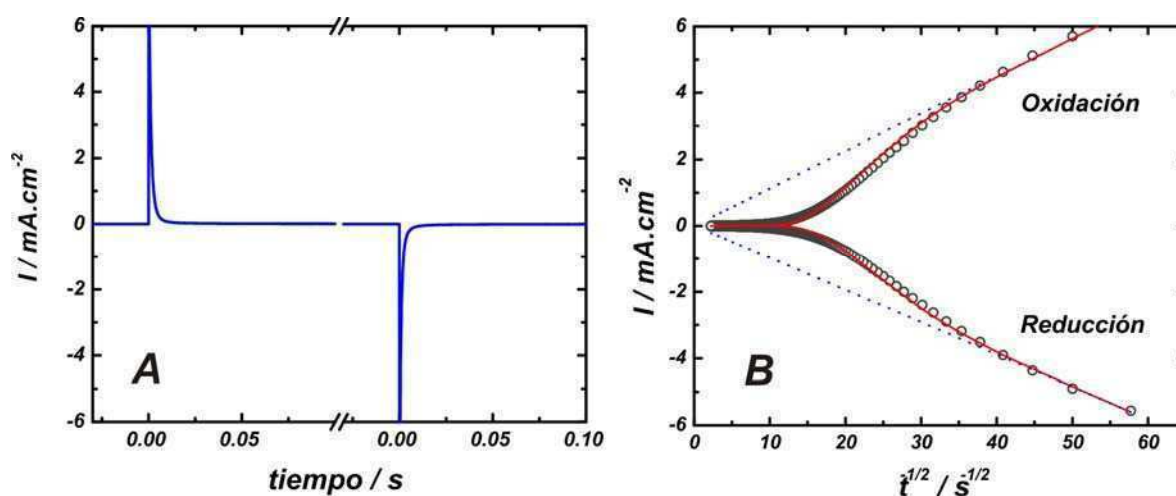


Figura 1: A. Transitorios de corriente para el proceso de oxidación (salto de 0.1 a 0.55 V) y posterior reducción (0.55 V a 0.1 V) para una película (PAH-Os/PVS)₄PAH-Os en Buffer 0.2M KNO₃, 20 mM TRIS de pH 7.4. B. Gráfico de Cottrel para los transitorios de A. Líneas de punto azules: ecuación de Cottrel 5.1, líneas rojas continuas: mejor ajuste a la ecuación 5.2.

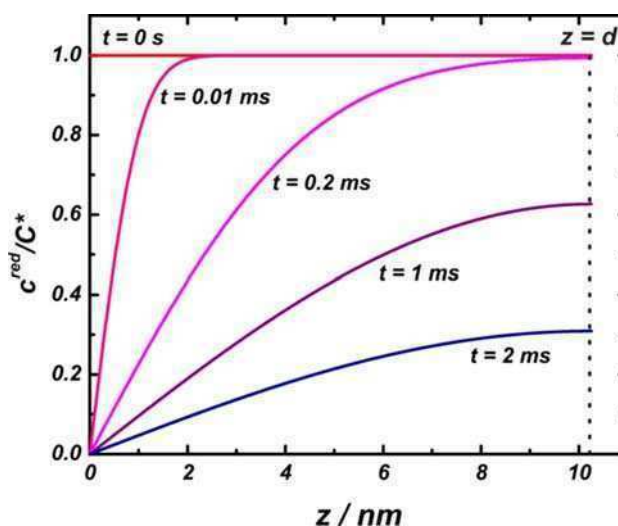


Figura 2: Perfiles de la fracción de Os reducido en la dirección normal al electrodo para distintos tiempos luego de un salto de potencial de 0.1 V a 0.55 V (oxidación). Calculados con la ecuación 5.3 para $D_{ap} = 3.10^{-10}$ cm² s⁻¹ y $d = 10.3$ nm.

Existe una expresión que considera la extensión finita de la película²¹⁰:

$$i(t) = \left(\frac{D_{ap}}{d^2}\right)^{1/2} \Delta q \cdot (\pi \cdot t)^{-1/2} \cdot \left[1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp\left(-\frac{m^2 \cdot d^2}{D_{ap} \cdot t}\right)\right] \quad 5.2$$

donde Δq es la carga total que circula desde o hacia el electrodo debido al salto o escalón de potencial. En el caso que el salto involucre pasar de una película totalmente oxidada a una totalmente reducida, $\Delta q = \Gamma/F$ (donde Γ es el cubrimiento superficial, definido como el producto del espesor, d y la concentración volumétrica, C^*). Podemos ajustar los resultados experimentales a la ecuación 5.2 para obtener $D_{ap} = 3.0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ y $\Delta q = 11.8 \text{ } \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ para el proceso de oxidación y $D_{ap} = 3.6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ y $\Delta q = 9.3 \text{ } \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ para la reducción (ver Figura 1B).

Es interesante visualizar los perfiles de concentración que ocurren durante el salto de potencial, dados por²⁶⁹:

$$\frac{c^{red}(z,t)}{C^*} = \frac{4}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{(2m+1)} \left[\exp\left(\frac{-D\pi^2 t (2m+1)^2}{4 \cdot (d-z)^2}\right) \cdot \cos\left(\frac{(2m+1)\pi z}{2(d-z)}\right) \right] \quad 5.3$$

La Figura 2 nos muestra la evolución temporal de la fracción de Os en estado Os(II) en función de la distancia al electrodo para un salto desde una película totalmente reducida a una totalmente oxidada. Se observa que luego del salto, la concentración de Os(II) decae instantáneamente sobre la superficie y luego la onda difusional avanza hacia el interior de la película. Al llegar a la interfase polímero/solución ($z = d$) las curvas presentan una pendiente nula, dado que no puede existir flujo de electrones hacia el exterior de la película electroactiva.

5.2.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La EIS es una técnica de estado estacionario que se basa en aplicar una perturbación de potencial de pequeña amplitud y medir la respuesta en corriente. Asumiendo que la respuesta en corriente es lineal con el potencial aplicado, se calcula la resistencia imaginaria del sistema o impedancia, Z . Se realizan mediciones para distintas frecuencias de perturbación (ω) para obtener un espectro de impedancia electroquímica, es decir $Z(\omega)$ vs ω . Para interpretar este espectro, se lo representa con un circuito eléctrico conocido como circuito equivalente, cuyos componentes representan las impedancias en el sistema: la resistencia de la solución, la capacidad de la doble capa, la resistencia de transferencia de carga, la impedancia del proceso difusivo, etc. Para una descripción más detallada de esta técnica, véase el Capítulo II.

A diferencia de los experimentos de cronoamperometría de la sección anterior, la EIS involucra un perturbación eléctrica pequeña y por lo tanto los flujos de iones y solvente en el sistema son también pequeños.

5.2.2.1 Elección del Circuito equivalente

En la literatura existen diversos modelos para describir el espectro de impedancia electroquímica de una película delgada. Estos modelos contemplan interacciones entre centros redox²⁷⁰, efectos de migración^{271, 272}, películas de espesor no-uniforme^{273, 274}, etc. Por otro parte, la aplicación de los mismos es más complicada que la de modelos simples de transporte difusional de carga y por ello pueden conducir a conclusiones erróneas si se emplean incorrectamente. El análisis que sigue está basado en un modelo simple que puede describirse en términos del circuito equivalente en el recuadro de la Figura 3. Este modelo es una modificación del circuito equivalente de Randles²⁷⁵: una resistencia del electrolito (R_s) en serie con un circuito paralelo compuesto en una rama por la capacidad de doble capa (C_{DL}) y en la otra por la resistencia de transferencia de carga (R_{CT}) en serie con un elemento de difusión acotada (Z_D). El elemento de difusión acotada está dado por²⁷⁶:

$$Z_D(\omega) = R_{CT}(k_f + k_b) \cdot \frac{1}{[iD_{ap}\omega]^{1/2}} \coth \left(d \left[\frac{i\omega}{D_{ap}} \right]^{1/2} \right) \quad 5.4$$

donde ω es la frecuencia angular y k_f y k_b son las constantes para el proceso interfacial de transferencia de carga sobre el electrodo, dadas por

$$k_f = k^0 \cdot \exp \left[\frac{\alpha F \eta}{RT} \right] \quad 5.5$$

$$k_b = k^0 \cdot \exp \left[\frac{(1 - \alpha) F \eta}{RT} \right] \quad 5.6$$

En esta ecuación, $\eta = E - E_{ap}^0$ es el sobrepotencial aparente, k^0 es la constante de transferencia de carga heterogénea (en unidades de $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) y α es el factor de simetría, igual a 0.5 de aquí en adelante.

La resistencia de transferencia de carga para esta reacción viene dada por:

$$R_{CT} = \frac{(k_f + k_b) \cdot RT}{C^* \cdot F^2 \cdot A \cdot [k_b k_f]} \quad 5.7$$

Un análisis de la ecuación 5.4 revela que la máxima capacidad del elemento Z_D (Y''/ω , donde Y es la admitancia, inversa de Z) o sea la máxima capacidad redox, se obtiene en el límite de bajas frecuencias y $E = E_{ap}^0$. Esta capacidad Farádica máxima está dada por

$$C_{F,\max} = \frac{F^2 A \Gamma}{4RT} \quad 5.8$$

Cuando $E \neq E_{ap}^0$, esta capacidad esta modulada por una función del sobrepotencial ($0 \leq f(\eta) \leq 1$) dada por:

$$f(\eta) = \frac{1}{4} \cdot \left[\exp\left(\frac{\eta F}{2RT}\right) + \exp\left(-\frac{\eta F}{2RT}\right) \right]^2 \quad 5.9$$

Mientras que el elemento de difusión dado por la ecuación 5.4 se comporta como una pseudo-capacidad en el límite de bajas frecuencias, en el límite de altas frecuencias actúa como un elemento de difusión semi-infinito (elemento Warburg). Es útil definir una frecuencia de transición angular característica entre estos dos comportamientos límites, ω_{tr} :

$$\omega_{tr} = \frac{D_{ap}}{d^2} \quad 5.10$$

Esta frecuencia angular se relaciona con la frecuencia de transición $f_{tr} = \omega_{tr}/2\pi$. Nótese que $\omega_{tr} = \tau_D^{-1}$, donde τ_D es el tiempo característico difusional definido para la cronoamperometría.

Podemos ahora reescribir la ecuación 5.4 para apreciar mejor la física del problema, empleando los elementos definidos en las ecuaciones 5.8-5.10:

$$Z_D(\omega) = -f(\eta) \cdot \frac{1}{C_F \omega} \cdot \left[\frac{\omega}{\omega_{tr}} \right]^{1/2} \cdot i^{1/2} \cdot \coth \left(\left[\frac{\omega}{\omega_{tr}} \right]^{1/2} \cdot i^{1/2} \right) \quad 5.11$$

La capacidad del elemento Z_D en ambos límites de frecuencia está entonces definida por:

$$Y''/\omega(\omega \rightarrow 0) = -\frac{1}{f(\eta)} C_F \quad 5.12$$

$$Y''/\omega (\omega \rightarrow \infty) = -\frac{1}{f(\eta)} \sqrt{2} \cdot \left(\frac{\omega}{\omega_{tr}}\right)^{-1/2} C_F \quad 5.13$$

La Figura 3 muestra el comportamiento ideal esperado para el circuito equivalente en forma de los gráficos de Nyquist y $\log(Y''/\omega)$ vs $\log(f)$ obtenido con parámetros de simulación del orden de los esperados para los electrodos modificados estudiados en este Capítulo. El gráfico de $\log(Y''/\omega)$ vs $\log(f)$ es probablemente la mejor opción para visualizar la transición de un proceso difusivo a altas frecuencias al comportamiento pseudo-capacitivo a bajas frecuencias.

5.2.2.2 Dependencia con el potencial de electrodo

La Figura 4 muestra la capacidad a baja frecuencia (Y''/ω) para dos electrodos (PAH-Os/PVS)₃PAH-Os y (PAH-Os/PVS)₄ en función del potencial. La capacidad total a baja frecuencia puede aproximarse como la suma de C_{DL} y C_F si las resistencias de transferencia y transporte de carga son despreciables. La Tabla 1 muestra los parámetros de ajuste. Se observan dos cambios importantes al agregar la capa adicional de PVS sobre el electrodo (PAH-Os/PVS)₃PAH-Os. La primera está relacionada con el potencial redox aparente, E_{ap}^0 y se explica por la presencia del potencial de Donnan (ver Capítulo III). La segunda está dada por el valor de $C_{F,max}$ que muestra que el cubrimiento de centros redox activos en la película terminada en PAH-Os es aproximadamente 60% mayor que en la terminada en PVS, aunque es de esperar que el número de grupos osmio sea el mismo en ambas películas (mismo número de capas de PAH-Os). Esta disminución en la capacidad quedará más clara al considerar el espectro de impedancia en todo el intervalo de frecuencias.

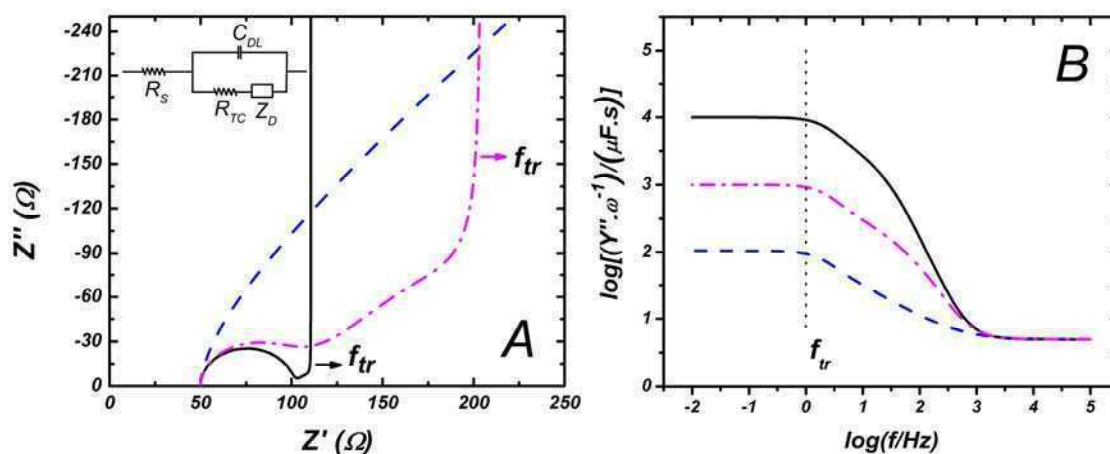


Figura 3: Diagramas de Nyquist (A) y gráfico $\log(Y''/\omega)$ vs $\log(f)$ para el circuito equivalente del recuadro. Parámetros de simulación: R_s : 50 Ω , R_{CT} : 50 Ω , C_{DL} : 5 μF , f_{tr} : 1 Hz. C_F : 100 μF (línea de trazos), 1000 μF (línea de trazo y punto) y 10000 μF (línea continua). R_s : Resistencia de la solución, C_{DL} : Capacidad de doble capa, R_{CT} : Resistencia de transferencia de carga, Z_D : Impedancia difusional acotada dada por la ecuación 5.4.

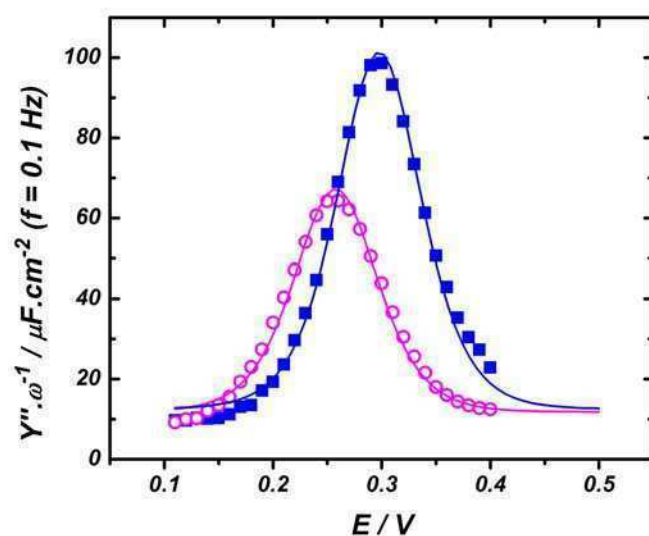


Figura 4: Capacidad (Y''/ω) en el límite de bajas frecuencias (0.1 Hz) como una función de potencial de electrodo para $(\text{PAH-Os/PVS})_3\text{PAH-Os}$ (+) (cuadrados) $(\text{PAH-Os/PVS})_4$ (-) (círculos), medidos en buffer Tris 20mM y KNO_3 0.2M, pH 7.4. Las líneas sólidas muestran el mejor ajuste a la ecuación 5.12 más una constante que da cuenta de la capacidad de la doble capa.

	$(\text{PAH-Os/PVS})_3\text{PAH-Os}$ (+)	$(\text{PAH-Os/PVS})_4$ (-)
E^0 / mV	(298 ± 1)	(258 ± 1)
$C_{F,max}$ / $\mu\text{F.cm}^{-2}$	(89 ± 2)	(55 ± 1)
C_{DL} / $\mu\text{F.cm}^{-2}$	(12.6 ± 0.7)	(11.8 ± 0.5)
FWHH / mV	(98 ± 2)	(106 ± 2)

Tabla 1: Parámetros obtenidos de la capacidad a baja frecuencia (0.1 Hz) en función del potencial de electrodo aplicado (ver Figura 4).

5.2.2.3 Dependencia con el número de capas

En la Figura 5 se muestra un gráfico $\log(Y''/\omega)$ vs. $\log(f)$ para distintas etapas del proceso de autoensamblado de un electrodo $(\text{PAH-Os/PVS})_{12}\text{PAH-Os}$. Luego de cada paso de adsorción, determinamos el potencial E^0_{ap} a partir de la dependencia del potencial de la capacidad a baja frecuencia y empleamos dicho valor para medir el espectro de impedancia completo. Al comparar la Figura 5A (capas impares, terminadas en polielectrolito positivo) y la Figura 5B (capas pares, terminadas en polielectrolito negativo) observamos un fuerte efecto de la última capa. Mientras que en el caso de películas terminadas en PAH-Os se observa un comportamiento similar al esperado según la Figura 3B, las capas terminadas en PVS difieren claramente del comportamiento ideal y su capacidad es siempre menor a la película terminada en PAH-Os con el mismo número de capas (ver recuadro Figura 5B).

En la Figura 5A observamos una disminución en la frecuencia de transición ($f_{tr} = \omega_{tr} / 2\pi$) al agregar capas de PAH-Os, en buen acuerdo con la predicción de la ecuación 5.10. Pero en las películas terminadas en PVS esta transición nunca es alcanzada. Una comparación cualitativa con la Figura 5A indica que esta transición se alcanzaría por debajo de 1 mHz, lo cual corresponde a un proceso excepcionalmente lento.

5.2.2.4 Efecto de la fuerza iónica

La Figura 6 muestra la dependencia del espectro de impedancia en función de la fuerza iónica para electrodos (PAH-Os/PVS)₄PAH-Os (+) (A) y (PAH-Os/PVS)₅ (-) (B). La fuerza iónica no modifica apreciablemente el espectro de impedancia para películas terminadas en polication. Por otro lado las películas terminadas en el polianión (Figura 6B) sufren un aumento de la capacidad al aumentar la fuerza iónica, hasta llegar a $I = 1.14$ M. En esta fuerza iónica el espectro de impedancia se hace independiente de la concentración de sal e idéntico al registrado para la película terminada en polication (línea continua). El efecto de la última capa y de la fuerza iónica sobre el transporte de carga se discutirá más adelante (sección 5.2.4).

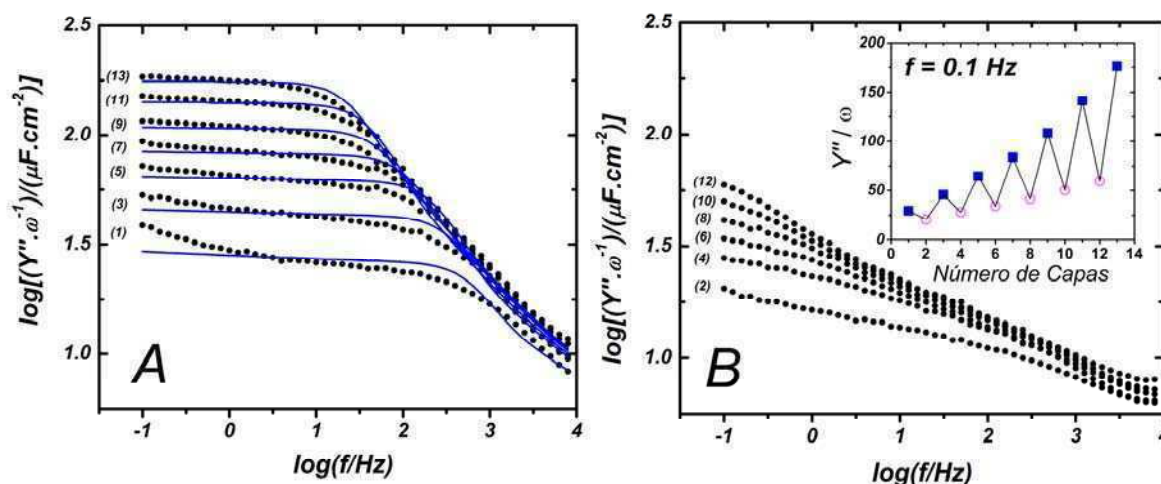


Figura 5: Gráficos $\log(Y''/\omega)$ vs $\log(f)$ para A. Películas de PAH-Os_m/PVS_n terminada en PAH-Os (+) y B. películas de PAH-Os_m/PVS_n terminada en PVS (-). A la izquierda de cada curva se indica el número de pasos de adsorción ($n + m$). Los experimentos se realizaron en buffer 20mM Tris-KNO₃ 0.2M, pH 7.4 al potencial aparente $E^0_{\text{Os(III)/Os(II)}}$. Las líneas continuas en A representan los mejores ajustes al circuito equivalente en el recuadro de la Figura 3A. Recuadro en la figura B: Y''/ω a 0.1 Hz en función del número de capas para películas terminada en PAH-Os (cuadrados) y PVS (círculos),

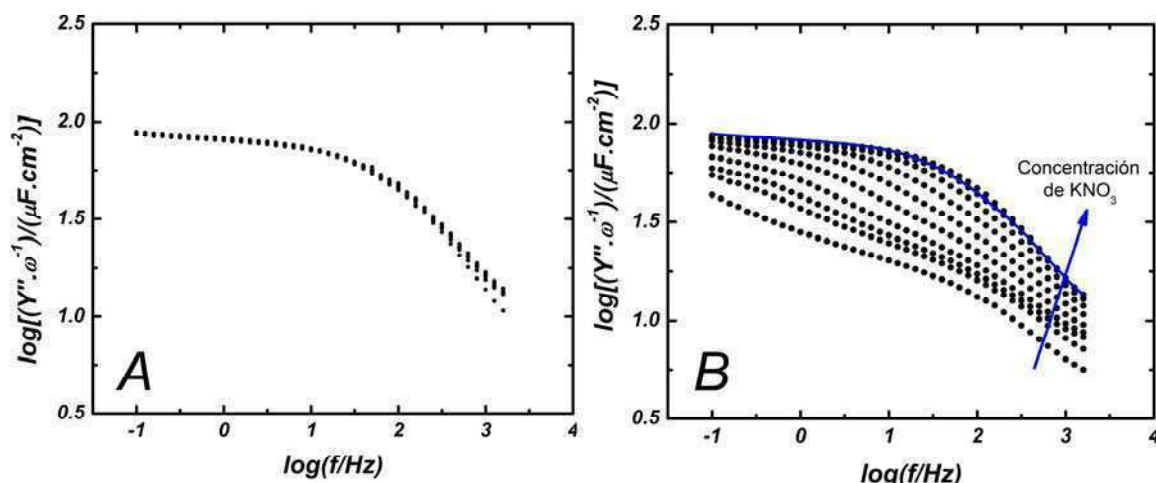


Figura 6: Gráfico $\log(Y''/\omega)$ vs $\log(f)$ para A. $(\text{PAH-Os/PVS})_4\text{PAH-Os}$ (+) y B. $(\text{PAH-Os/PVS})_5$ (-) en buffer Tris 20 mM de pH 7.4 y diferentes fuerzas iónicas. La concentración de KNO_3 (en mM) fue: 27, 82, 134, 200, 310, 520 y 690 para A y (de abajo a arriba): 27, 82, 134, 200, 310, 520, 690, 921, 1140, 1340 y 1500 para B. La línea continua en B corresponde a la concentración de KNO_3 de 690 mM en A.

5.2.2.5 Ajuste del espectro de impedancia para películas terminadas en PAH-Os

Mientras que las multicapas terminadas en polianión presentan un comportamiento anómalo, aquellas terminadas en PAH-Os se ajustan bastante bien con el circuito equivalente propuesto. Es interesante por lo tanto obtener y discutir los distintos parámetros del modelo para estas películas. Ajustamos los espectros de impedancia de la Figura 5A mediante un circuito equivalente similar al del recuadro de la Figura 3B. Para obtener mejores ajustes reemplazamos el elemento puramente capacitivo, C_{DL} con un elemento de fase constante (CPE), procedimiento común en la literatura de impedancia electroquímica²⁷⁷:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q} \left(\frac{1}{i\omega} \right)^\gamma \quad 5.14$$

donde γ está relacionado en la fase y Q es una constante con dimensiones $F \cdot s^{\gamma-1}$ que cumple un rol similar a la capacidad C_{DL} . El elemento CPE (del inglés, *Constant Phase Element*) se asocia a la dispersión en frecuencia debido a la distribución de constantes de tiempo en uno o más procesos físicos.

Los valores empleados en el ajuste, $9.4 (\mu F \cdot cm^{-2}) \cdot s^{-0.05}$ y 0.95 para Q y γ respectivamente, fueron determinados para un electrodo Au/MPS antes de la adsorción de polielectrolitos. Consideramos válidos estos valores para las determinaciones subsecuentes basados en los experimentos preliminares que muestran que la adsorción de PAH/PVS o PDDA/PVS no modifica sustancialmente la capacidad de doble capa de electrodos Au/MPS incluso para películas de 16 bicapas. Se eligió este

procedimiento porque al trabajar con el espectro completo se obtiene un ajuste pobre en la región de altas frecuencias (cuyo peso estadístico es pequeño). Es esta región la que contiene la información de la capacidad de la doble capa y la resistencia de transferencia de carga. A diferencia del Z_{CPE} , dejamos libre el parámetro R_{CT} . Sin embargo, las altas incertezas observadas para este parámetro en los ajustes ($> 20 \Omega$) son del orden de los valores obtenidos y por lo tanto estos no son confiables. Presentamos más abajo la determinación de R_{CT} mediante un circuito simplificado, procedimiento que produce resultados más confiables. Las curvas de ajuste obtenidas mediante el circuito equivalente modificado se muestran como líneas continuas en la Figura 5A y los parámetros obtenidos se presentan en la tabla 2 (C_F y ω_{tr}). Se observa en la Figura 5A que el ajuste es aproximado para las primeras capas, pero mejora considerablemente al aumentar el espesor.

Capa	$C_{F,max}$ ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	ω_{tr} (Hz)	Γ ($\text{pmol}\cdot\text{cm}^{-2}$)
1	19 ± 15	1300 ± 509	21 ± 16
3	36 ± 14	710 ± 139	38 ± 15
5	55 ± 14	424 ± 53	58 ± 14
7	74 ± 11	214 ± 16	79 ± 12
9	98 ± 8	106 ± 4	105 ± 8
11	131 ± 8	71 ± 2	140 ± 8
13	166 ± 8	43 ± 1	177 ± 9

Tabla 2: Parámetros de ajuste para las mediciones de impedancia electroquímica realizadas en películas terminadas en PAH-Os, Figura 5A.

5.2.2.6 Determinación de la concentración volumétrica de centros osmio

Los valores de $C_{F,max}$ pueden transformarse en concentraciones superficiales, Γ mediante la ecuación 5.8 siempre y cuando la frecuencia mínima medida sea menor que la frecuencia de la transición. Si ahora graficamos el cubrimiento superficial contra el espesor elipsométrico de la película (empleamos aquí el espesor elipsométrico medido *in-situ*, ver Apéndice I) podemos calcular el contenido de complejo de osmio por unidad de volumen. De este análisis (ver Figura 7) obtenemos $C^* = 96 \pm 3$ mM. Este valor es algo mayor que aquel observado para autoensamblados de PAH-Os (adsorbido a pH 8.25)/GOx, $C^* = 52 \text{ mM}^{101}$, lo cual es consistente con los tamaños moleculares relativos del PVS y la GOx.

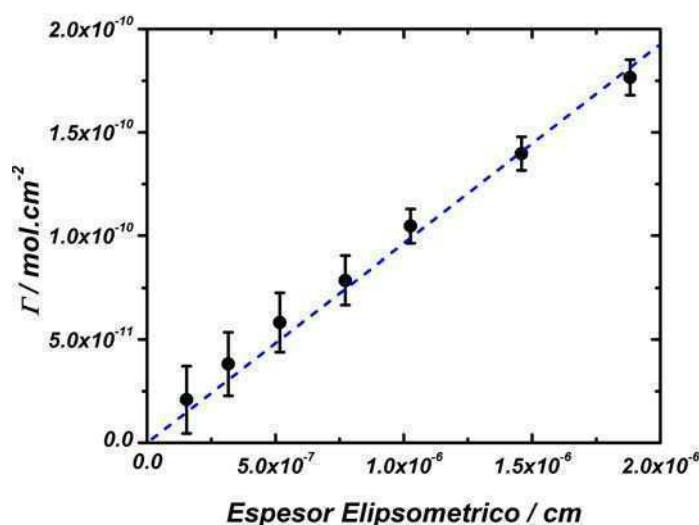


Figura 7: Γ (determinado a partir de $C_{F,max}$) en función del espesor elipsométrico para películas terminadas en PAH-Os con diferente número de bicapas. A partir del ajuste se obtiene C^* : (96 ± 3) mM.

5.2.2.7 Coeficiente de difusión aparente para el transporte de carga

El coeficiente de difusión aparente para el transporte de carga, D_{ap} se determinó a partir de un gráfico de ω_{tr}^{-1} en función de d^2 , de acuerdo a la ecuación 5.10. El valor obtenido (ver ajuste en Figura 8) es $(1.45 \pm 0.02) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. El coeficiente de difusión está determinado por el paso más lento en el transporte de carga: la difusión de los electrones en la película (mediante un proceso de intercambio de electrones entre sitios vecinos), la difusión de los contraiones electroinactivos o una combinación de ambas. Mathias y Haas²⁷² mostraron que en el caso de la difusión controlada por la movilidad iónica, la resistencia a alta frecuencia tiende a infinito cuando el potencial del electrodo se aleja del potencial aparente de la cupla. Por otro lado, R_∞ es independiente del potencial para un proceso limitado por el intercambio electrónico. En nuestro caso, la resistencia medida a 10 KHz varía $2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en el intervalo de potencial 0.1-0.5 V, sugiriendo transporte rápido de iones y por lo tanto que el coeficiente de difusión aparente, D_{ap} corresponde efectivamente a la difusión de electrones en la película. Este resultado es consistente con la idea que se tiene de las películas autoensambladas capa por capa como sistemas altamente hidratados y permeables a iones²⁰².

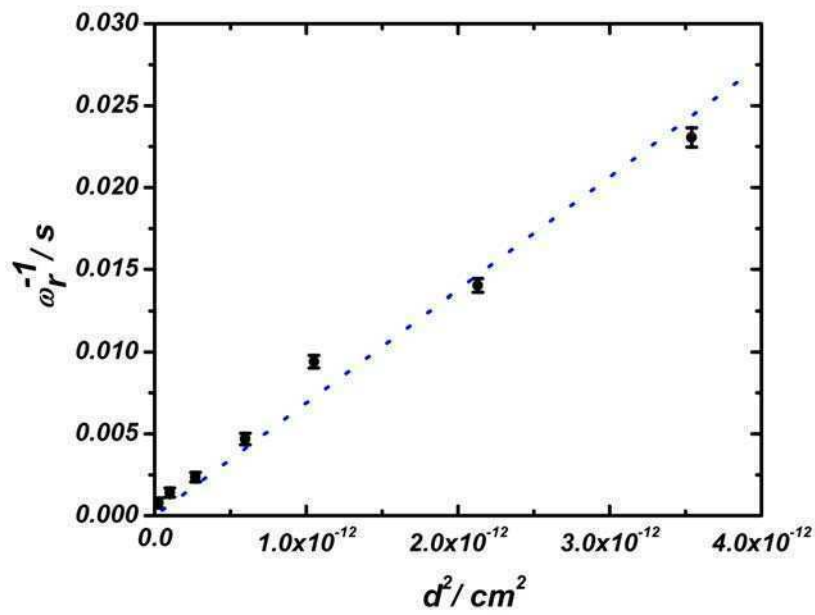


Figura 8: Gráfico de ω_r^{-1} vs. el espesor elipsométrico al cuadrado empleado para determinar el coeficiente de difusión aparente, D_{ap} : $(1.45 \pm 0.02) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

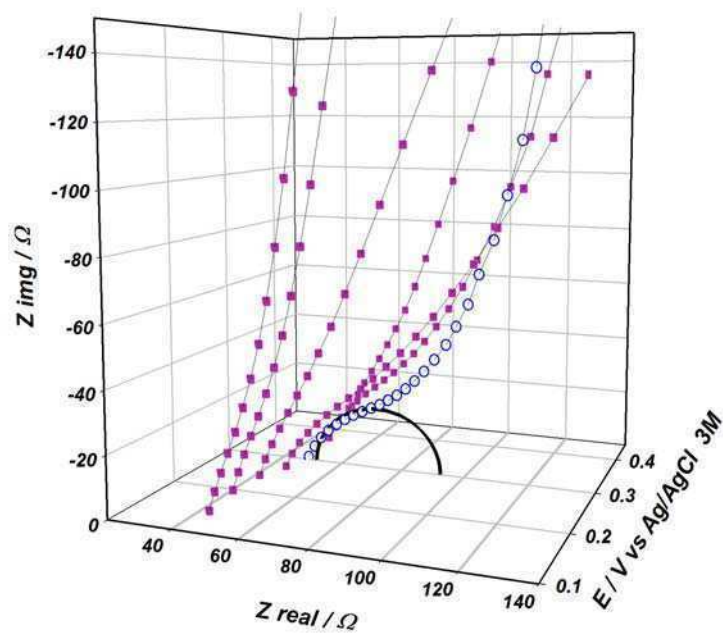


Figura 9: Diagramas de Nyquist en la zona de alta frecuencia del espectro de impedancia medidos a distintos potenciales de electrodo para $(\text{PAH-Os/PVS})_3\text{PAH-Os}$ en buffer 20mM Tris-0.2M KNO_3 pH 7.4. Los datos medidos en el E_{ap}^0 (0.3 V) se muestran con cuadrados. Línea sólida: ajuste de semicírculo para un circuito $R_{CT}[R_S-C_{DL}]$.

5.2.2.8 Determinación de la resistencia de transferencia de carga

La Figura 9 muestra la zona de alta frecuencia de los espectros de impedancia electroquímica para un electrodo (PAH-Os/PVS)₄PAH-Os (+) en el intervalo de potenciales 0.1 a 0.4 V. Se observa que la curva medida en el E_{ap}^0 (0.30 V) se dobla hacia abajo antes que el resto, indicando el menor valor de la resistencia de transferencia de carga, R_{CT} , para este potencial. Dado que el ajuste del espectro completo mediante el circuito equivalente propuesto produce errores grandes para esta zona, elegimos ajustar solamente la región de alta frecuencia (1 – 10 KHz) y $E = 0.3$ V con un circuito R - $[R-C]$ ¹⁴⁶, lo que nos proporciona $R_{CT} = (23 \pm 1) \Omega \cdot \text{cm}^2$, $C_{DL} = (7.5 \pm 1.0) \mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ y $R_S = (51.4 \pm 1.0) \Omega$. Del valor de R_{CT} a $E = E_{ap}^0$, podemos recuperar la corriente de intercambio, j_0 y la constante de transferencia de carga, k^0 a partir de¹⁴⁶:

$$j_0 = Fk^0C^* = \frac{RT}{FA} \frac{1}{R_{CT}} \quad 5.15$$

En esta ecuación empleamos el valor de C^* (96 ± 3 mM) determinado más arriba. Obtenemos entonces $k^0 = (1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, muy similar al valor determinado más abajo (sección 5.2.3.4) mediante voltametría cíclica para el mismo electrodo. El valor obtenido para la capacidad de doble capa (7.5 ± 1.0) $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ es del orden del esperado para el sistema Au/MPS ($7-10 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$)²⁴⁴.

5.2.3 Transporte difusional de carga en películas autoensambladas: un estudio mediante Voltametría Cíclica

En la técnica de Voltametría Cíclica (VC) el potencial de electrodo, E , se barre en forma lineal a una velocidad v (unidades de V/s) y se registra la respuesta en corriente. Cuando E se acerca al potencial de la cupla redox esta comienza a oxidarse o reducirse (dependiendo de la dirección del barrido de potencial) y la corriente aumenta. Una vez que la mayor parte de los centros redox cercanos al electrodo han reaccionado, la corriente disminuye nuevamente. La cupla redox genera por lo tanto un pico en el gráfico corriente-potencial (voltamograma o voltagrama), cuya forma da información sobre la presencia de limitaciones cinéticas. En la VC, la dirección del barrido de potencial se revierte a un potencial dado, y por lo tanto se observa un pico de oxidación (corrientes positivas) y otro de reducción (corrientes negativas).

Una desventaja de la EIS frente a la VC es la ambigüedad introducida por el uso de circuitos equivalentes en la primera, dado que es sabido que un mismo espectro de impedancia puede ajustarse satisfactoriamente por más de un circuito equivalente. Este último problema se complica por los comportamientos no ideales que presentan muchos sistemas. Por otro lado, la voltametría cíclica es una técnica más usada que la espectroscopia de impedancia y, como veremos en este Capítulo,

permite separar con facilidad los procesos de transporte y transferencia de carga al considerar en forma independiente la posición y la corriente de pico. Este análisis es mucho menos sensible a respuestas no-ideales que el ajuste a un circuito equivalente en EIS. El precio a pagar viene dado por un mayor esfuerzo en la medición y el análisis de datos. Este último requiere simular VCs a distintas velocidades de barrido, extraer de estas los parámetros de pico y compararlos con los valores determinados experimentalmente.

5.2.3.1 Modelo difusional

Para modelar las curvas corriente-potencial de los electrodos modificados con polímeros debemos considerar el transporte difusional dentro de la película y la transferencia de carga en la interfase polímero-electrodo. El primer estudio de este tipo se debe a Laviron^{31, 213}, quien consideró a los centros redox organizados en capas. En ese trabajo, el transporte de carga se modela considerando el intercambio de un electrón entre un centro redox en la capa j y otro en una capa superior ($j+1$) o inferior ($j-1$). A diferencia de este modelo, nosotros consideraremos una distribución homogénea de centros redox. Esto es análogo a resolver el modelo original de Laviron para capas de espesor infinitesimal. Consideramos esta suposición más correcta que la empleada por Laviron porque los centros osmios no están perfectamente ordenados en planos en las películas autoensambladas. Es interesante notar que el modelo de Laviron, publicado en 1980, es mucho menos demandante computacionalmente que el usado en este Capítulo, lo que explica la aproximación un poco arbitraria de ubicar a los centros redox en planos bien definidos.

Nuestra primera aproximación al transporte de carga está dada por la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial \chi^{red}(z,t)}{\partial t} = D^{ap} \frac{\partial^2 \chi^{red}(z,t)}{\partial z^2} \quad 5.16$$

donde χ^{red} es la fracción de los grupos osmio reducidos y z es la dirección normal al electrodo.

La transferencia de carga se modela mediante la ecuación de Butler-Volmer:

$$i = F A k^0 C * \left[\chi^{red}(0,t) e^{\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}} - (1 - \chi^{red}(0,t)) e^{-\frac{\alpha F\eta}{RT}} \right] \quad 5.17$$

donde k^0 es la constante de transferencia de electrones entre el electrodo y los centros redox en contacto con este, en unidades de s^{-1} . Podemos relacionar esta constante (empleada en el modelo) con k_s (unidades de s^{-1}), que es la constante que determina el tiempo característico de la transición electrónica. A diferencia de k^0 , esta constante no está afectada por el valor de la constante de difusión.

La constante k_s se emplea en general para describir el caso ideal de un conjunto de centros redox a una distancia fija del electrodo^{226, 250, 278}. Consideremos entonces las dos formas alternativas de escribir la ecuación de Butler-Volmer,

$$\begin{aligned} i &= F A k^0 C^* \left[\chi^{red}(0, t) e^{\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}} - (1 - \chi^{red}(0, t)) e^{-\frac{\alpha F\eta}{RT}} \right] \\ &= F A k_s \Gamma(z=0) \left[\chi^{red}(0, t) e^{\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}} - (1 - \chi^{red}(0, t)) e^{-\frac{\alpha F\eta}{RT}} \right] \end{aligned} \quad 5.18$$

y entonces

$$k^0 C^* = k_s \Gamma(z=0) \quad 5.19$$

donde $\Gamma(z=0)$ es el cubrimiento superficial en la capa adyacente al electrodo afectada por la transferencia de carga. Esta región está bien definida para especies unidas a monocapas moleculares autoensambladas, pero en el caso donde los portadores de carga redox pueden difundir tiene un significado menos claro, dado que estos estarán entrando y saliendo de la misma todo el tiempo. Durante el tiempo característico del proceso de transferencia de carga ($\tau_{KS} = k_s^{-1}$) las especies que entran y salen de esta región provienen en promedio de una distancia $\varepsilon = (2D_{ap} \cdot \tau_{KS})^{1/2} = (2D_{ap} \cdot k_s^{-1})^{1/2}$ y por lo tanto $\Gamma(z=0) = C^* \cdot \varepsilon = C^* \cdot (2D_{ap} \cdot k_s^{-1})^{1/2}$, lo que nos conduce a $k^0 = (2D_{ap} \cdot k_s)^{1/2}$. Es importante notar que este razonamiento es válido siempre y cuando el espesor de la película (d) sea mayor que ε , es decir $d > (2D_{ap} \cdot k_s^{-1})^{1/2}$. En caso contrario las especies que difunden provendrán de toda la película y $\Gamma(z=0) = C^* \cdot d$ lo que nos lleva a $k^0 = k_s \cdot d$.

5.2.3.2 Predicciones del modelo

Para entender como los dos parámetros del modelo (D_{ap} y k^0) influyen en la forma de la voltametrías cíclicas estudiaremos la dependencia de la posición de pico (E^p) y la corriente de pico (I^p) con la velocidad de barrido para una película de 10 nm. En la Figura 10 presentamos un estudio sistemático del efecto de D_{ap} . Notar que la corriente de pico ha sido normalizada por la velocidad de barrido, de forma tal que un comportamiento de capa delgada ($I^p \propto v$) produce un valor independiente de v . La posición de pico en la Figura 10A para el mayor coeficiente de difusión estudiado ($10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) presenta una separación de pico nula a bajas velocidades de barrido que luego crece linealmente con el logaritmo de la velocidad de barrido debido a limitaciones en la transferencia electrónica. Este gráfico tiene la forma característica del gráfico de “trompeta” (*trumpet plot*) que se emplea frecuentemente en la determinación de k_s para especies redox en monocapa^{279, 280}. Es decir, se observa que al disminuir el coeficiente de difusión, comenzamos a notar un aumento de la separación de picos en la zona de bajas velocidades de barrido. A diferencia del efecto producido por

limitaciones de transferencia de carga, en este caso la separación de picos no crece indefinidamente con la velocidad de barrido sino que se estabiliza cerca del valor predicho para un proceso difusional, 58 mV (líneas punteadas)²⁵⁰. En el modelo de multicapas de Laviron se observa una posterior disminución de la separación de picos cuando la onda difusional sólo puede penetrar en la primera capa del modelo y por lo tanto se recupera el comportamiento de capa delgada. Es decir, la separación de picos pasa por un máximo. Esto no ocurre en nuestro modelo debido a que consideramos que los grupos redox están distribuidos en forma homogénea y sólo aquellos en contacto con la superficie pueden intercambiar electrones con el metal. Por lo tanto, aunque la capa difusional se haga extremadamente delgada, la separación de picos nunca decrece. Como veremos, los experimentos tampoco muestran el máximo en la separación de picos predicha por el modelo multicapa de Laviron. A partir del tiempo característico difusional $\tau_D = (d^2/D_{ap})$, podemos estimar la velocidad característica $(\tau_D RT/F)^{-1}$ a partir de la cual la onda difusional alcanza la interfase película/electrolito y el comportamiento voltamétrico cambia. Estas velocidades están indicadas con flechas en la Figura 10A. Se observa que es posible estimar el coeficiente de difusión a partir del tiempo característico difusional de este gráfico sólo si este es mayor que el tiempo característico de la transferencia de carga. En caso contrario, la separación de picos por el proceso difusional queda enmascarada por la separación producida por la lenta transferencia heterogénea de carga. En la Figura 10B mostramos la dependencia de la corriente de pico con la velocidad de barrido. Al alcanzarse la velocidad de la transición, se observa que la corriente normalizada cambia de un régimen constante ($I^p/v \propto v^0$) a un régimen difusional ($I^p/v \propto v^{-1/2}$). Este tipo de gráfico resulta claramente más útil que el de la Figura 10A a la hora de determinar el coeficiente de difusión, independientemente del tiempo característico de la transferencia electrónica. El recuadro de la Figura 10B muestra un gráfico de $\log(I^p)$ en función de la velocidad de barrido en escala logarítmica, donde se aprecia el cambio de un proceso de capa delgada (pendiente 1) a un proceso difusional (pendiente 0.5). En el momento de realizar un análisis en un intervalo limitado de velocidades, es importante notar que en la zona donde ocurre la transición la pendiente toma valores entre 0.5 y 1.

En la Figura 11 realizamos un análisis similar al de la Figura 10, pero ahora variando la constante de transferencia de carga, k_s . Notamos como este parámetro afecta la velocidad característica a la cual comienza ocurrir la separación de picos. La velocidad característica relacionada con k_s se indica con flechas en las Figuras 11A y 11B. Las curvas de la Figura 11A muestran un pequeño cambio de pendiente en la región limitada por transferencia, que ocurre en la velocidad característica difusional. Es decir, que aunque el tiempo característico difusional sea menor que el de transferencia de carga, al alcanzarse la velocidad característica difusional ocurre una contribución difusional a la separación de picos. La Figura 11B muestra que es el transporte de carga tiene poco efecto sobre la corriente de pico, siendo su efecto despreciable cuando este proceso es más rápido que la difusión.

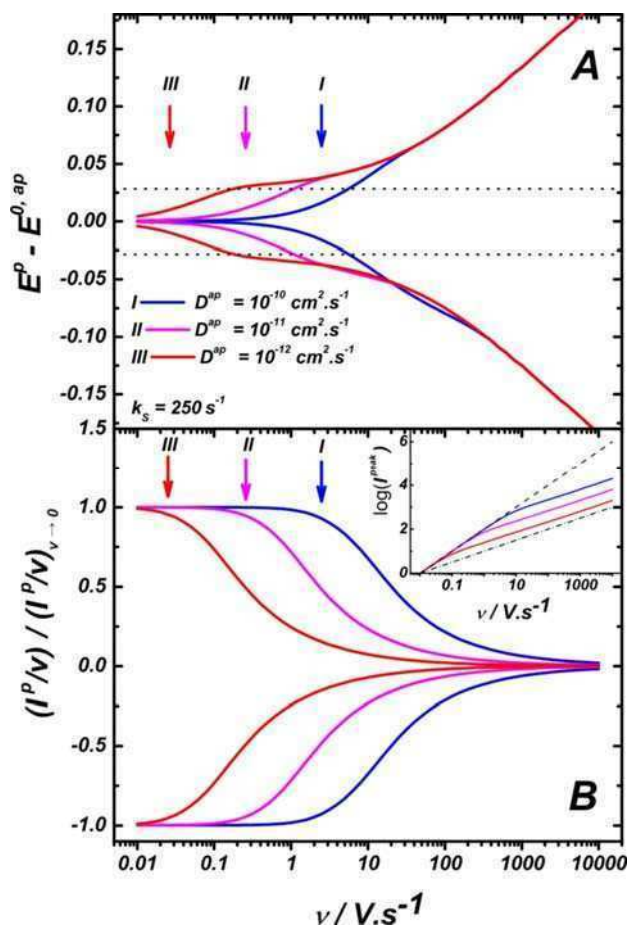


Figura 10: Predicciones del modelo difusional dado por las ecuaciones 5.16 y 5.17 para la posición (A) y corriente (B) de pico voltamétrico de oxidación y reducción producidos por una película redox de 10 nm de espesor, $k_s = 250 \text{ s}^{-1}$ y distintos D_{ap} . La corriente de pico está dividida por la velocidad de barrido y normalizada al valor de I^p/ν para $\nu \rightarrow 0$. La posición de las flechas muestra la velocidad característica de la transición de un comportamiento de capa fina a un comportamiento difusional.

Recuadro en B: logaritmo de la corriente de pico en función del logaritmo de la velocidad de barrido, las líneas en trazo y trazo y punto muestran el comportamiento esperado para capa delgada ($I^p \propto \nu$) y difusional ($I^p \propto \nu^{1/2}$), respectivamente.

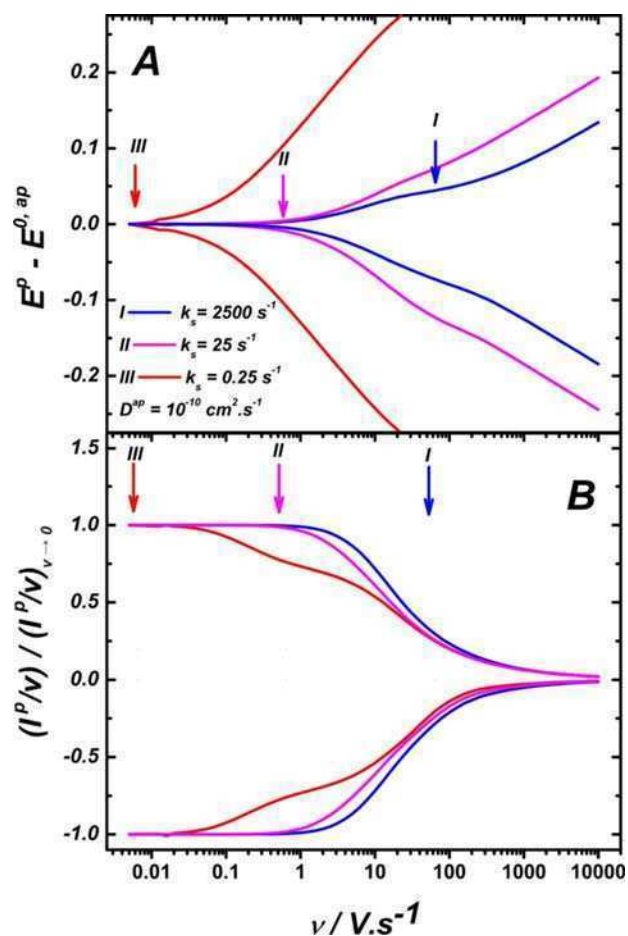


Figura 11: Ídem para $D_{ap} = 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ y distintos valores de k_s . La posición de las flechas muestra la velocidad característica en la cual surgen limitaciones a la transferencia de carga.

5.2.3.3 Modificación del modelo difusional para incluir un perfil de potencial redox aparente

En el panel superior de la Figura 12 mostramos los resultados experimentales de posición de pico para una película (PAH-Os/PVS₄)PAH-Os (ensamblada a pH 8.3, espesor 10.2 nm) y el mejor ajuste con el modelo descrito más arriba. A simple vista se observa un problema en el ajuste: el promedio de las posiciones de los picos de oxidación y reducción (es decir el potencial redox aparente) depende de la velocidad de barrido. Un efecto similar ha sido observado por F. Armstrong para proteínas redox adsorbidas sobre electrodos de grafito²⁸⁰. Este autor ha observado que un pretratamiento a potenciales de oxidación o de reducción justo antes de la VC, produce desviaciones del E_{ap}^0 con la velocidad de barrido similares a los de la Figura 12 hacia potenciales anódicos o catódicos, respectivamente. Este fenómeno no se observa para proteínas adsorbidas sobre oro y por ello fue atribuido al efecto de grupos redox en la superficie del grafito sobre el entorno local de la proteína. En el caso de las películas autoensambladas, observamos que un pre tratamiento de este tipo no afecta la desviación de E_{ap}^0 con v .

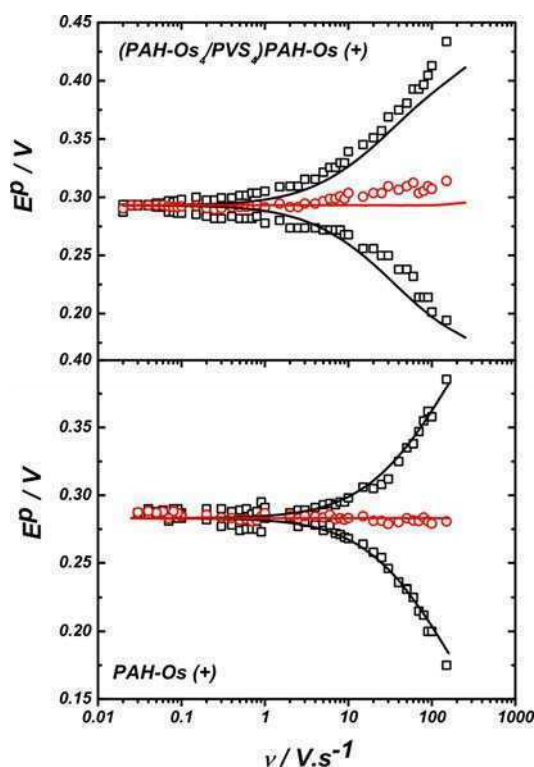


Figura 12: Posición de pico voltamétrico (negro) y posición de pico promedio (rojo) para experimentos (símbolos) y simulaciones el modelos difusional (líneas) en función de la velocidad de barrido. Notar que en el panel de arriba (película multicapa) el potencial promedio de pico varía con la velocidad de barrido.

Notamos que la dependencia de E_{ap}^0 con v observada en todas las películas multicapa estudiadas no se observa en el caso de una película más fina (una única capa de PAH-Os de espesor 1.5 nm, ver

Figura 12). Podemos por lo tanto proponer una explicación alternativa al fenómeno si consideramos que los entornos locales de los centros redox pueden depender de su distancia a las interfases. De esta forma un complejo de osmio cerca de la interfase polímero/metal no siente el mismo entorno que uno cerca de la interfase polímero/electrolito. Los entornos locales diferentes dan origen a un potencial redox aparente que es inhomogéneo en la dirección normal al electrodo. Esta inhomogeneidad es importante sólo en el caso de las películas multicapa, porque en las películas más finas los grupos redox se hallan a pocos Å de ambas interfases. Al realizar una voltametría cíclica a baja velocidad de barrido, accedemos a todos los centros redox del sistema y por lo tanto observamos un potencial redox aparente igual al promedio de los potenciales redox aparentes de todos los sitios en la película. Por otro lado, al barrer a alta velocidad de barrido, sólo accedemos a los sitios más cercanos al metal (aquellos dentro de la onda difusional) y entonces el potencial redox aparente medido será un promedio sobre estos últimos sitios. Como mostramos en el Capítulo IV, la idea de un potencial redox inhomogéneo en la dirección normal al electrodo surge naturalmente de la teoría molecular. Por otro lado, existe evidencia de que ciertas propiedades dentro de las multicapas autoensambladas dependen de posición respecto a la superficie. Por ejemplo von Klitzing y Mōwald demostraron la existencia de un perfil inhomogéneo de concentración de protones (y por ello de su coeficiente de actividad local)¹⁹¹.

Para incluir en el modelo difusional un perfil de potenciales aparentes, debemos reemplazar la 2da ley de Fick (ecuación 5.16) por:

$$\frac{\partial \chi^{red}(z,t)}{\partial t} = D_{ap} \frac{\partial^2 \chi^{red}(z,t)}{\partial z^2} - D_{ap} \frac{F}{RT} \frac{\partial}{\partial z} \left[\chi^{red}(z,t) (1 - \chi^{red}(z,t)) \left(\frac{\partial E_{ap}^0(z)}{\partial z} \right) \right]$$

5.20

Esta ecuación puede deducirse a partir del concepto de difusión generalizada y también (con mucho más esfuerzo e imaginación) modificando el modelo original de Laviron y haciendo tender el espesor de la capa a cero. Ambas demostraciones se incluyen en el Apéndice II. Es claro que en el caso donde E_{ap}^0 no es función de z , recuperamos la 2da ley de Fick. La ecuación 5.20 tiene la misma estructura que la ecuación de Nernst-Planck modificada derivada por Savéant²⁸¹ que considera los efectos de migración en el transporte de carga para estos sistemas, aunque reemplazando el campo electrostático local en dicha ecuación por el potencial redox aparente local en nuestro caso.

La funcionalidad exacta del potencial de $E_{ap}^0(z)$ con z es desconocida. En este Capítulo hemos empleado una funcionalidad simple con tres parámetros de ajuste del tipo:

$$E_{ap}^0(z) = \begin{cases} E_A^{0,ap} + \Delta E_B^{0,ap} \left(\frac{z}{\delta_A} \right) & \text{para } 0 < z < \delta_A \\ E_A^{0,ap} & \text{para } \delta_A < z < d \end{cases} \quad 5.21$$

Esta función demostró buenos resultados en los ajustes y a falta de un modelo físico del fenómeno es posiblemente tan buena como muchas otras funciones de tres parámetros. Por otro lado, diversas funciones de dos parámetros probadas fallaron en ajustar los experimentos. Las predicciones de este nuevo modelo no se alejan de las conclusiones extraídas de la Figura 10 y la Figura 11, salvo por la presencia de un potencial redox aparente que puede depender ahora de la velocidad de barrido.

5.2.3.4 Ajuste de los resultados experimentales

Empleando el modelo de difusión modificado, ecuaciones 5.17 y 5.20, se ajustaron los resultados las películas (PAH-Os/PVS)₄PAH-Os y PAH-Os discutidas en la sección anterior, ver Figura 13. Los parámetros de mejor ajuste se encuentran en la Tabla 2. Se observa que el uso de la ecuación 5.20 permite un excelente ajuste a la posición de pico, describiendo satisfactoriamente la dependencia del potencial promedio con la velocidad de barrido. La corriente de pico también es ajustada correctamente por el modelo. En la Figura 14 se muestra un ejemplo de comparación entre voltogramas cíclicos medidos y simulados.

Al analizar las mediciones de impedancia electroquímica mostramos que las películas terminadas en el polianión presentan dificultades en el transporte de carga, pero debido a la no-idealidad de la respuesta no nos fue posible obtener una estimación de la magnitud del efecto. La VC es más robusta a la hora de realizar estimaciones porque al trabajar con parámetros de pico es menos sensible a la presencia de capacidades y resistencias no relacionadas con el proceso redox y que generalmente no se comportan en forma ideal (ej. la capacidad de doble capa). Por otro lado, como vimos arriba, es muy fácil obtener información cinética del sistema a partir de los gráficos E^p e I^p/ν vs. ν incluso sin la necesidad de ajustar los resultados al modelo. En la Figura 15 mostramos los resultados experimentales para películas (PAH-Os/PVS)₅ medidas en soluciones de distinta fuerza iónica. Se observa que en $I = 0.2$ M los picos de oxidación y reducción están separados incluso para las menores velocidades de barrido estudiadas ($0.025 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$), indicando un tiempo difusional muy grande. Al aumentar la fuerza iónica, esta separación comienza a observarse a velocidades más elevadas (ver por ejemplo $I = 1$ M) y en el caso de $I = 2$ M el gráfico de E^p vs ν es similar al de la película terminada en polianión, (PAH-Os/PVS)₄PAH-Os. Estas observaciones son consistentes con los gráficos de I^p/ν vs ν que muestran un incremento sistemático de la velocidad de transición al aumentar la fuerza iónica. La multicapas terminadas en PVS presentan por lo tanto un coeficiente de difusión de los electrones

que depende fuertemente de la fuerza iónica. Las multicapas terminadas en PAH-Os presentan un coeficiente de difusión independiente de la concentración de electrolito (ver Figura 6A).

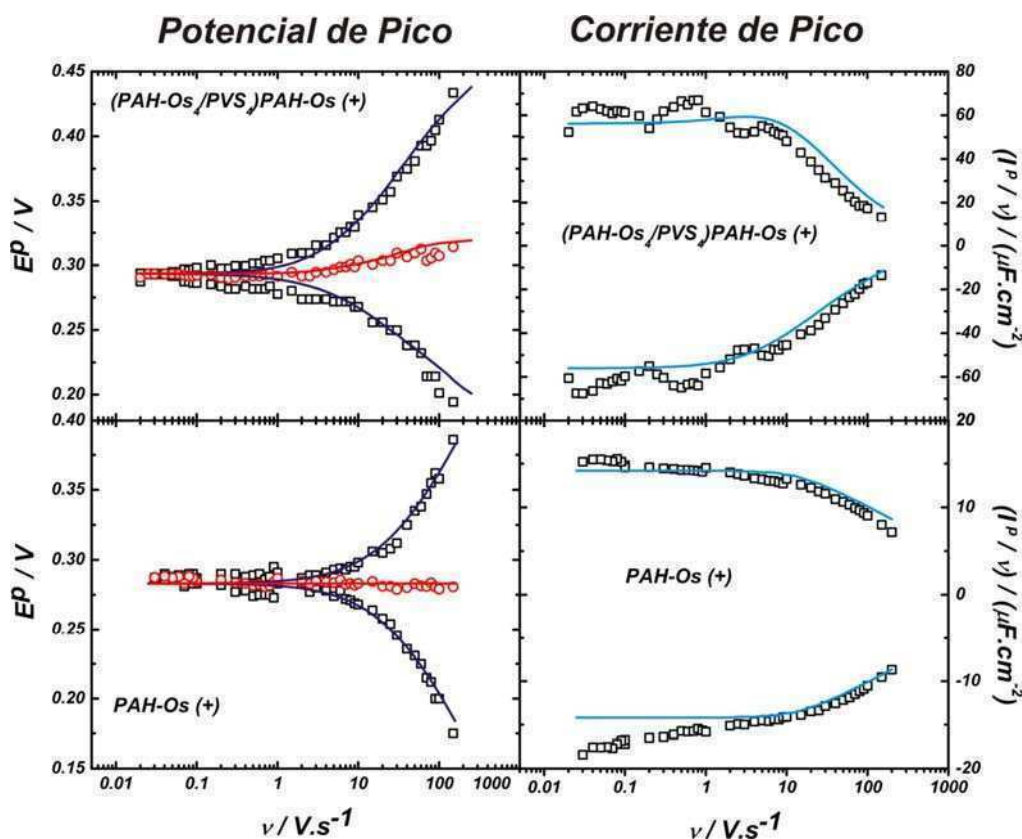


Figura 13: Izquierda: Posición de pico voltamétrico (negro) y posición de pico promedio (rojo) para experimentos (símbolos) y simulación con el modelo difusional modificado (ecuación 5.20, líneas) en función de la velocidad de barrido. Derecha: Corriente de pico normalizada en función de la velocidad de barrido.

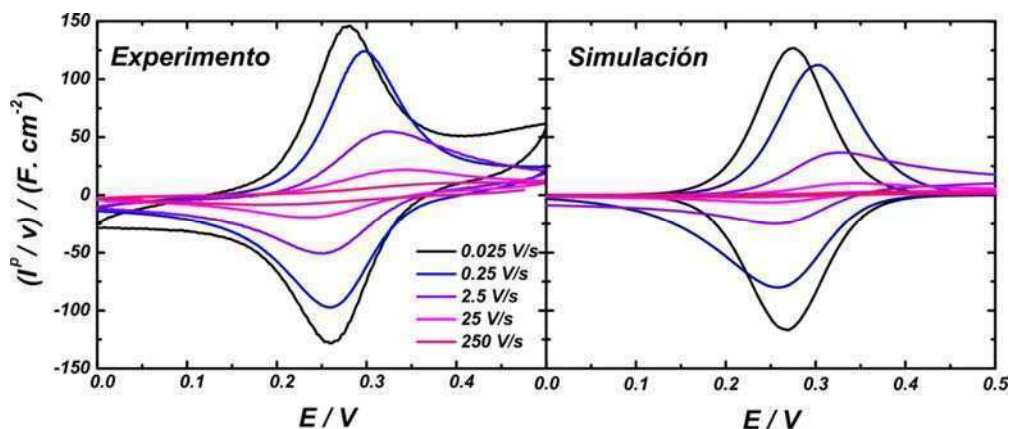


Figura 14: Voltagramas cíclicos medidos y simulados para un electrodo $(PAH-Os/PVS)_5$ en KNO_3 1000 mM Tris 20 mM (pH 7.4). Nótese que no se ha agregado una corriente capacitiva a los voltagramas simulados.

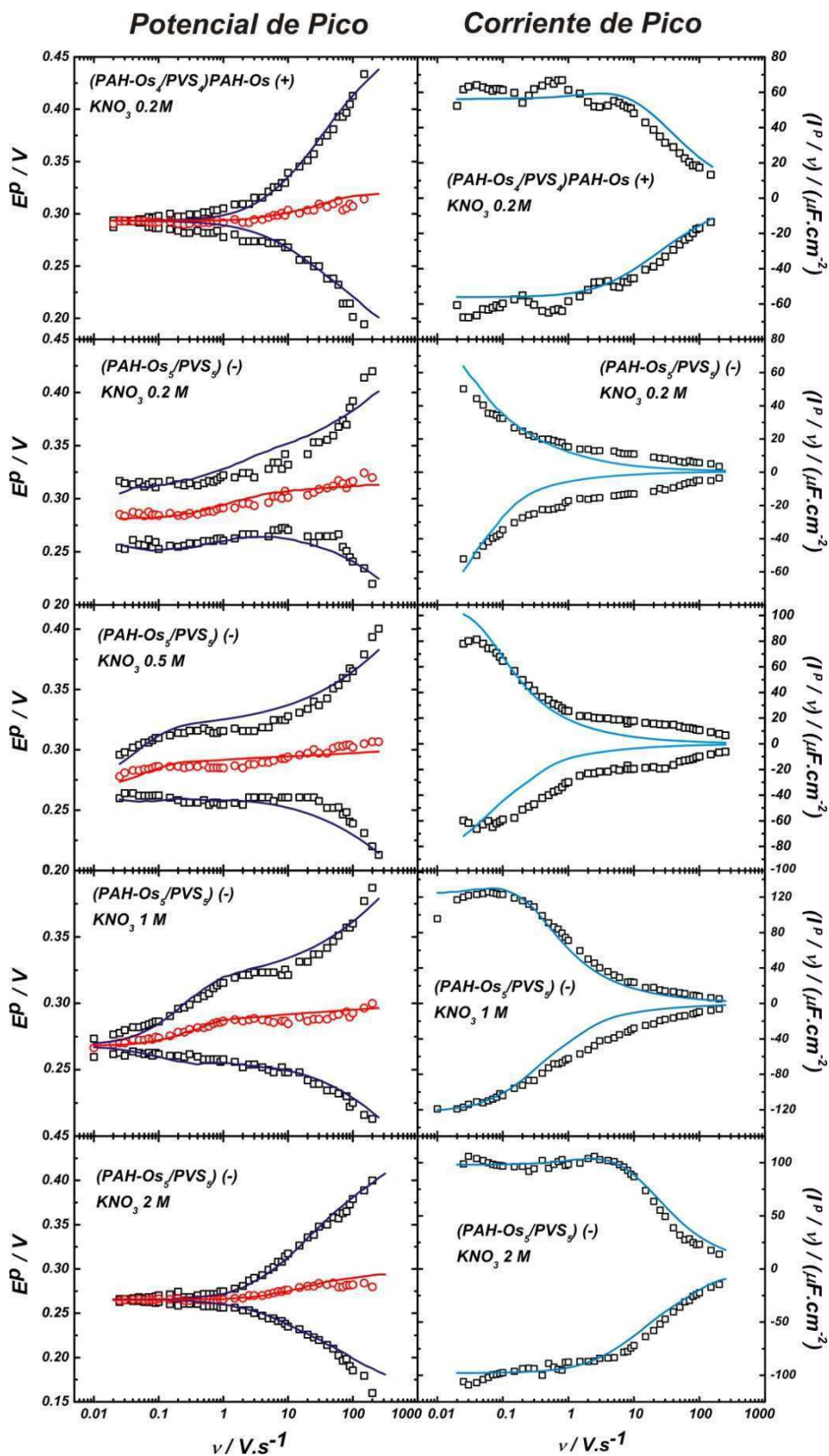


Figura 15: Ídem Figura 13 para películas $(PAH-Os/PVS)_5 (-)$ terminadas en polianión a distinta fuerza iónica. Las mediciones para la película $(PAH-Os/PVS)_4 PAH-Os (+)$ medida en 0.2 M KNO_3 se muestran para comparación.

La Figura 15 muestra los ajustes de los experimentos para películas terminadas en polianión con el modelo de difusión modificado. La calidad del ajuste es muy buena para $I=1$ y 2 M, pero disminuye un poco al bajar la fuerza iónica. En este caso observamos que las voltametrías experimentales son más anchas que las teóricas, lo que puede indicar la presencia de interacciones laterales o, más probablemente, de regiones con distinto perfil de potencial redox aparente y/o coeficiente de difusión. Esta respuesta no ideal es probablemente la que impide realizar los ajustes mediante impedancia electroquímica.

Analicemos los parámetros de ajuste de los experimentos en la Figura 15, compilados en la Tabla 2. Observamos que los parámetros cinéticos obtenidos para (PAH-Os/PVS₄)PAH-Os mediante VC (D_{ap} : 2.10^{-10} cm².s⁻¹ y k^0 : $2.2.10^{-4}$ cm.s⁻¹) son totalmente consistentes con los obtenidos por impedancia electroquímica (D_{ap} : $(1.45 \pm 0.02).10^{-10}$ cm².s⁻¹ y k^0 $(1.5 \pm 0.1).10^{-4}$ cm.s⁻¹) y cronoamperometría (D_{ap} : $3.3.10^{-10}$ cm².s⁻¹). La tendencia de D_{ap} para las películas terminadas en polianión muestra que este parámetro varía casi tres órdenes de magnitud (de 5.10^{-13} a $1.5.10^{-10}$ cm².s⁻¹) en el intervalo de fuerza iónica 0.2-2M. Observamos empíricamente que esta dependencia es exponencial ($D_{ap} = K \exp(C_s/C^{\dagger})$ con $K = 8.10^{-14}$ cm².s⁻¹ y $C^{\dagger} = 0.27$ M).

	(PAH-Os/PVS) ₄ PAH-Os 200 mM	PAH-Os 200 mM	(PAH-Os/PVS) ₅ 200 mM	(PAH-Os/PVS) ₅ 500 mM	(PAH-Os/PVS) ₅ 1000 mM	(PAH-Os/PVS) ₅ 2000 mM
d / nm	10.3	1.5	11.5	11.5	11.5	11.5
D_{ap} / cm ² .s ⁻¹	2.10^{-10}	5.10^{-11}	2.10^{-13}	5.10^{-13}	$2.8.10^{-12}$	$1.5.10^{-10}$
k^0 / cm. s ⁻¹	$2.2.10^{-4}$	$7.5.10^{-5}$	$1.2.10^{-5}$	$2.1.10^{-5}$	$5.2.10^{-5}$	$2.2.10^{-4}$
k_s / s ⁻¹	213 *	500 *	360	440	480	213 *
C^* (mM)	60	98	83	92	117	93
Γ / pmol.cm ⁻²	62	15	96	106	134	107
δ_A / nm	5	0	0.75	6	5.5	5.4
$E_A^{0,ap}$ / V	0.287	0.283	0.28	0.258	0.264	0.26
$\Delta E_A^{0,ap}$ / V	0.03	0	0.028	0.036	0.03	0.3

Tabla 2: Mejores parámetros de ajuste a las simulaciones realizadas con el modelo difusional modificado (ecuaciones 5.17 y 5.20) para los resultados experimentales en la Figura 13 y la Figura 15. * en estos casos, $\varepsilon = 2D_{ap}/k^0 > d$, luego $k_s = k^0/d$.

Los valores de D_{ap} obtenidos pueden compararse con los observados para otras películas conteniendo el complejo Os(bpy)₂pyCl^{2+/+}. Para películas del polímero [Os(bpy)₂(PVP)₁₀Cl] (que presentan un contenido de Os similar a la PAH-Os) se han reportado valores de $2.0.10^{-8}$ cm².s⁻¹ (determinado mediante espectroscopia de impedancia)²⁸² y $1.3.10^{-10}$ cm².s⁻¹ (difusión lateral medida mediante Microscopio Electroquímico)²⁸³, mientras que para [Os(bpy)₂(PVI)₁₀Cl] (PVI: polivinil imidazol) se ha reportado $6-8.10^{-10}$ cm².s⁻¹ (medido mediante VC)²⁸⁴. En el caso de la cupla Os(bpy)₃²⁺ inmovilizada en películas de Nafion y PSS se han reportado $D_e = 0.7 \times 10^{-10}$ cm².s⁻¹¹⁰⁰ y

$5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ²⁸⁵, respectivamente. Dada la diversidad de valores observados, se ha propuesto que el valor de D_{ap} depende de la técnica empleada en su determinación²⁸³. Las técnicas donde la película es oxidada/reducida en forma casi completa (como la VC) involucran flujos importantes de iones y el reordenamiento del polímero, procesos que pueden limitar la difusión de carga y por lo tanto dar origen a bajos D_{ap} . Por otro lado, las técnicas semiestacionarias como la espectroscopia de impedancia electroquímica, no requieren flujos apreciables de iones y darían lugar a valores de D_{ap} superiores. Por este motivo es deseable estudiar los procesos de transporte de carga con más de una técnica complementaria. En nuestro caso no observamos estas diferencias, debido probablemente a que los iones no limitan la difusión de carga redox bajo ninguna condición.

El valor de k_s (en s^{-1}) no muestra ninguna tendencia y no presenta grandes variaciones. Podemos asumir que la dispersión se debe a errores experimentales y considerar un valor promedio de $(360 \pm 130) \text{ s}^{-1}$. Este valor es muy similar al observado para el mismo complejo unido al electrodo mediante el tiol mercaptopropánico, de longitud similar al MPS ($k_s = 250 \text{ s}^{-1}$)²⁷⁸. En el caso del catión $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$ en solución tenemos $k^0 = (1.55 \pm 0.03) \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ²⁸⁵, es decir varios órdenes de magnitud mayor que los valores calculados para las multicapas. Si asumimos sin embargo un valor de $D \sim 1\text{-}2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para el complejo en solución, obtenemos $k_s \sim 100$ a 500 s^{-1} , ahora sí en buen acuerdo con los resultados de este Capítulo.

Los valores de C^* tampoco presentan una tendencia clara y se encuentran en el intervalo de 60-117 mM, cercanos al valor de $96 \pm 3 \text{ mM}$ determinado más arriba por impedancia. Una posible fuente de dispersión en este caso es el error experimental en la determinación del área electroactiva.

Los valores de $E_A^{0,ap}$ son mayores para las capas terminas en PAH-Os y tienden a $\sim 260 \text{ mV}$ al aumentar la fuerza iónica, en acuerdo con la presencia del potencial Donnan (Capítulo III). Los otros parámetros de ajuste, δ_A y $\Delta E_A^{0,ap}$, son similares para la mayoría de las multicapas y dado que no parecen depender de la fuerza iónica o de la carga superficial la dependencia de E_{ap}^0 con la distancia al electrodo no parece ser de naturaleza electrostática. Posibles orígenes del fenómeno podrían estar relacionados con cambios en el contenido de agua de la película con la distancia al electrodo (por ej. para el sistema PAH-Os/GOx se propuso que la densidad de polímero es mayor cerca de la superficie¹⁰⁸), efectos originados en la rugosidad del metal, etc. Recordemos de todas formas que este efecto es propuesto aquí para permitir el ajuste de los resultados experimentales y por lo tanto es descrito en forma fenomenológica.

5.2.4 Una discusión sobre el efecto de la última capa

En las secciones anteriores mostramos un interesante efecto: la reversibilidad electroquímica de las películas multicapa depende de la naturaleza de la última capa adsorbida. Las películas terminadas en polianión presentan un transporte de carga más lento que las terminadas en policación. En otras

palabras, el coeficiente de difusión de carga redox, D_{ap} , es menor en las películas terminadas en PVS que en las películas terminadas en PAH-Os. Mostramos también que esta diferencia se elimina al incrementar la fuerza iónica. Al medir a una velocidad de barrido fija en VC, una disminución en D_{ap} ocasiona una disminución en el área de pico (carga redox del electrodo) y un aumento en la separación de picos, propios de un proceso limitado por difusión. En el caso de mediciones de EIS, la caída en D_{ap} produce una disminución en la capacidad redox del electrodo a una frecuencia fija.

Oscilaciones en la carga redox del electrodo medida por VC con el número de capas han sido reportadas previamente en varios sistemas autoensamblados (por ejemplo PAH-Fc/GOx²³, PAH-Os/PSS⁹⁴ y PAH-Fc/PVS⁹⁷). En el caso de multicapas conteniendo PAH-Os, encontramos que este efecto tiene un carácter general y que no depende de la identidad del polianión (para PVS, PAA, PSS y Nafion). Para discutir el posible origen de este efecto, realizaremos un estudio basándonos en la variación de los voltagramas cíclicos medidos durante el proceso de ensamblado de distintos sistemas multicapa. Por ejemplo, la Figura 16 muestra voltagramas cíclicos para el ensamblado de una película de PAH-Os/PVS (preparada a pH 8.3). Se observa claramente el efecto de la última capa sobre la reversibilidad redox descrito más arriba. En el recuadro en el panel inferior de esta figura se observa que la carga redox oscila con el número de capas adsorbidas (gráfico tipo zigzag).

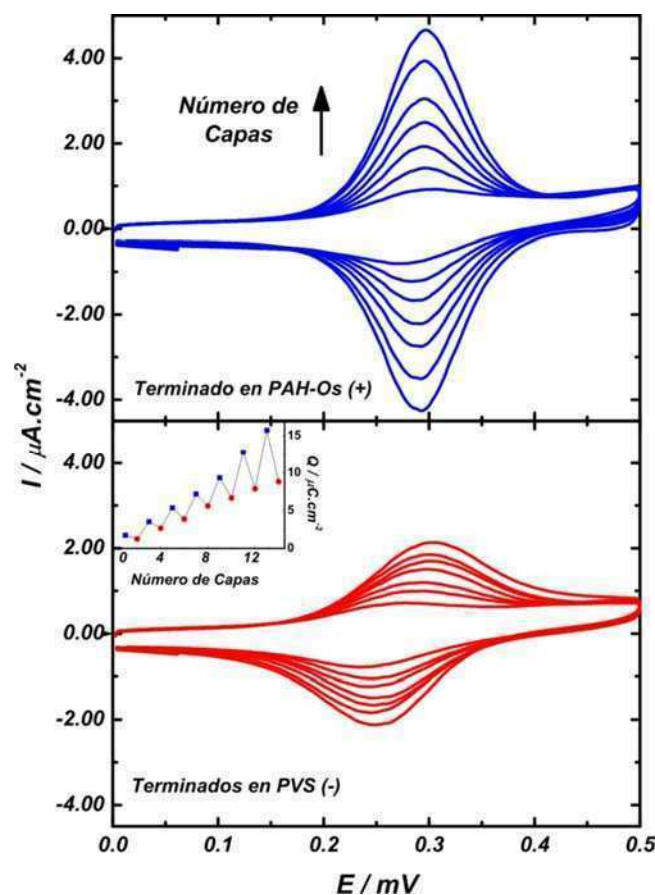


Figura 16: Voltagramas cíclicos medidos durante el proceso de ensamblado de una película (PAH-Os/PVS)₇ (desde pH 8.3) para multicapas terminadas en PAH-Os (panel superior) y PVS (panel inferior). Mediciones realizadas en buffer TRIS 20mM pH 7.4 + KNO₃ 0.2 M. Velocidad de barrido: 25 mV/s. Recuadro en panel inferior: carga redox vs. número de capas adsorbidas para películas terminadas en PAH-Os (cuadrados azules) o PVS (círculos rojos).

Un experimento en literatura que resulta muy relevante al efecto de la última capa ha sido realizado por Anzai para el sistema PAH-Fc (poli(alilamina) derivatizada con ferroceno) y PVS⁹⁷. En dicho trabajo se ensamblaron capas electroquímicamente inactivas de PAH o PVS sobre un autoensamblado de PAH-Fc/PVS y se observó que la carga redox disminuía al adsorber el PVS y aumentaba al depositar la PAH. En la Figura 17 mostramos el experimento de Anzai repetido para el sistema PAH-Os/PVS. En dicho experimento ensamblamos alternadamente PAH (sin Os) y PVS sobre el electrodo obtenido luego del último paso de adsorción de la Figura 16, (PAH-Os/PVS)₇. La figura muestra que las multicapas terminadas en PVS presentan el típico voltograma para un proceso con limitaciones difusionales y que al adsorber PAH se recupera el voltograma ideal de una especie adsorbida. El recuadro en la Figura 17D muestra que la oscilación de la carga redox con el número de capas se manifiesta incluso luego de adsorber 4 bicapas electroquímicamente inactivas (aunque la amplitud de la oscilación decrece levemente con el número de pasos de adsorción).

El experimento de la Figura 17 muestra que la presencia del complejo de osmio en el último polielectrolito adsorbido no es relevante. Además demuestra inequívocamente que el efecto en estudio no es originado por la pérdida de material electroactivo, dado que la pérdida de carga durante la adsorción del polianión se revierte con el ensamblado de una capa de policación no-redox

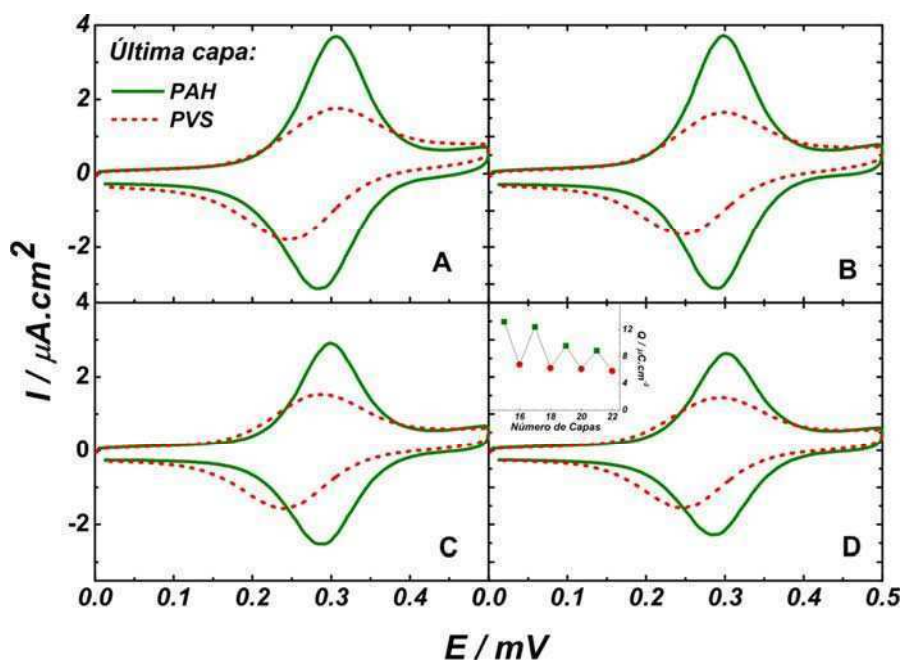


Figura 17: Voltagramas cíclicos para (PAH-Os/PVS)₇PAH_n/PVS_m medidos durante el proceso de autoensamblado de capas electroinactivas de PAH y PVS sobre el electrodo de la Figura 16. Las líneas llenas verdes corresponden a multicapas terminadas en PAH ($m = n-1$) y las punteadas rojas a multicapas terminadas en PVS ($m = n$), con $n = 1$ (A); $n = 2$ (B); $n = 3$ (C); $n = 4$ (D). Recuadro en D: carga redox vs número de capas para películas terminadas en PAH (cuadrados verdes) y PVS (círculos rojos).

5.2.4.1 Un Análisis del Paso Limitante

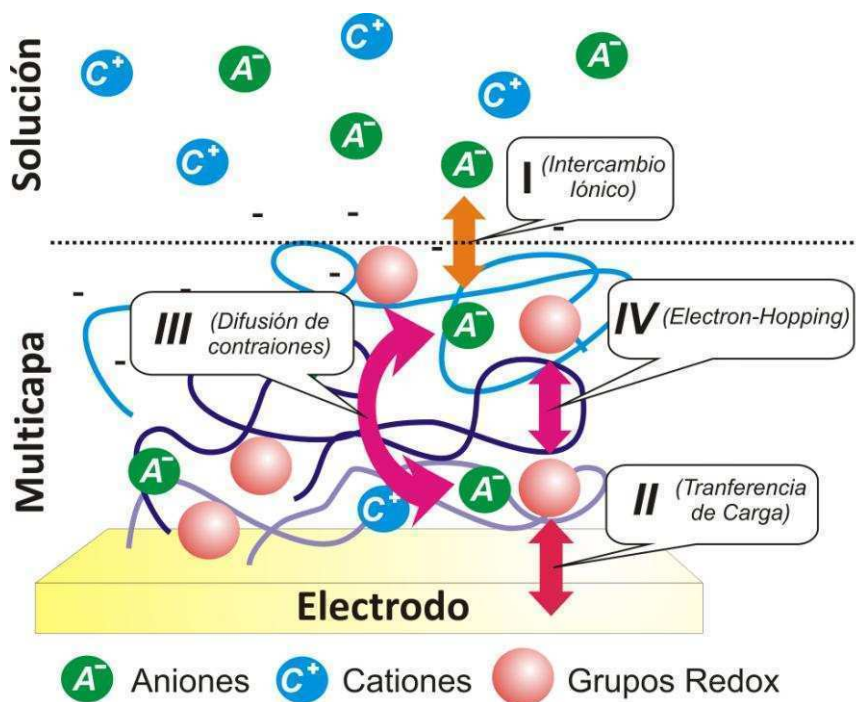
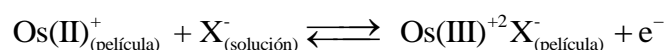


Figura 18: Posibles pasos limitantes al proceso redox. I: impedimento al intercambio iónico en la interfase multicapa/solución, II: impedimento a la transferencia de carga en la interfase electrodo/multicapa, III: impedimento a la difusión de contraiones en el interior de la multicapa o IV: impedimento al proceso de *electron-hopping*.

Para determinar el origen del efecto de la última capa, nos preguntamos qué paso del proceso redox limita el transporte de carga en películas terminadas en polianión. La Figura 18 muestra cuatro posibles pasos limitantes. Analizaremos la evidencia experimental a favor y en contra de cada una de estas posibilidades.

I. Impedimento a la transferencia de iones en la interfase multicapa/solución.

Como se discute en varias ocasiones a lo largo de esta Tesis, la oxidación/reducción de los grupos redox requiere del intercambio de iones desde o hacia la solución para mantener la electroneutralidad de la multicapa. La película en la Figura 16 (ensamblada a pH 8.3) es intercambiadora aniónica y por lo tanto durante el proceso redox los aniones deben atravesar la interfase polímero/solución:



En la superficie de la multicapa existe un exceso del último polielectrolito adsorbido y podemos por lo tanto proponer que cuando la capa terminal es un polianión existirá un exceso de cargas negativas en la superficie de la película que impide el ingreso de aniones durante la oxidación o su egreso durante la reducción. Este efecto puede eliminarse adsorbiendo un polication (incluso uno no-redox, Figura 17) o apantallando las cargas mediante un aumento de la fuerza iónica de la solución (ver por ejemplo Figuras 6 y 15 y Tabla 3).

En las películas autoensambladas, el potencial de superficie cambia alternativamente de -50-100 mV a 50-100 mV cuando la última capa está compuesta por un polianión o un polication, respectivamente^{65, 66, 286}. La bibliografía muestra que la dinámica del intercambio iónico en películas multicapa está afectada por la identidad de la última capa. Willner ha estudiado mediante EIS la oxidación-reducción de cuplas redox en solución sobre electrodos recubiertos con muticapas²⁸⁷. Estos experimentos muestran un drástico aumento de la resistencia de transferencia de carga cuando la carga de la cupla redox tiene el mismo signo que la carga del último poli-ion adsorbido. Bruening ha estudiado la permeación de iones no-electroactivos a través de membranas autoensambladas capa por capa, en las cuales existe un fuerte efecto de la carga en la última capa²⁰². En todos estos experimentos no es claro sin embargo si el efecto de la última capa se debe a un potencial superficial o a que en estos sistemas el signo del potencial Donnan está dictado por la carga del último poli-ion adsorbido, tal como se demostró para algunas películas redox en el Capítulo III.

Veamos ahora la evidencia experimental en contra al mecanismo propuesto. La película de la Figura 16 es intercambiadora de aniones y presenta un impedimento al proceso redox cuando la capa terminal es un polianión. Si es cierto que el impedimento se debe al intercambio de iones en la interfase membrana/solución, entonces una película intercambiadora de cationes (por ejemplo una película ensamblada a pH ácido, ver Capítulo III) debería presentar el efecto contrario, es decir una respuesta electroquímica irreversible para películas terminadas en polication. Sin embargo, la Figura 19 muestra que para una película preparada a pH 3.5 la adsorción de PVS disminuye la carga redox del electrodo y produce un aumento en la separación de los picos, es decir que la reacción redox sigue estando impedida en las películas terminadas en polianión. Aunque el efecto es menos notable en este caso que para la Figura 16, la oscilación de la carga redox con el número de capas en el panel inferior de la Figura 19 no deja lugar a dudas.

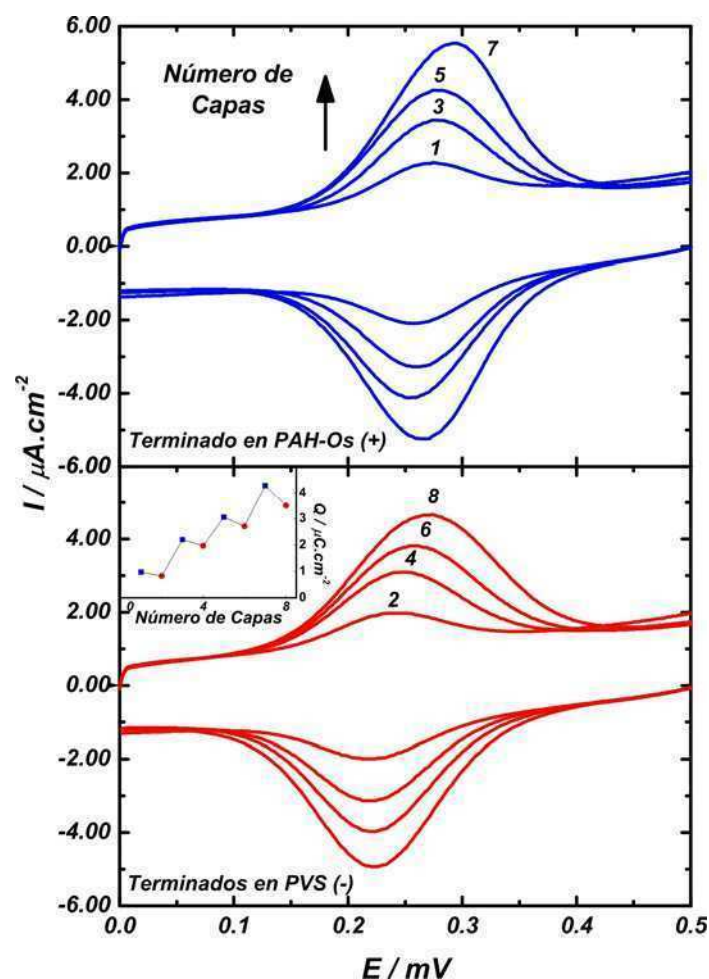


Figura 19: Voltagramas cíclicos medidos durante el proceso de ensamblado de una película (PAH-Os/PVS)₄ (desde pH 3.5) para multicapas terminadas en PAH-Os (panel superior) y PVS (panel inferior). Mediciones realizadas en buffer TRIS 20mM pH 7.4 + KNO₃ 0.2 M. Velocidad de barrido: 100 mV/s. Recuadro en panel inferior: carga redox vs. número de capas adsorbidas para películas terminadas en PAH-Os (cuadrados azules) o PVS (círculos rojos).

En la Figura 20 mostramos otro experimento que no puede ser explicado satisfactoriamente por un impedimento al intercambio de iones. En dicho experimento ensamblamos alternadamente PAH y PVS sobre una superficie de oro tiolada con ácido mercaptoundecanoico (superficie negativa) y modificada posteriormente por unión covalente con el complejo Os(bpy)₂pyCH₂NH₂²⁷⁸. Es decir, los centros redox están en este sistema en la capa inmediatamente adyacente al electrodo. Observamos que el voltagrama del complejo unido a la superficie no cambia al ensamblar los poli-iones y que no se observan oscilaciones en la carga redox o en la separación de picos con el número de capas. Este experimento ha sido repetido con el complejo Os(bpy)₂pyCHO unido covalentemente a superficies de oro modificadas con cisteamina²⁷⁸ (superficie positiva) con resultados idénticos. Si el intercambio de iones en la interfase película/solución limitase la velocidad de oxidación-reducción de los centros redox, en estos experimentos se debería observar un efecto de última capa similar al de la Figura 16.

Basados en los experimentos de las Figuras 19 y 20 descartamos que una limitación en el intercambio de iones en la interfase polímero/solución ocasione el efecto de la última capa.

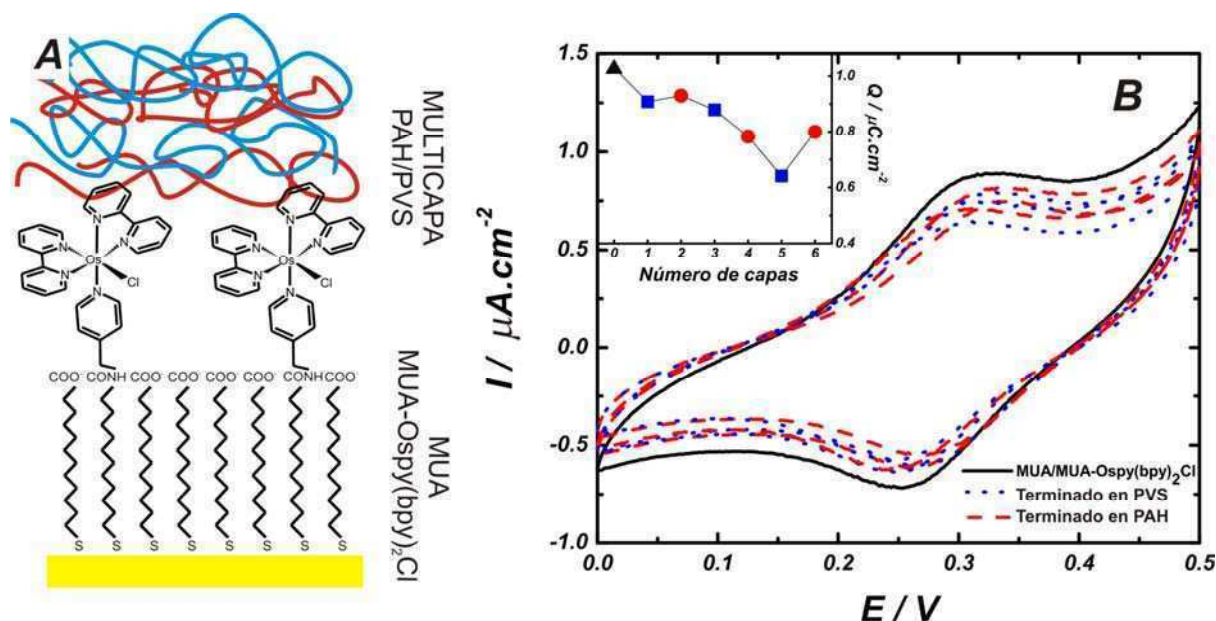


Figura 20: A. Esquema del sistema compuesto por una monocapa mixta de ácido mercaptoundecanoico (MUA) modificado y sin modificar con el complejo de osmio piridina-bipiridina, sobre el que se ha adsorbido una multicapa de los polielectrolitos electroquímicamente inactivos PAH y PVS. B. Voltagramas cíclicos (25 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, en Buffer TRIS 20 mM pH 7.3 KNO_3 0.2M) del electrodo modificado descrito en A, para distintas etapas del proceso de autoensamblado (hasta PAH_3PVS_3). Recuadro en B: carga redox vs. número de capas adsorbidas para la película MUA/MUA-Os(bpy)₂pyCl (triángulo negro) y para películas terminadas en PAH (cuadrados azules) o PVS (círculos rojos).

II. Impedimento a la transferencia de electrones en la interfase electrodo/película.

Analicemos la posibilidad de que cambios en el proceso de transferencia de carga en la interfase polímero/metal causen el efecto en estudio. Un experimento interesante relacionado con esta posibilidad fue realizado por Xie y Granick. Estos autores prepararon películas multicapa con un poliacido débil en la primera capa y polielectrolitos fuertes en las capas subsiguientes^{66, 182, 189}. Mediante espectroscopia infrarroja estos autores mostraron que el grado de disociación del poliacido débil aumenta al ensamblar un polication y disminuye al adsorber un polianión. Esta oscilación ocurre incluso luego de adsorber 5 bicapas. Este fenómeno ha sido explicado como un efecto de largo alcance del potencial electrostático originado por la carga en la última capa mediante un modelo de capacitores donde cada capa se describe como un plano cargado²⁸⁸, aunque esta explicación resulta poco realista debido a la interpenetración de los poli-iones.

Cambios en las propiedades de la primera capa adsorbida con el potencial de superficie similares a los demostrados por Granick podrían producir un impedimento a la transferencia de carga. Sin embargo esta posibilidad implicaría una disminución en la constante de transferencia de electrones entre el metal y los centros osmio en contacto con este, k^0 . Al analizar cuantitativamente el efecto de la última capa mediante VC (Tabla 3) mostramos que k^0 no parece depender del último poli-ion

adsorbido (y que el parámetro que sí depende es D_{ap}). Por otro lado, observamos que el efecto en estudio se observa exactamente igual para películas cuya primera capa es PVS en lugar de PAH-Os. Estos resultados nos llevan a concluir que la transferencia de carga en la interfase polímero/metal no es la responsable del efecto.

III. Impedimento al difusión de contraiones

Además de considerar el intercambio de iones en la interfase polímero/solución, debemos considerar la posibilidad de que la difusión de los iones en la película se vuelva extremadamente lenta al adsorber el polianión y por lo tanto limite el proceso de transporte de carga. Mathias y Haas mostraron que el coeficiente de difusión aparente observado por EIS está determinado por el coeficiente de difusión del proceso más lento: *electron-hopping* o difusión de contraiones²⁷². Un impedimento en la difusión de los iones en el interior de las películas al adsorber el polianión es por ello compatible con la brusca caída de casi tres órdenes de magnitud observada en el coeficiente de difusión aparente (D_{ap}) para películas terminadas en PVS (Tabla 3).

Mathias y Haas propusieron un método para diagnosticar el paso limitante de la difusión: en el caso de un proceso limitado por la movilidad iónica la resistencia a alta frecuencia medida por EIS, R_{∞} , tiende a infinito cuando el potencial de electrodo se aleja del potencial aparente de la cupla²⁷². Para un proceso limitado por *electron-hopping*, R_{∞} es independiente del potencial de electrodo. Nosotros observamos que la resistencia a 10 KHz varía $2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para películas terminadas en PAH-Os y $3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para películas terminadas en PVS en el intervalo de potencial de 0.1-0.5 V, lo que sugiere que la difusión de contraiones no es el paso limitante en ninguno de los dos casos.

Existen varios estudios en bibliografía sobre la difusión del anión redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ en el interior de diversas multicapas de polielectrolitos²⁸⁹⁻²⁹¹. En el caso de multicapas delgadas (~1-6 capas) el coeficiente de difusión medido, D , es muy cercano al valor de la cupla en solución ($5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Al aumentar el número de capas, se observa que D decrece hasta valores del orden de $\sim 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Este valor es sin embargo 10 veces mayor que el coeficiente de difusión medido para películas de PAH-Os/PVS terminadas en polianión determinado más arriba en este Capítulo, $1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Los estudios mencionados muestran además que el coeficiente de difusión del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ en películas terminadas en polianión es menos de un orden de magnitud menor que en películas terminadas en polianión. Es decir, que el efecto de la última capa sobre la difusión de los iones dentro de la película parece ser mucho menor que los 3 órdenes de magnitud observados en la 5.2.3.4 para el transporte de carga en películas PAH-Os/PVS. Es esperable incluso que los aniones monovalentes como Cl^- o NO_3^- interactúen mucho más débilmente que $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ con la membrana por estar menos cargados y ser más pequeños y que por lo tanto presenten coeficientes de difusión aún mayores y efectos de última

capa menos marcados⁸². Estas consideraciones sugieren que la movilidad iónica en las películas multicapa es siempre más rápida que el proceso de *electron-hopping*.

IV. Impedimento al proceso de *electron-hopping*

Tal como discutimos en la introducción, Savéant y Blauch han propuesto que el transporte de carga para un conjunto de sitios redox inmóviles ocurre únicamente cuando la concentración de aquellos es suficientemente grande para que exista una red eléctricamente conectada que se extienda a través de todo el sistema. Este límite se denomina límite de percolación estático^{34,35}. En el caso de grupos redox móviles, el panorama es un poco distinto dado que el reordenamiento dinámico asiste al proceso difusional y el transporte de carga puede ocurrir incluso bajo el límite de percolación estático. La mínima fracción de volumen que puede tener un conjunto de esferas inmóviles distribuidas al azar para que exista percolación es 0.289²⁹² (límite de percolación estático). Si consideramos a cada complejo de osmio como una esfera de radio aproximado 0.6 nm y empleamos la concentración volumétrica de osmio medida en este Capítulo C* ~ 0.1 M, llegamos a una fracción de volumen de ~ 0.06. Este resultado indica que el sistema PAH-Os/PVS se encuentra debajo del límite de percolación estático y que por lo tanto los movimientos segmentales son indispensables para transportar carga.

Podemos imaginar a los centros redox explorando su entorno debido a los movimientos segmentales del polímero. Cuando un centro oxidado y uno reducido se acercan a una distancia menor que la distancia de transferencia electrónica (un “choque”) existe una probabilidad de que intercambien un electrón. Aquellos factores que influyen sobre la movilidad de los grupos redox unidos a las cadenas poliméricas afectarán por este motivo al transporte de carga. Dos ejemplos son la hidratación de la película (mayor hidratación, mayor D_{ap} ²⁹³) y el entrecruzamiento (mayor entrecruzamiento, menor D_{ap} ²⁹³⁻²⁹⁵). Respecto a este último punto, es interesante recordar que las películas autoensambladas son sistemas entrecruzados electrostáticamente por uniones poli-ion/poli-ion^{81,183}.

Existen numerosos (y a veces contradictorios) experimentos que muestran cambios en la estructura y la dinámica interna de las películas autoensambladas con la carga del último polielectrolito adsorbido^{53,55}. En un trabajo reciente, mediciones de QCM con disipación y AFM para el sistema PAH/PAA (ensamblado a pH 7.5) mostraron que las películas terminadas en PAA son más rígidas y están menos hidratadas que las terminadas en PAH^{296,297}. Experimentos recientes de RMN han sugerido que la movilidad del polielectrolito presente en la última capa redox es mayor que la de su contrapoli-ion²⁹⁸, es decir que la movilidad segmental del polielectrolito será mayor en películas con carga superficial positiva. Proponemos que el impedimento al proceso redox en películas terminadas en polianión se halla relacionado a cambios de este tipo en la estructura y la dinámica interna de las

películas que afectan a la velocidad del proceso de *electron-hopping*. Reanalicemos a luz de esta posibilidad el efecto de las capas adicionales no-redox (Figura 17) y de la fuerza iónica (valores de D_{ap} en la Tabla 3).

5.2.4.2 El efecto de la última capa y la interpenetración de los polielectrolitos

Para entender como el último polielectrolito adsorbido puede afectar el interior de la película incluso luego de adsorber varias bicapas de polielectrolitos no-redox (tal como proponemos que ocurre en el experimento de la Figura 17) recordemos que las películas capa por capa son sistemas interpenetrados. Se acepta generalmente que el último polielectrolito adsorbido se interdigita con por lo menos las últimas 4 capas de la película (ver Introducción), aunque en el caso de las películas capa por capa que presentan crecimiento exponencial, se ha observado que uno o ambos polielectrolitos pueden difundir totalmente hacia el interior de películas con espesores de unos pocos micrones^{72, 73}. Un experimento electroquímico sencillo para estudiar la interpenetración consiste en adsorber una capa de un polielectrolito redox sobre una película autoensamblada de polielectrolitos no-redox. Se observa mediante VC cuál es el número mínimo de capas aislantes que se requieren en la película no-redox para que el pico voltamétrico desaparezca completamente. Este experimento ha sido realizado por Schlenoff empleando poli(viologeno) y capas aislantes de PAH/PSS, observándose la interpenetración de la última capa adsorbida con las 5 capas anteriores²². Resultados similares se han observado para otros sistemas^{103, 130, 299}. En nuestro caso hemos observado que son necesarias 6 bicapas aislantes de PAH/PVS (12 capas) depositadas a pH 5.5 (estructura compacta³⁸) para bloquear totalmente la difusión del polielectrolito redox. En multicapas de PAH/PVS preparadas a pH 8.3 (películas abiertas) ese número de bicapas aislantes resulta incluso insuficiente. Estos experimentos pueden explicar porque el efecto de la última capa es mucho más notable para películas ensambladas en pH básico (Figura 16) que en pH ácido (Figura 19).

Para comprobar que el efecto de la última capa surge de la interpenetración buscamos impedir la difusión de los polielectrolitos hacia el interior de una película de (PAH-Os/PVS)₄PAH-Os mediante el uso de una capa bloqueante. Seguimos el procedimiento demostrado en bibliografía por el grupo de Hammond para evitar la difusión de PEI en multicapas de poli(xililviologeno)/PAA³⁰⁰. Este procedimiento (ver esquema en Figura 21A) involucra: **I**- depositar la película electroactiva (PAH-Os/PVS)₄PAH-Os (película base), **II**- depositar sobre esta película base una película (PAH/PAA)₂, **III**- calentar el electrodo a 130° por 2 hs para entrecruzar la bicapa de PAH-PAA y **IV**- ensamblar alternativamente capas de PAH y PVS sobre la película obtenida en el punto III, observando la respuesta electroquímica luego de cada paso de adsorción en busca del efecto de la última capa (oscilaciones en la carga redox con el número de capas). En la Figura 21B mostramos que al adsorber la primera capa de PVS sobre la capa bloqueante ocurre una caída en la carga redox, pero que la posterior adsorción alternada de PAH y PVS (pH 8.3) no produce cambios apreciables en el

voltagrama cíclico. Esta observación es respaldada por la Figura 21C que muestra que, luego de la caída inicial, no se observan las oscilaciones en la carga redox como vimos por ejemplo en la Figura 17D. Dejando de lado la caída inicial de la carga redox (que puede estar relacionada con pérdidas irreversibles de grupos Os), podemos concluir que la interpenetración de las cadenas es responsable de producir los cambios en el interior de la multicapa que dan origen al efecto de la última capa.

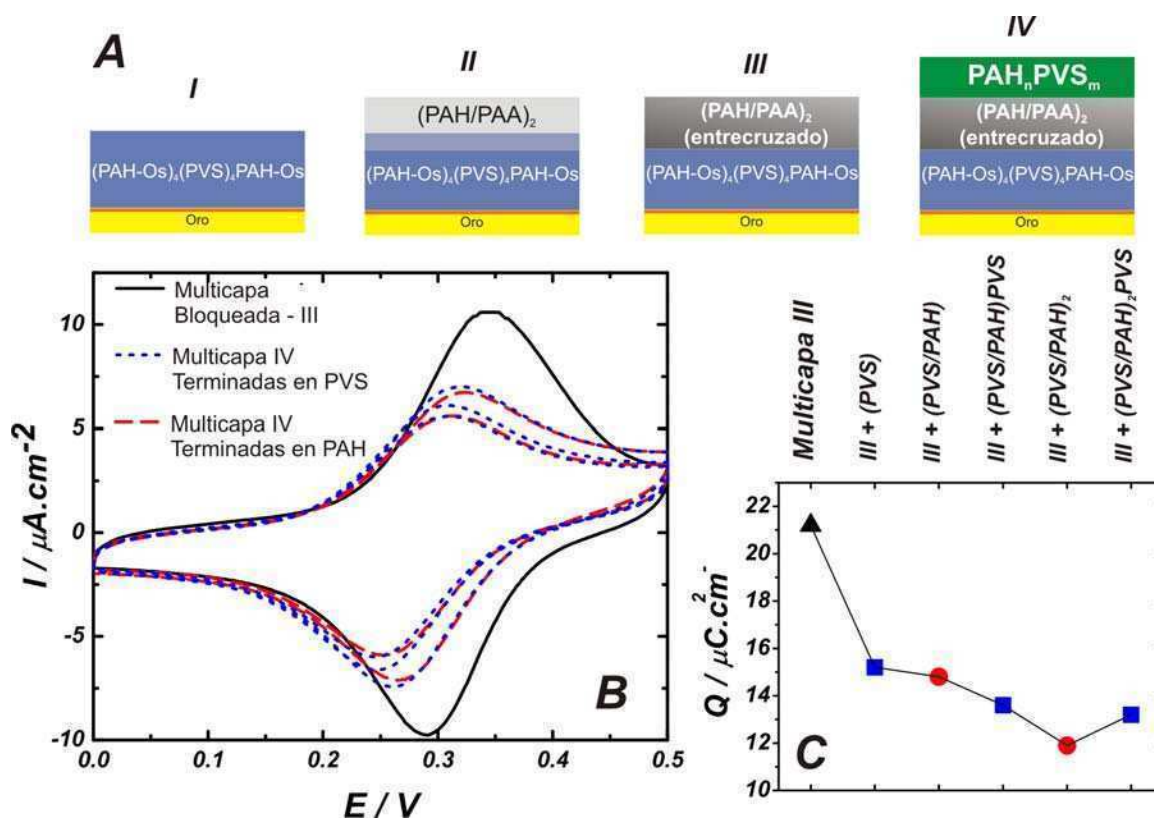


Figura 21: A. Esquema describiendo el experimento de la capa bloqueante. Sobre una película $(\text{PAH-Os/PVS})_4\text{PAH-Os}$ (pH 8.3) (I) se depositan dos bicapas de PAH y PAA (pH 5.5) (II). Se emplea un tratamiento térmico (130°C por 2 hs) para entrecruzar la bicapa (III). Sobre este sistema se adsorbe en forma alternada PAH y PVS, registrándose las voltametrías cíclicas luego de cada paso de adsorción (IV, panel B). Recuadro: carga redox vs. número de capas adsorbidas para la película $(\text{PAH-Os/PVS})_4\text{PAH-Os}(\text{PAH/PAA})_2$ entrecruzada térmicamente (triángulo negro) y para películas terminadas en PAH (cuadrados azules) o PVS (círculos rojos). Velocidad de Barrido: 50 mV/s

5.2.4.3 El rol de la fuerza iónica

Resta analizar el rol de la fuerza iónica de la solución y las interacciones electrostáticas sobre el transporte de carga por *electron-hopping*. Schlenoff ha demostrado que al aumentar la fuerza iónica se produce la ruptura de los pares polianión/policación (dopado con sal), produciéndose hinchamiento⁸³, aumento en las propiedades de transporte iónico⁸² y un incremento en la movilidad de los polímeros^{83, 301}. No es extraño por lo tanto el rol tan importante que juega la fuerza iónica en modular el coeficiente de difusión de *electron-hopping* en la Tabla 3 para películas terminadas en polianión.

5.2.4.4 Interacciones electrostáticas y no-electrostáticas

Dado el rol que juegan las interacciones electrostáticas en el efecto de la última capa es interesante preguntarse si existe una simetría entre la carga del poli-ion que produce el impedimento redox y la carga de algún componente del sistema. La pregunta es si existe un sistema donde al invertir la carga del polielectrolito, de la cupla redox o del tiol el impedimento al transporte de carga ocurra para películas terminadas en polication en lugar de polianión.

El impedimento redox para películas terminadas en polianión se sigue observando al emplear un tiol positivo en lugar de negativo (y comenzar por lo tanto las multicapas en PVS en lugar de PAH-Os).

En el caso de la carga del esqueleto del polímero y de la carga de la cupla redox existen 4 combinaciones posibles: polímero y cupla redox positivos, polímero positivo y cupla redox negativa, polímero negativo y cupla redox positiva y polímero y cupla redox negativos. Para estudiar estas posibilidades, alcanza en la práctica con sintetizar y analizar 3 polímeros distintos. En esta Tesis empleamos la PAH-Os (polímero y cupla redox positivo) y sintetizamos dos nuevos polímeros basados en la cupla $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-/2-}$: la PAH-OsCN (polímero positivo y cupla redox negativa) y el PAA-OsCN (polímero y cupla redox negativos). La síntesis de estos polímeros se discute en el Capítulo II.

En las Figuras 22 y 23 mostramos las curvas corriente-potencial para distintas etapas del proceso de ensamblado de películas PAH-OsCN/PVS y PAH/PAA-OsCN, respectivamente. En el caso de PAH-OsCN/PVS se observa un efecto de la última capa muy similar al de PAH-Os/PVS, indicando que la carga electrostática del grupo redox no juega un rol importante. En el caso de PAH/PAA-OsCN, el efecto de la última capa no se observa (la carga redox no se crece ni decrece al adsorber la PAH, ver recuadro del panel inferior). Este resultado significa que no podemos analizar el problema simplemente en términos de interacciones electrostáticas, es decir que son relevantes otras propiedades específicas del polímero más allá de la carga de sus componentes. Es interesante notar al respecto que el efecto de la última capa se observa para PAH-Fc pero no para el polímero análogo PEI-Fc³⁰² (donde PEI es un polication similar a la PAH pero ramificado, ver Figura 10 en el Capítulo I). Esta observación nos hace suponer que la topología de las uniones polianión/polication y el carácter hidrofóbico de la PAH¹⁸⁶ pueden jugar un rol importante.

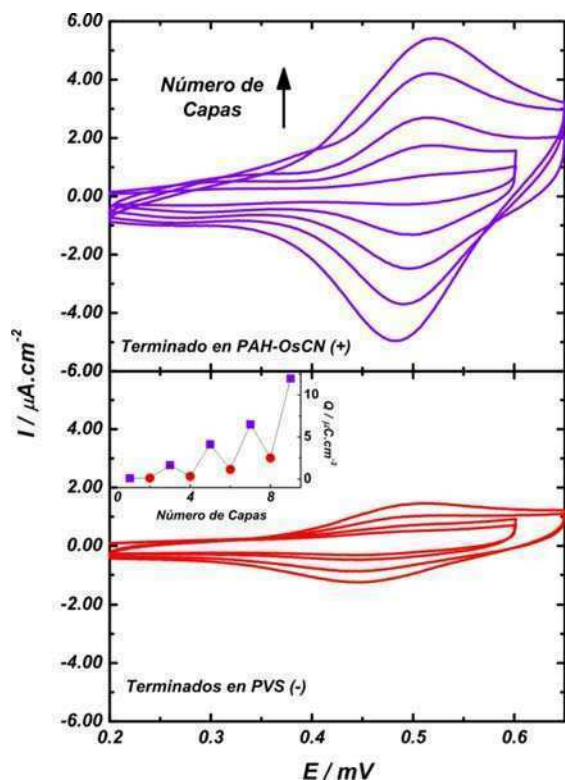


Figura 22: Voltagramas cíclicos medidos durante el proceso de ensamblado de una película (PAH-OsCN/PVS)₄PAH-OsCN (desde pH 7) para multicapas terminadas en PAH-OsCN (panel superior) y PVS (panel inferior). Mediciones realizadas en buffer TRIS 20mM pH 7.4 + KNO₃ 0.2 M. Velocidad de barrido: 50 mV/s. Recuadro en panel inferior: carga redox vs. Número de capas adsorbidas para películas terminadas en PAH-OsCN (cuadrados violetas) o PVS (círculos rojos).

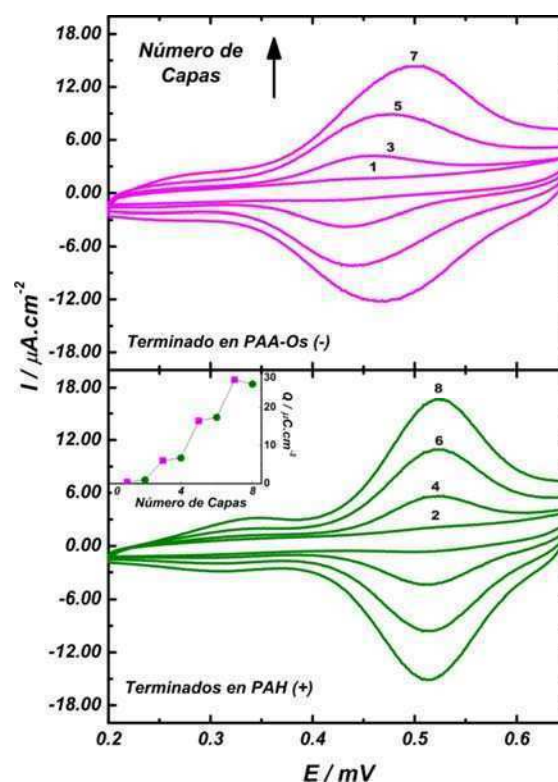


Figura 23: Voltagramas cíclicos medidos durante el proceso de ensamblado de una película (PAA-OsCN/PAH)₄ (desde pH 4 para el PAH-OsCN y pH 8.3 para PAH) para multicapas terminadas en PAA-OsCN (panel superior) y PAH (panel inferior). Mediciones realizadas en buffer TRIS 20mM pH 7.4 + KNO₃ 0.2 M. Velocidad de barrido: 50 mV/s. Recuadro en panel inferior: carga redox vs. Número de capas adsorbidas para películas terminadas en PAA-OsCN (cuadrados magenta) o PAH (círculos verdes).

5.2.4.5 Una posible explicación cualitativa del efecto de la última capa

En resumen, aunque no es posible dar una explicación definitiva del fenómeno de la última capa hemos descartado posibles explicaciones y podemos proponer un mecanismo en base a los experimentos disponibles. Cuando la película consiste en una única capa de PAH-Os, la movilidad de las cadenas permite el transporte de carga por colisiones entre centros redox vecinos. Al adsorber el polianión, este penetra en la capa debido al proceso de interdifusión y forma pares poli-ion/polio-ion con la PAH-Os (Figura 24A). Este proceso entrecruza electrostáticamente las cadenas y por lo tanto la movilidad segmental del polication redox decrece, enlenteciendo el transporte de carga. Las propiedades específicas de cada polímero (ver por ej. ref. 192) tales como la topología de las uniones polianión/polication, la hidrofobicidad, las propiedades ácido-base y el contenido de grupos redox son

muy importantes. Por este motivo los polímeros redox basados en PAH muestran el efecto, mientras que aquellos basados en PAA o PEI no lo hacen. Es posible que el cambio en las propiedades internas de la película originado en alguna de estas propiedades juegue un rol incluso más importante que el entrecruzamiento electrostático. Al absorber PAH o PAH-Os sobre la película terminada en polianión (Figura 24B), las cadenas positivas difunden al interior de la película y rompen muchas de las uniones electrostáticas entre el polianión y la capa de PAH-Os anterior. Proponemos que por este motivo la movilidad segmental aumenta nuevamente. Una forma alternativa de romper las uniones polianión/polication es aumentar la fuerza iónica (Figura 24C).

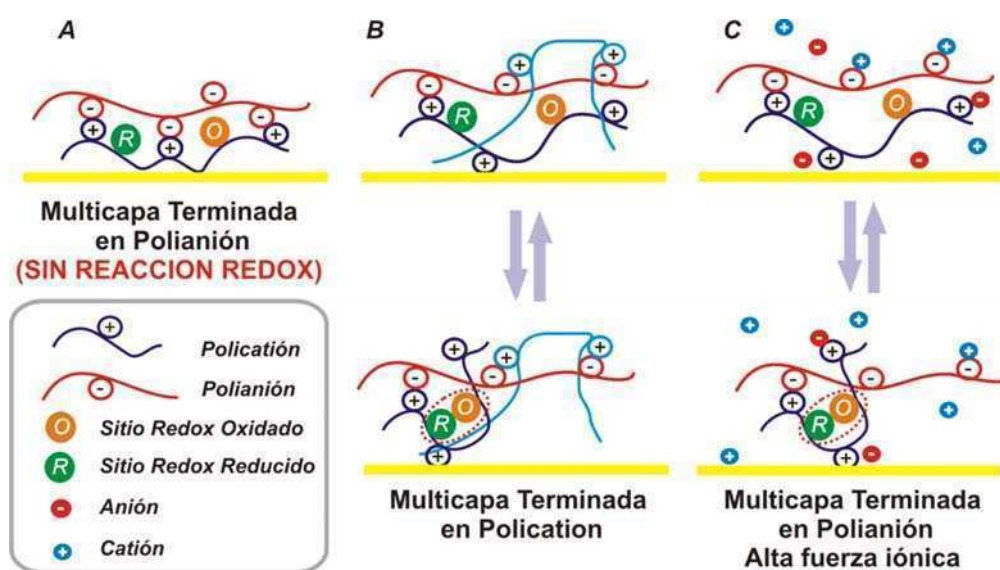


Figura 24: Esquema mostrado una posible explicación del efecto de la última capa. En las películas terminadas en polianión (A) la mayoría de los grupos amino de la PAH-Os participan de uniones intrínsecas polianión/polication, restringiendo los movimientos segmentales responsables del transporte de carga. Al adsorber un polication (B), este difunde al interior de la película y forma uniones con los polianiones previamente adsorbidos, rompiendo algunas uniones polianión/polication de las cadenas de PAH-Os. La movilidad segmental aumenta y el intercambio electrónico es posible. En las películas terminadas en polianión expuestas a alta fuerza iónica (C), la sal produce la ruptura de las uniones polianión/polication, aumentando también la movilidad segmental.

5.2.5 Efectos específicos de iones: el ion ClO_4^-

Para estudiar posibles efectos específicos de iones en el proceso de transporte de carga, medimos la respuesta electroquímica de una película $(\text{PAH-Os/PVS})_4\text{PAH-Os}$ en soluciones de distintos electrolitos. La Tabla 4 muestra los parámetros de pico voltamétrico obtenidos para las distintas sales estudiadas. En líneas generales las voltametrías cíclicas medidas en todos los electrolitos presentan características similares, con excepción del HCl y el NaClO_4 . En el caso del primero, se observa un corrimiento del potencial de pico hacia valores mayores (que se explica por la protonación de los grupos amino con el consecuente aumento del potencial Donnan) y cargas redox menores a los electrodos medidos en el resto de las soluciones. Este último efecto no es reversible (no se recupera la

carga del electrodo al transferirlo a NaCl), lo que sugiere cambios estructurales^{176, 186}. Los electrodos inmersos en NaClO₄ presentan por otro lado un comportamiento diferente, caracterizado por una disminución de la carga redox y un aumento en la separación de los picos reversibles (ya que la voltametría ideal se recupera al medir en solución de NaCl). La Figura 25A muestra que el electrodo sumergido en NaCl 10 mM presenta el voltamograma típico de una especie adsorbida. Se observa además que la corriente de pico aumenta linealmente con la velocidad de barrido (para barridos lentos). El resto de las sales de la Tabla 4 distintas de HCl y NaClO₄ presentan voltametrías muy similares. Por otro lado, la Figura 25A muestra que el voltamograma medido en NaClO₄ presenta con una característica cola difusional y una corriente de pico que escala como $v^{0.88}$. Como vimos en la sección 5.2.3.2, una ley de escala fraccionaria puede indicar la transición de un comportamiento de capa delgada a un proceso difusional. Al usar una mezcla de perclorato y cloruro (5mM de cada uno) la voltametría es muy similar a la obtenida en 10 mM de NaClO₄, demostrando que el efecto se origina por la presencia de perclorato y no la falta de cloruro.

Un drástico efecto del ion perclorato sobre el transporte de carga similar al estudiado aquí para películas autoensambladas ha sido reportado previamente por Oh y Faulkner para hidrogeles redox conteniendo poli(4-vinilpiridina) (QPVP) modificada con el complejo Ru(bpy)₂Cl⁺. La respuesta electroquímica de estos electrodos desaparece completamente en soluciones de ClO₄⁻. Basados en mediciones de permeabilidad iónica, espectroscopia IR y el uso de sondas luminiscentes, estos autores han propuesto que el ion perclorato interactúa fuertemente con la matriz de QPVP²⁹⁵, formando pares iónicos hidrofóbicos con los grupos positivos de la película. Las consecuencias de este proceso de entrecruzamiento mediado por fuerzas electrostáticas e hidrofóbicas son la deshidratación de la película y la pérdida de movilidad segmental del polímero. Este último efecto acarrea una drástica disminución del coeficiente de difusión aparente. El efecto del ion perclorato también ha sido reportado por Heller y Aoki²⁹⁴ para películas de QPVP modificadas por Os(bpy)₂Cl⁺²⁺ y entrecruzadas con etilamina. Heller y Mano han reportado una disminución de 4 órdenes de magnitud en el coeficiente de difusión de un polímero conteniendo el grupo redox [Os(N,N'-alquil-2-2'-biimidazol)₃]^{2+/3+} al pasar de buffer fosfato a una solución de perclorato de litio³⁰³. En un trabajo teórico relacionado, Savéant³⁰⁴ mostró que cuando los iones móviles pueden formar pares iónicos con especies electroactivas inmóviles y estos pares no pueden participar del proceso redox, la constante de transferencia de carga decae bruscamente al aumentar la constante de asociación.

El efecto del ClO₄⁻ también se observa en películas PAH-OsCN/PVS (Figura 25B), aunque no en películas PAH/PAA-Os (Figura 25C). Esto significa que el esqueleto de la PAH juega un rol importante, al igual que en el caso del efecto de la última capa. Es posible que el mecanismo subyacente involucre la formación de pares iónicos entre los aminos de la PAH y el ClO₄⁻, los cuales limitan la movilidad segmental del polímero.

Electrolito	$Q_{ox} / \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	E^p / V	$(E_p^{ox} - E_p^{red}) / \text{V}$
NaCl	19.2	0.365	0.027
NaF	20.7	0.374	0.036
NaNO ₃	21.1	0.359	0.025
NaBF ₄	18.9	0.378	0.031
NaClO ₄	17.5	0.343	0.041
CsCl	18.7	0.364	0.025
LiCl	19.8	0.369	0.028
HCl	17.2	0.394	0.034

Tabla 4: Parámetros de pico para los voltogramas cíclicos de un película (PAH-Os/PVS)₄PAH-Os medidos en soluciones 10mM conteniendo distintos electrolitos 1:1. El mismo electrodo se empleó en todos los experimentos (el HCl se midió al final dado que se observaron pérdidas de carga irreversibles en este electrolito). Velocidad de barrido: 25mV.s⁻¹.

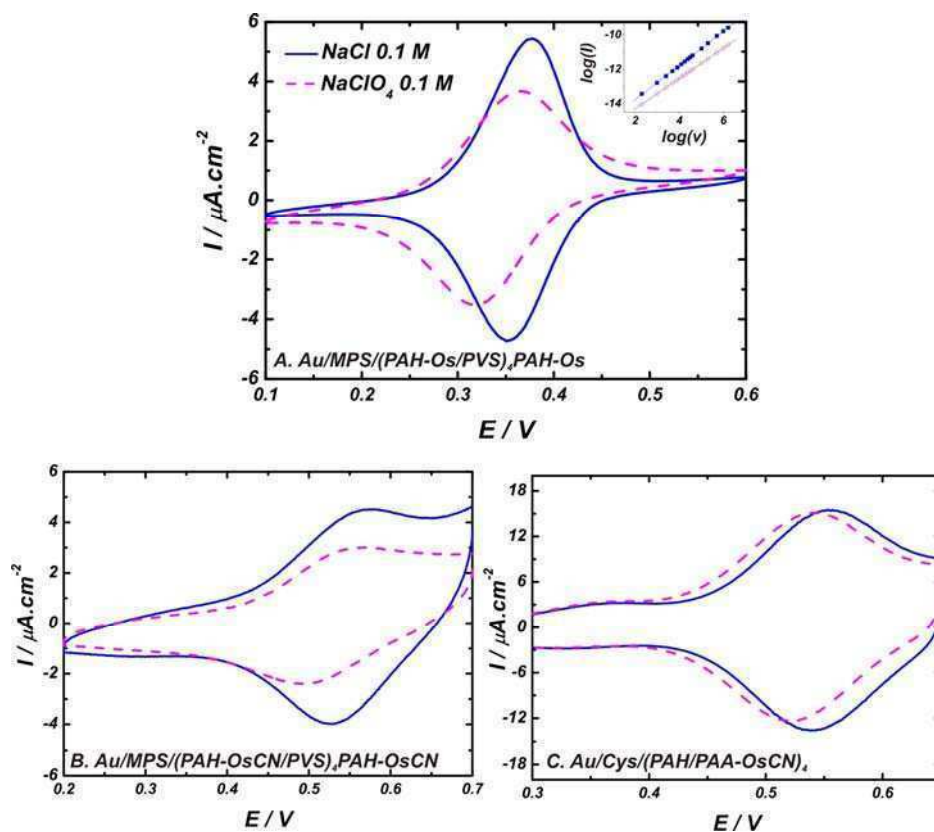


Figura 25: Voltogramas cíclicos para electrodos (PAH-Os/PVS)₄PAH-Os, (PAH-OsCN/PVS)₄PAH-OsCN y (PAA-OsCN/PAH)₄ en soluciones de NaCl 10 mM (línea continua azul) y NaClO₄ 10 mM (línea de trazos magenta). Se empleó una velocidad de barrido de 25 mV.s⁻¹ para el PAH-Os/PVS y 50 mV.s⁻¹ para PAH-OsCN/PVS y PAA-OsCN/PAH. Recuadro en el panel superior: logaritmo de la corriente de pico en función del logaritmo de la velocidad de barrido para el electrodo PAH-Os/PVS. Pendientes del ajuste lineal: (0.997 ± 0.005) para NaCl (cuadrados) y (0.883 ± 0.002) para NaClO₄ (círculos).

5.3 Intercambio de iones y solvente

Vimos que el flujo de electrones que ocurre durante la oxidación de la película requiere del ingreso de aniones desde la solución o de la expulsión de cationes presentes en la película para mantener la condición de electroneutralidad. Como discutimos en el Capítulo III, la termodinámica nos dice que el mecanismo operante dependerá del potencial de Donnan: una película con un exceso de cargas inmóviles positivas intercambiará aniones, mientras que una con un exceso de cargas negativas actuará como intercambiador catiónico. En el Capítulo IV también hemos estudiado el proceso redox desde el punto de vista termodinámico. En este caso la teoría predice el intercambio de iones y también flujos de solvente (cambios en el espesor de la película).

En la Figura 26 estudiamos los flujos de solvente e iones durante el proceso redox de una película multicapa mediante Microbalanza de Cristal de Cuarzo con control Electroquímico (EQCM). Empleamos específicamente un electrodo de $(\text{PAH-Os/PVS})_{14}\text{PAH-Os}$ ensamblado a pH 8.3 (intercambiador de aniones) y lo sometimos a un doble salto de potencial desde 0.1 V (película totalmente reducida) a 0.6 V (película totalmente oxidada) y nuevamente a 0.1 V. La figura muestra la evolución temporal de la masa (panel superior) y la carga (panel inferior) del sistema para experimentos en distintas soluciones. Los efectos específicos de iones serán analizados en la próxima sección y discutiremos aquí las observaciones generales.

En la Figura 27 se muestran las relaciones carga a masa para las mediciones de la Figura 26. Se observa una histéresis en el proceso de oxidación/reducción: el intercambio de masa se encuentra retrasado respecto a la inyección de carga. Este mismo efecto ya ha sido reportado para otros sistemas, como por ejemplo películas gruesas de poli(vinilferroceno)^{19,305}. La magnitud de la histéresis depende del número de ciclos redox, por lo que nos limitaremos en esta sección a analizar únicamente el primer doble salto de potencial y discutiremos luego el efecto del número de ciclos de oxidación-reducción electroquímica. La Tabla 5 compila el cambio de masa inyectado al pasar de la película completamente reducida a la película completamente oxidada (masa molar intercambiada). Tal como mostramos en el Capítulo III, las masas molares intercambiadas son mucho mayores que la masa molar del anión (incluyendo su agua de hidratación), sugiriendo que durante el proceso de oxidación ocurre el ingreso de solvente a la película. La entrada y salida de agua durante la conmutación redox ha sido confirmada por experimentos previos de espectroscopia infrarroja *in-situ*¹¹⁶, realizados en el grupo de Electroquímica Molecular para el sistema PAH-Os/PSS. En estos experimentos, la absorción de banda IR de flexión del agua adsorbida en 1648 cm^{-1} aumenta durante la oxidación y disminuye en el proceso de reducción.

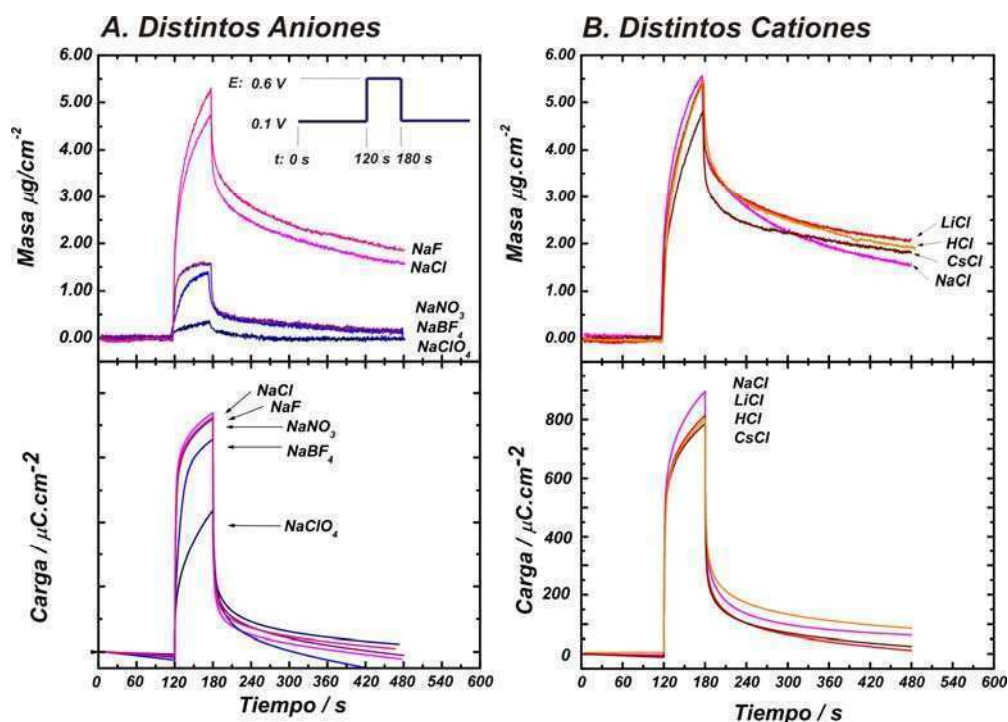


Figura 26: Transitorios de masa (panel superior) y carga (panel inferior) para el proceso de conmutación redox de una película $(\text{PAH-Os/PVS})_{14}\text{PAH-Os}$ en soluciones 10mM conteniendo un catión en común y distinto anión (A) o un anión en común y distinto catión (B). El programa de potencial de electrodo se observa en el panel A superior: 0.1 V por 120 segundos, seguido de un salto a 0.6 V, 60 segundos en este potencial y luego un salto nuevamente a 0.1 V.

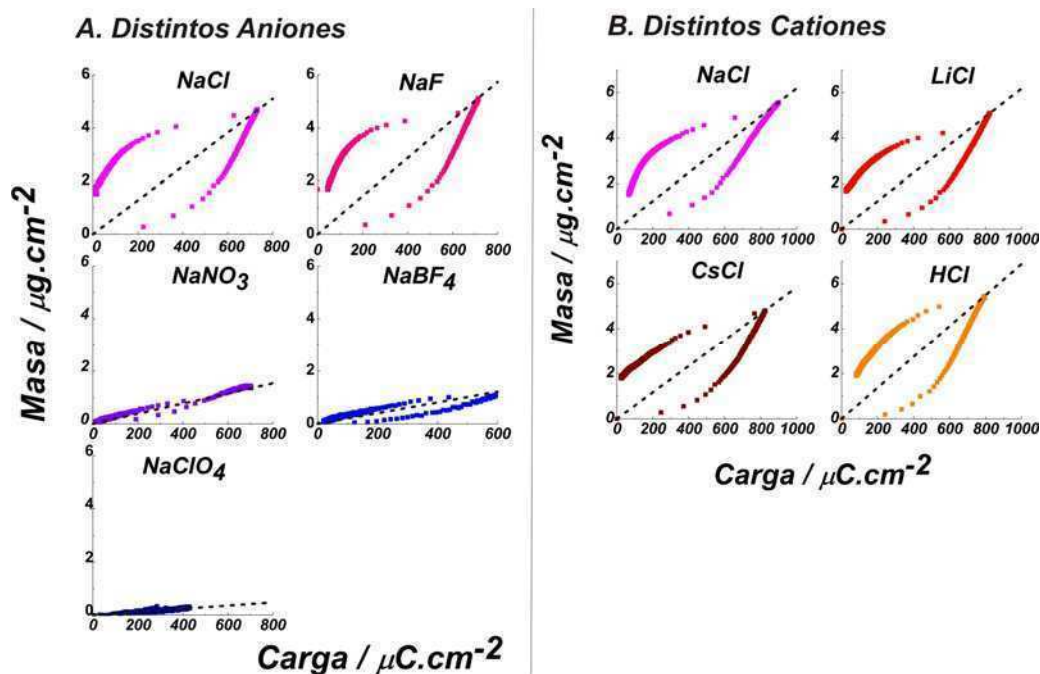


Figura 27: Relaciones masa a carga para las mediciones de la Figura 26. Cada gráfico muestra un ciclo redox (oxidación por 60 s y reducción por 60 s). La línea de trazos muestra la masa intercambiada punta a punta (ver Tabla 5)

		$\Delta m / \Delta q^1$ / g.C ⁻¹ (x 10 ³)	Δm^* / g.mol ⁻¹	N_{H_2O}
Sales de Na ⁺	NaCl	64 ± 9	615 ± 90	32
	NaF	72 ± 9	692 ± 90	37
	NaNO ₃	19 ± 9	185 ± 90	7
	NaBF ₄	20 ± 9	195 ± 90	6
	NaClO ₄	6 ± 9	58 ± 90	-2.3
Sales de Cl ⁻	NaCl	62 ± 9	598 ± 90	31
	LiCl	62 ± 9	596 ± 90	31
	CsCl	58 ± 9	564 ± 90	29
	HCl	69 ± 9	662 ± 90	35

Tabla 5: Masa intercambiada punta a punta para las mediciones de la Figura 26. * El error fue estimado a partir de mediciones en 10 mM NaCl realizadas en distintas etapas del experimento.

		M_R / g.mol ⁻¹	Radio iónico / pm	Número de Hidratación
Aniones	Cl ⁻	35.45	180	6-8
	F ⁻	19.00	133	4-6
	NO ₃ ⁻	62.00	179	6
	BF ₄ ⁻	86.81	-	-
	ClO ₄ ⁻	100	240	4-5
Cationes	Na ⁺	22.99	102	6
	Cs ⁺	132.9	170	8
	Li ⁺	6.94	74	4
	H ₃ O ⁺	1.008	-	4

Tabla 6: Datos fisicoquímicos para los iones empleados en las mediciones de la Figura 26 recopilados de las referencias 306, 307.

Para entender porque el solvente ingresa a la película durante la oxidación, recurramos a una descripción mecánica simplificada del balance de fuerzas que existe en el interior de la misma. Por un lado, la presión osmótica de los iones y las fuerzas electrostáticas tienden a hinchar la película para reducir las diferencias de concentración del electrolito dentro y fuera de la película y para minimizar la repulsión entre las especies cargadas, respectivamente. Por el otro, la elasticidad del polímero (entropía conformacional), las interacciones hidrofóbicas entre segmentos y (en el caso de las multicapas) las uniones polianión/policación (pares iónicos) contrarrestan estas fuerzas, impidiendo que el espesor aumente indefinidamente y por lo tanto que la película se disuelva. Cuando se alcanza el espesor de equilibrio, el balance de estas presiones debe ser igual a cero:

$$\Pi = - \left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_T = - \frac{1}{A} \left(\frac{\partial G}{\partial d} \right)_T = 0 \quad 5.22$$

La relación 5.22 está implícita en la teoría molecular descrita en el Capítulo III, donde la energía libre se minimiza con respecto a todos los grados de libertad del sistema. Cuando se produce la oxidación de la película, ocurren cambios en el balance de fuerzas. La repulsión electrostática entre los grupos redox y la presión osmótica crecen por la creación de cargas positivas y subsiguiente incorporación de aniones. Esto produce un aumento en el espesor de la película hasta alcanzar nuevamente la situación de equilibrio, tal como se ha demostrado previamente mediante elipsometría *in-situ* para PAH-Os/GOx¹⁰⁹ y PAH-Os/PSS¹¹³. En estos experimentos, también se observa una disminución del índice de refracción de las películas ($n_{\text{película}}$) durante la oxidación. Dado que el índice de refracción de las películas ($\sim 1.4 - 1.6$) es mayor al del agua ($n_{\text{H}_2\text{O}} = 1.33$), la disminución en $n_{\text{película}}$ durante la oxidación implica que el aumento de espesor conlleva un aumento del contenido de solvente de las películas.

5.3.1.1 Intercambio de iones y solvente en soluciones de distintos electrolitos

Analicemos los experimentos realizados en soluciones de distintas sales 1:1 (en concentración 10 mM) conteniendo el mismo catión (Na^+) y distintos aniones (Figura 26A) o el mismo anión (Cl^-) y distintos cationes (Figura 26B). Para estos experimentos empleamos un único electrodo para todas las mediciones en el panel A y otro único electrodo para las mediciones del panel B. Entre mediciones con distinta sal, realizamos controles periódicos en NaCl para asegurar la integridad de la película y la reproducibilidad de los resultados. Se observa en las figuras que los cambios en masa son altamente dependientes del anión en la solución, pero no del catión. Los transitorios de corriente también muestran una dependencia con el anión en la solución: se observa que la carga redox es menor para BF_4^- y ClO_4^- que para el resto de las sales estudiadas. Este resultado es consistente con un transporte de carga impedido para estos dos aniones, como discutimos más arriba (sección 5.2.5).

Las relaciones carga masa de la Figura 27 muestran una dependencia muy importante de la masa molar intercambiada con la naturaleza del anión (ver Tabla 5), disminuyendo en el orden $\text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{NO}_3^- \gg \text{BF}_4^- \gg \text{ClO}_4^-$. Comparando los resultados de la Tabla 5 con algunas propiedades fisicoquímicas de los aniones empleados compiladas en la Tabla 6, no observamos ninguna relación entre las masas molares o radios iónicos de los aniones con las masas molares intercambiadas, es decir que el tamaño de los iones no es importante. Sin embargo, la tendencia observada sigue exactamente una serie conocida como la serie de Hofmeister³⁰⁸. Esta serie tiene sus orígenes en la capacidad de los aniones en estabilizar o desestabilizar la estructura nativa de las proteínas. En dicha serie, los aniones están ordenados según su carácter desestabilizante como el ClO_4^- o estabilizante como el Cl^- . Los

iones desestabilizantes son más propensos a formar pares iónicos con los sitios hidrofóbicos y positivos en la PAH-Os: los grupos aminos o el complejo de osmio piridina-bipiridina.

La formación de pares iónicos con los aniones desestabilizantes ocasiona una disminución en la presión osmótica efectiva y en la repulsión electrostática entre grupos cargados, produciendo una disminución del espesor de la película y su deshidratación. Esto es consistente con los espesores elipsométricos en trabajos anteriores medidos para una película (PAH-Os/PSS)₁₄PAH-Os en NaCl y NaClO₄ 10 mM, 78.2 y 74.3 nm respectivamente¹¹³. Como vimos más arriba, en el caso del perclorato este proceso tiene profundas implicancias para la reversibilidad electroquímica. Al oxidar la película, la formación de pares iónicos con las nuevas cargas creadas contrarresta parcialmente el aumento de espesor, justificando los menores valores de masa molar intercambiada. La formación de pares iónicos también puede producir el entrecruzamiento electrostático del polímero, reduciendo su elasticidad e impidiendo el aumento de espesor. Efectos específicos de iones de este tipo han sido estudiados en cepillo (*brushes*) de polielectrolitos no-redox. En este sistema se observa que los iones hidrofóbicos y desestabilizantes dan origen a películas compactas y rígidas mientras los iones hidrofílicos y estabilizantes producen películas hinchadas y blandas³⁰⁹.

A diferencia del importante efecto producido por la identidad del anión, el catión no parece jugar un rol importante: las relaciones carga a masa para sales conteniendo el mismo anión y distintos cationes se encuentran dentro del margen de error experimental. Podemos proponer dos explicaciones. Por un lado las películas se comportan como intercambiadores aniónicos, por lo que es esperable una mayor influencia de estos últimos. Desafortunadamente, las películas intercambiadoras de cationes muestran un importante efecto de enmascaramiento por solvente (Capítulo III), la masa intercambiada es pequeña y el análisis del efecto de los distintos iones se dificulta. La otra explicación se basa en el hecho de que los efectos de los aniones suelen ser más acentuados que de los cationes y que en los experimentos de este capítulo los aniones estudiados comprenden todo el espectro de la serie de Hofmeister, mientras que los cationes presentan características similares entre sí.

5.3.1.2 Efectos del número de ciclos redox: Acumulación de iones y solvente

Durante el proceso de oxidación-reducción de películas electroactivas, el primer voltograma cíclico generalmente difiere de los siguientes. Este efecto, conocido como *break-in* (entrada forzada), se relaciona con la irrupción de los iones y el solvente en la película producida por el proceso redox^{310, 311}. La respuesta electroquímica de películas autoensambladas exhibe un leve efecto de *break-in*. La Figura 28 muestra que el primer voltograma de una serie de conmutaciones redox presenta una separación entre los picos de oxidación y reducción algo mayor que los subsiguientes, en particular a altas velocidades de barrido. Por este motivo, los voltogramas discutidos en esta Tesis corresponden al segundo ciclo.

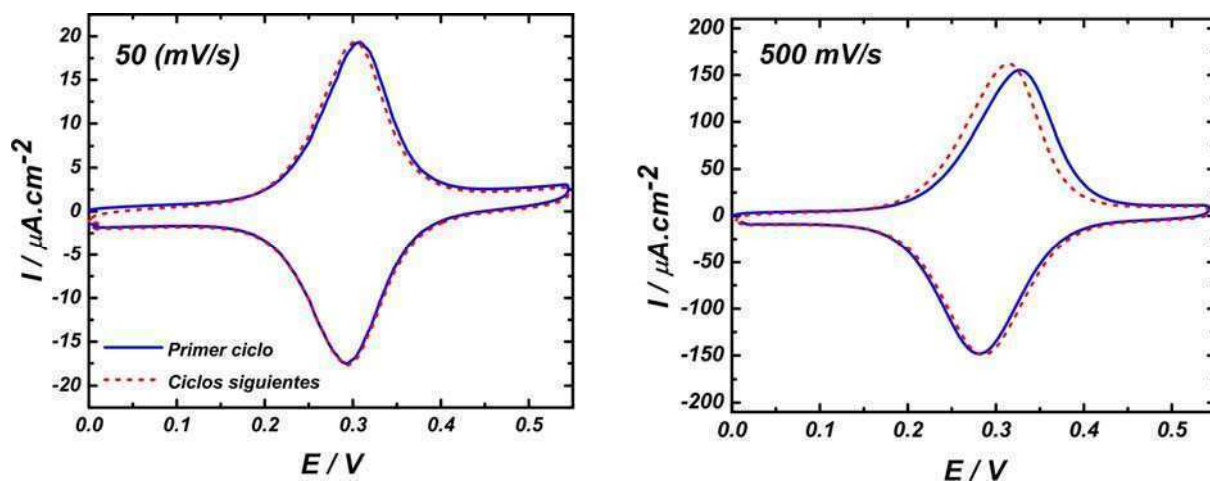


Figura 28: Curvas corriente potencial para ciclos de oxidación/reducción de una película $(\text{PAH-Os}_4/\text{PVS})_4(\text{PAH-Os})$ en buffer KNO_3 0.2M, TRIS 20 mM de pH 7.4. Se muestran el primer ciclo (línea continua) y los siguientes (líneas de trazo).

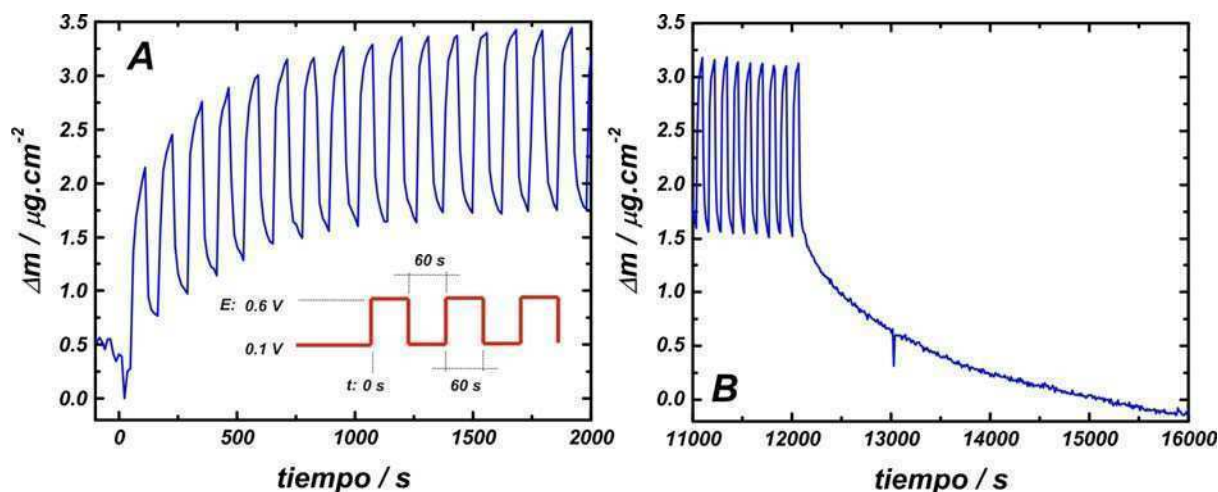
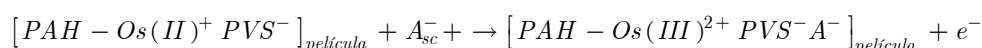


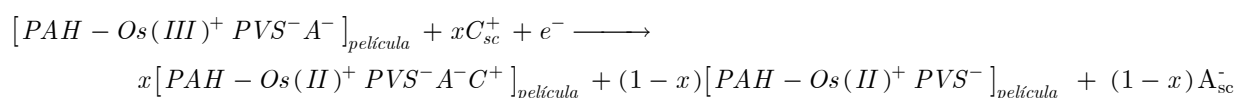
Figura 29: Transitorios de EQCM para una película $(\text{PAH-Os}/\text{PSS})_{14}\text{PAH-Os}$ en NaCl 10 mM para una perturbación de onda cuadrada entre 0.1 y 0.6 V (ver panel A). A. Primeros ciclos. B. Evolución de la masa luego de fijar el potencial a 0.1 V.

Para comprender mejor los efectos de la conmutación redox repetitiva realizamos estudios de EQCM perturbando al electrodo mediante una onda cuadrada, cuyos límites de potencial corresponden a la película totalmente oxidada o totalmente reducida. La Figura 29A muestra los primeros ciclos de oxidación-reducción. Tal como discutimos arriba, la masa de la película crece al oxidar y decrece al reducir. Sin embargo, durante los primeros ciclos redox, la masa que ingresa durante la oxidación es mayor a la masa que egresa durante la reducción y por lo tanto la masa de las películas crece. Luego de aproximadamente 12 ciclos la película alcanza un estado estacionario. Observamos en la Figura 29B que al ciclar la película por aproximadamente 3 hs y luego fijar el potencial a 0.1 V (película reducida), la masa de la multicapa vuelve lentamente (~ 1 hora) a su valor original. Este experimento sugiere la presencia de un proceso de relajación lento, o en otras palabras,

que la condición termodinámica dada por la ecuación 5.22 no llega a alcanzarse durante un ciclo de potencial. El incremento de masa con los ciclos de oxidación-reducción es indicativo de la acumulación de iones y/o solvente dentro de la película. Mediciones previas de infrarrojo *in-situ* realizadas en el grupo de Electroquímica Molecular han mostrado el contenido de agua en la película (banda de flexión del H₂O en 1648 cm⁻¹) aumenta con el número de ciclos redox^{112, 116, 267}. El intercambio de iones en las multicapas de polielectrolitos redox ha sido estudiado por primera vez por Schlenoff mediante el empleo de iones radioactivos ⁴⁵Ca²⁺. Estos cationes se incorporan a una multicapa de poli(butilviologeno)/PSS durante la reducción, pero en el proceso de oxidación una pequeña fracción de los mismos queda retenida y por lo tanto el contenido de Ca²⁺ aumenta gradualmente durante los ciclos siguientes⁸¹. Esto significa que durante el proceso de oxidación, algunos aniones deben entrar en la película para compensar carga por los Ca²⁺ que no fueron expulsados. Analicemos este mecanismo en el caso de una película redox PAH-Os/PVS intercambiadora de aniones (es decir ensamblada a pH básico). Al ciclar por primera vez este electrodo, ocurre el ingreso de aniones durante la oxidación:

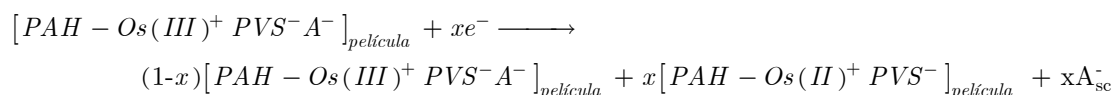


En la etapa de reducción, no todos los aniones son expulsados y por lo tanto es necesario el ingreso de una cierta cantidad de cationes:



Luego de algunos ciclos de oxidación/reducción, se alcanza un estado estacionario. A partir de este momento, la cantidad de aniones y de cationes intercambiados en cada ciclo es siempre la misma. En este estado, el contenido de sal en la multicapa es mayor que en la película recién preparada, pasando de una compensación intrínseca a una compensación extrínseca de cargas.

Una explicación alternativa para los resultados de Schlenoff supone que una parte de la multicapa puede quedar en estado reducido y por lo tanto no todos los aniones son expulsados:



Este último efecto puede ocurrir si los grupos redox se desconectan eléctricamente debido a procesos de reorganización estructurales (fenómeno conocido como *charge trapping* o captura de carga¹⁹). Por ejemplo, en el caso de experimentos de PBD anteriores a esta Tesis, se observa que tanto las corrientes iónicas como electrónicas decaen con el número de ciclos redox⁹⁶, aunque el comportamiento inicial se recupera al mantener al electrodo en un potencial de reducción por un periodo de reposo. Esta observación es consistente con el mecanismo de captura de carga. En el caso de los electrodos analizados en esta Tesis, no observamos sin embargo una caída apreciable de la carga redox con el número de ciclos de oxidación-reducción.

En resumen, propusimos dos mecanismos posibles para explicar la acumulación de iones en las multicapas redox con el número de pasos de oxidación-reducción. Para determinar cuál de estos opera preferencialmente en un caso dado, será necesario estudiar en el futuro en forma simultánea y cuantitativa el estado de carga redox y la población de iones móviles en el interior de las películas.

5.4 Apéndice I: Espesor elipsométrico *in-situ*

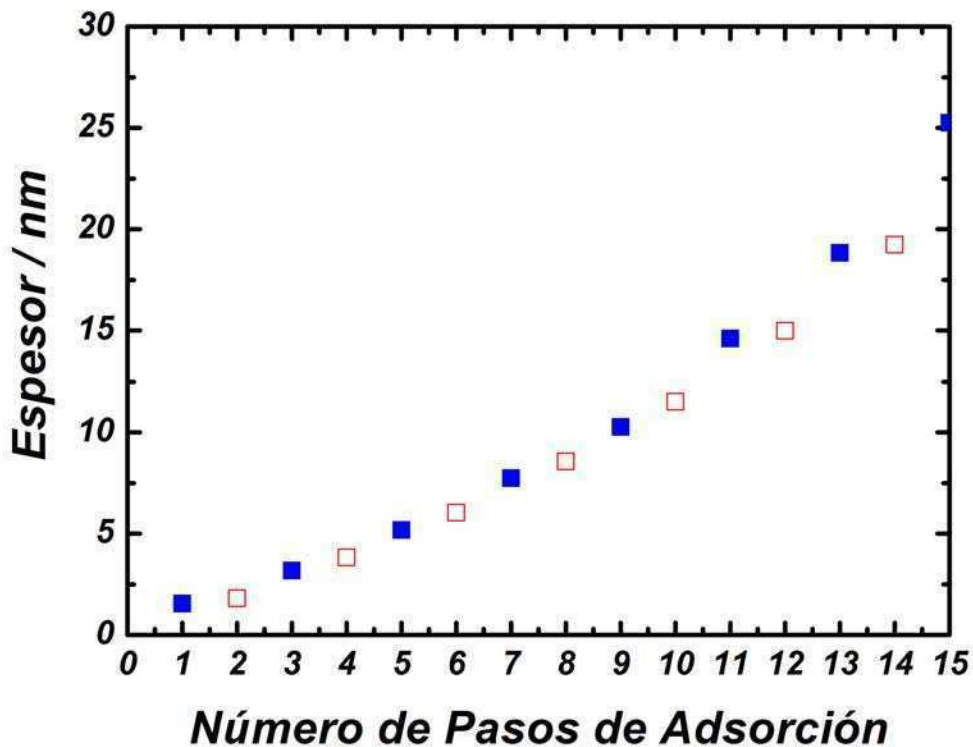


Figura 30: Espesor elipsométrico (medido *in-situ* en buffer KNO₃ 0.2 M TRIS 20 mM pH 7.3) para una película PAH-Os/PVS ensamblada a pH 8.3. Las capas terminadas en PAH-Os se muestran con cuadrados llenos y las terminadas en PVS con cuadrados vacíos.

5.5 Apéndice II: Dedución de la ecuación de difusión modificada

5.5.1.1 A partir de la ecuación de difusión generalizada

Para deducir la ecuación 5.20 podemos partir del flujo de portadores de carga redox. Consideremos la difusión de estos en contra de su gradiente de potencial químico³¹² (y no simplemente de su gradiente de concentración). Para las especies oxidada y reducida podemos escribir:

$$\begin{aligned}
 J^{red}(z, t) &= -\frac{D_{ap}}{RT} \left[c^{red}(z, t) \frac{\partial \mu^{red}(z, t)}{\partial z} \right] = \\
 -J^{ox}(z, t) &= -\left[-\frac{D_{ap}}{RT} \left[c^{ox}(z, t) \frac{\partial \mu^{ox}(z, t)}{\partial z} \right] \right]
 \end{aligned}
 \tag{5.23}$$

donde usamos el hecho de que la suma de las concentraciones de ambas especies es constante y asumimos homogeneidad en el plano. Dividiendo por la concentración total de centros redox, C^* y mediante un poco de algebra llegamos a:

$$\frac{\partial \mu^{red}(z, t)}{\partial z} = -(1 - \chi^{red}(z, t)) \frac{\partial [\mu^{ox}(z, t) - \mu^{red}(z, t)]}{\partial z} \quad 5.24$$

Podemos ahora usar la relación:

$$\mu^{ox}(z, t) - \mu^{red}(z, t) = FE_{ap}^0(z, t) - RT \ln \left(\frac{\chi^{red}}{1 - \chi^{red}} \right) \quad 5.25$$

Lo que nos lleva a

$$\frac{\partial \mu^{red}(z, t)}{\partial z} = -(1 - \chi^{red}(z, t)) \left[F \frac{\partial E_{ap}^0(z, t)}{\partial z} - RT \frac{\partial \ln \left(\frac{\chi^{red}}{1 - \chi^{red}} \right)}{\partial z} \right] \quad 5.26$$

A partir de la ecuación 5.23 podemos calcular la variación de la fracción del reducido con el tiempo:

$$\frac{\partial \chi^{red}(z, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J^{red}(z, t)}{\partial z} = \frac{D_{ap}}{RT} \frac{\partial}{\partial z} \left[\chi^{red}(z, t) \frac{\partial \mu^{red}(z, t)}{\partial z} \right] \quad 5.27$$

Combinando ahora las ecuaciones 5.24 y 5.27 y desarrollando, llegamos finalmente a la ecuación 5.20

5.5.1.2 A partir de consideraciones cinéticas para el intercambio electrónico entre grupos vecinos

Consideremos el modelo multicapa de Laviron, es decir una película de p subcapas de espesor ε (ver Figura 31). Para cada par de capas adyacentes tenemos:



Donde O y R representan las especies oxidada y reducida y el subíndice j denota la posición dentro de la película, $1 < j < p$.

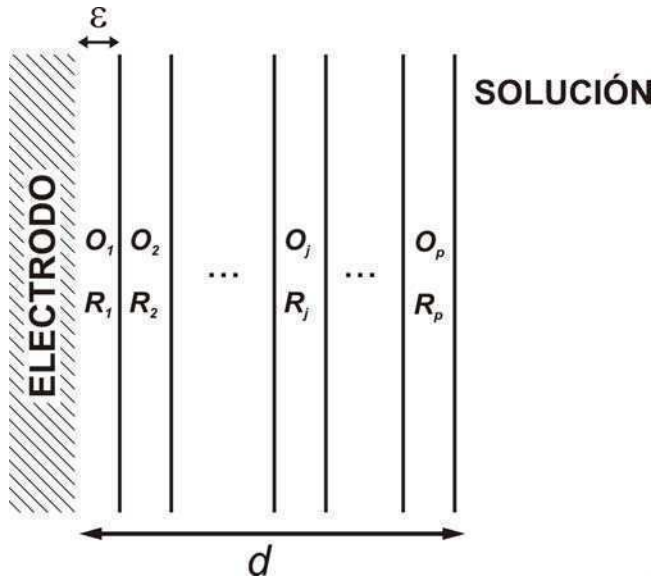


Figura 31: Modelo multicapa de Laviron. La película de espesor d se divide en p capas de espesor ε . Los centros redox oxidados (O) y reducidos (R) en la capa j pueden intercambiar electrones con aquellos en las capas vecinas: $j+1$ y $j-1$.

El cambio en la concentración del reducido en j es

$$\frac{dc_j^{red}}{dt} = k_{j,j+1}c_j^{ox}c_{j+1}^{red} - k_{j+1,j}c_{j+1}^{ox}c_j^{red} + k_{j,j-1}c_j^{ox}c_{j-1}^{red} - k_{j-1,j}c_{j-1}^{ox}c_j^{red} \quad 5.28$$

Donde $k_{in,m}$ es la constante de velocidad bimolecular para la reacción de un centro oxidado en la capa n con uno reducido en la capa adyacente m . En el modelo de Laviron estas constantes son todas iguales, pero en nuestro caso la actividad de los sitios oxidados y reducidos varía con la distancia al electrodo. Consideremos entonces una relación lineal de energía libre para el ΔG de activación de estas reacciones, $\Delta G_{i,k}^\ddagger$

$$\begin{aligned} \Delta G_{i,k}^\ddagger &= G_P^0\alpha + G_R^0(1-\alpha) - G_R^0 = \alpha\Delta G_{P-R}^0 \\ &= \alpha(G_k^{0,ox} + G_i^{0,red} - G_k^{0,red} - G_i^{0,ox}) = \alpha F(E_k^{0,ap} - E_i^{0,ap}) \end{aligned} \quad 5.29$$

donde G_P^0 y G_R^0 son las energías libres de los productos y reactivos y $G_i^{0,ox}$, $G_i^{0,red}$ y $E_i^{0,ap}$ son las energías libres estándar de los sitios oxidados y reducidos en la capa i y el potencial redox en la capa i para la reacción entre ambos, respectivamente. Tomando $\alpha = 0.5$ llegamos a

$$k_{i,k} = k_B \exp\left(-\frac{\Delta G_{i,k}^\ddagger}{RT}\right) = k_B \exp\left(\frac{F}{2RT}(E_i^{0,ap} - E_k^{0,ap})\right) \quad 5.30$$

donde k_B es el factor pre-exponencial de la constante de reacción bimolecular. Reemplazando en la expresión 5.28 tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{dc_j^{red}}{dt} = & c_j^{ox} c_{j+1}^{red} k_B \exp\left(-\frac{F}{2RT}(E_{j+1}^{0,ap} - E_j^{0,ap})\right) - c_{j+1}^{ox} c_j^{red} \exp\left(\frac{F}{2RT}(E_{j+1}^{0,ap} - E_j^{0,ap})\right) \\ & + c_j^{ox} c_{j-1}^{red} \exp\left(\frac{F}{2RT}(E_j^{0,ap} - E_{j-1}^{0,ap})\right) - c_{j-1}^{ox} c_j^{red} \exp\left(-\frac{F}{2RT}(E_j^{0,ap} - E_{j-1}^{0,ap})\right) \end{aligned}$$

5.31

Dado que vamos ahora a tomar el límite de la ecuación 5.31 para $\varepsilon \rightarrow 0$ podemos aproximar las exponenciales mediante una serie de Taylor truncada, $\exp(x) \approx 1 + x$. Haciendo esto y dividiendo por la concentración total de sitios:

$$\frac{d\chi_j^{red}}{dt} = C * k_B \left[\begin{aligned} & \chi_j^{ox} \chi_{j+1}^{red} \left(1 - \frac{F}{2RT}(E_{j+1}^{0,ap} - E_j^{0,ap})\right) - \chi_{j+1}^{ox} \chi_j^{red} \left(1 + \frac{F}{2RT}(E_{j+1}^{0,ap} - E_j^{0,ap})\right) \\ & + \chi_j^{ox} \chi_{j-1}^{red} \left(1 + \frac{F}{2RT}(E_j^{0,ap} - E_{j-1}^{0,ap})\right) - \chi_{j-1}^{ox} \chi_j^{red} \left(1 - \frac{F}{2RT}(E_j^{0,ap} - E_{j-1}^{0,ap})\right) \end{aligned} \right]$$

5.32

Ahora usamos $\chi_j^{ox} = (1 - \chi_j^{red})$, expandimos todos los términos y reagrupamos en:

$$\frac{d\chi_j^{red}}{dt} = C * k_B \left[\begin{aligned} & \chi_{j+1}^{red} - 2\chi_j^{red} + \chi_{j-1}^{red} + \\ & \frac{F}{RT} \left[\left(\chi_j^{red} - \frac{1}{2} \right) (\chi_{j+1}^{red} E_{j+1}^{0,ap} - \chi_{j+1}^{red} E_j^{0,ap} - \chi_{j-1}^{red} E_j^{0,ap} + \chi_{j-1}^{red} E_{j-1}^{0,ap}) \right. \\ & \left. - \chi_j^{red} \left(+ \frac{1}{2} (E_{j+1}^{0,ap} - 2E_j^{0,ap} + E_{j-1}^{0,ap}) \right) \right] \end{aligned} \right]$$

5.33

Sumando y restando $2\chi_j^{red} E_j^{0,ap}$ dentro del paréntesis del segundo término completamos las derivadas discretizadas y llegamos a:

$$\begin{aligned} \frac{d\chi_j^{red}}{dt} = & C * k_B \left[\chi_{j+1}^{red} - 2\chi_j^{red} + \chi_{j-1}^{red} + \right. \\ & \frac{F}{RT} \left[\left(\chi_j^{red} - \frac{1}{2} \right) (\chi_{j+1}^{red} E_{j+1}^{0,ap} - 2\chi_j^{red} E_j^{0,ap} + \chi_{j-1}^{red} E_{j-1}^{0,ap} - E_j^{0,ap} (\chi_{j+1}^{red} - 2\chi_j^{red} + \chi_{j-1}^{red})) \right) \\ & \left. - \chi_j^{red} \left(\frac{1}{2} (E_{j+1}^{0,ap} - 2E_j^{0,ap} + E_{j-1}^{0,ap}) \right) \right] \end{aligned}$$

5.34

En el límite $\varepsilon \rightarrow 0$ podemos reescribir esta ecuación en términos de segundas respecto de z como:

$$\begin{aligned} \frac{d\chi^{red}(z,t)}{dt} = & C * k_B \varepsilon^2 \left[\frac{\partial^2 \chi^{red}(z,t)}{\partial z^2} \right. \\ & + \frac{F}{RT} \left[\left(\chi^{red}(z,t) - \frac{1}{2} \right) \left(\frac{\partial^2 [\chi^{red}(z,t) E_{ap}^0(z)]}{\partial z^2} \right. \right. \\ & \left. \left. - E_{ap}^0(z) \frac{\partial^2 \chi^{red}}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{2} \chi^{red}(z,t) \frac{\partial^2 E_{ap}^0(z)}{\partial z^2} \right] \end{aligned} \quad 5.35$$

Trabajando con las derivadas del segundo término llegamos a

$$\begin{aligned} \frac{d\chi^{red}(z,t)}{dt} = & C * k_B \varepsilon^2 \left[\frac{\partial^2 \chi^{red}(z,t)}{\partial z^2} + \frac{F}{RT} \left[\frac{\partial E_{ap}^0(z)}{\partial z} (2\chi^{red}(z,t) - 1) \frac{\partial \chi^{red}(z,t)}{\partial z} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{\partial^2 E_{ap}^0}{\partial z^2} [(\chi^{red}(z,t))^2 - \chi^{red}(z,t)] \right] \right] \end{aligned} \quad 5.36$$

Y finalmente, notamos que el segundo término de esta expresión puede integrarse por partes para dar:

$$\frac{d\chi^{red}(z,t)}{dt} = C * k_B \varepsilon^2 \left[\frac{\partial^2 \chi^{red}(z,t)}{\partial z^2} - \frac{F}{RT} \frac{\partial}{\partial z} \left[\chi^{red}(z,t) (1 - \chi^{red}(z,t)) \frac{\partial E_{ap}^0}{\partial z} \right] \right]$$

5.37

que es idéntica a la ecuación 5.20 con $D_{ap} = C * k_B \varepsilon^2$.

Capítulo VI

Electrodeposición de Nanopartículas desde Iones Confinados en Multicapas de Polielectrolitos

6.1 Introducción

En este Capítulo estudiaremos la preparación de nanopartículas metálicas por reducción electroquímica de iones metálicos confinados en películas autoensambladas capa por capa. A diferencia de los Capítulos anteriores, donde nos focalizamos en las propiedades electroquímicas de complejos metálicos inmovilizados covalentemente, aquí los complejos sirven de precursores para la formación de depósitos metálicos y por este motivos están unidos al polímero mediante interacciones débiles. Nuestro objetivo principal será la preparación electrodos de tela de carbono modificados con nanopartículas de Pd para su uso como cátodo en hidrogenación electrocatalítica. El trabajo presentado en este Capítulo ha sido realizado en colaboración con el Bco. Miguel Vago.

La electrodeposición es un método muy atractivo para modificar electrodos con nanoestructuras metálicas³¹³⁻³¹⁸. La preparación de nanopartículas monodispersas y pequeñas requiere controlar la etapa de crecimiento y por ello debemos limitar el transporte difusional de los iones metálicos hacia el electrodo. Este problema ha sido abordado mediante distintas estrategias, tal como el uso de un molde³¹⁶, que impone una restricción física al crecimiento de las partículas, el uso de pulsos de deposición muy cortos^{313-315, 318}, o el empleo de soluciones de viscosidad elevada que enlentecen la difusión de los iones³¹⁴. Proponemos aquí confinar a los iones metálicos precursores en una película delgada. La ventaja de reducir iones confinados en lugar de iones libres en solución es doble: por un lado se limita el proceso difusivo y por lo tanto el crecimiento de las partículas, por el otro se mejora el control sobre la cantidad de metal noble inmovilizado.

La idea de emplear multicapas de polielectrolitos para inmovilizar iones metálicos como precursores de nanopartículas no es nueva, aunque la gran mayoría de los trabajos en literatura hacen uso de agentes químicos para lograr esta transformación. Los primeros trabajos de este tipo se deben a Rubner y Cohen en MIT que han acuñado el término “nanoreactores” para referirse a las multicapas empleadas para crecer cristales inorgánicos a partir de iones inmovilizados^{87, 91, 319}. En estos trabajos, las multicapas de polielectrolitos se sumergen en una solución del catión de interés (Ag^+ , Pb^{2+} o $\text{Pd}(\text{NH}_4)_4^{2+}$), el cual queda unido a los grupos carboxilatos del ácido poliacrílico en la película por un proceso de intercambio iónico. En un paso subsiguiente, los cationes inmovilizados son convertidos en nanopartículas mediante una reacción química (reducción con H_2 o sulfidación con H_2S). En un método alternativo, desarrollado en el grupo de Bruening, los iones metálicos no son introducidos en la película por intercambio iónico, sino que son codepositados durante la formación de la multicapa⁸⁸⁻⁹⁰. Por ejemplo, se han empleado autoensamblados de PdCl_4^{2-} y PEI (poli(etilénimina)) sobre coloides de alúmina para producir nanopartículas de Pd soportadas por reducción química con NaBH_4 . El uso de este material en la hidrogenación de alcoholes insaturados presenta alta eficiencia y selectividad por tamaño^{89, 90}. La preparación de partículas por reducción electroquímica ha sido descrita únicamente para multicapas de polímeros redox, más específicamente QPVP-Os³²⁰.

6.2 Preparación de los Nanocatalizadores

Para la síntesis de nanocatalizadores hemos empleado el método de Rubner, que involucra la deposición de la multicapa y posterior intercambio iónico. El primer paso para la preparación de los nanocatalizadores de Pd consiste en la adsorción de la película multicapa de polielectrolitos (Figura 1A). Empleamos PAH y PAA porque presentan funcionalidades ácido-base débiles, lo que nos permite controlar el espesor y composición interna de la película mediante la elección del pH de la solución, tal como se describe en el Capítulo III. En este sentido, la presencia de grupos amino o carboxilato libres (compensación extrínseca de cargas) es crucial para el intercambio de iones metálicos⁸⁷, aunque es interesante mencionar que recientemente se ha demostrado la preparación de nanopartículas de Ag en multicapas de polielectrolitos fuertes (PDDA y PSS) depositados desde soluciones de alta fuerza iónica³²¹. Los pHs de las soluciones de ensamblado (pH 4 para PAA y pH 8 para PAH) han sido elegidos para obtener películas gruesas con una alta proporción de grupos cargados no asociados¹⁰². Elegimos además comenzar las multicapas con PAH debido a la carga superficial negativa de la superficie de carbono y el carácter hidrofóbico de este polielectrolito y terminar las multicapas con el mismo polímero para favorecer el intercambio de aniones. Una vez preparada la multicapa, procedemos a sumergirla en una solución de PdCl_4^{2-} (Figura 1B). Alternativamente hemos realizado algunos experimentos con Ag^+ y PtCl_6^{4-} , cuyos resultados se describen más adelante. El paso siguiente consiste en la reducción electroquímica (Figura 1C) a -0.5 V en H_2SO_4 0.1 M con burbujeo de Ar. Durante esta etapa se observa la evolución de burbujas de H_2 , anticipando la formación de Pd^0 . Luego de la reducción obtenemos el electrodo modificado con nanopartículas (Figura 1D). El ciclo de intercambio/reducción puede repetirse para aumentar el contenido de Pd^0 en la película. Para nombrar a los electrodos preparados por este método, seguimos en este Capítulo la nomenclatura introducida por Rubner⁸⁷, es decir una multicapa compuesta con n bicapas de PAH/PAA más una capa de PAH y sometida a m ciclos de intercambio/reducción con PdCl_4^{2-} se denomina $(\text{PAH/PAA})_n\text{PAH} + m\text{ Pd}$.

Además de preparar nanocatalizadores de Pd, también modificamos (a modo de comparación) electrodos de tela de carbono por reducción directa de PdCl_4^{2-} . Los electrodos preparados por este método son ampliamente empleados en la literatura de hidrogenación electrocatalítica³²²⁻³²⁴. Los detalles para la preparación de ambos tipos de electrodo se incluyen en Capítulo de Materiales y Métodos (Capítulo II).

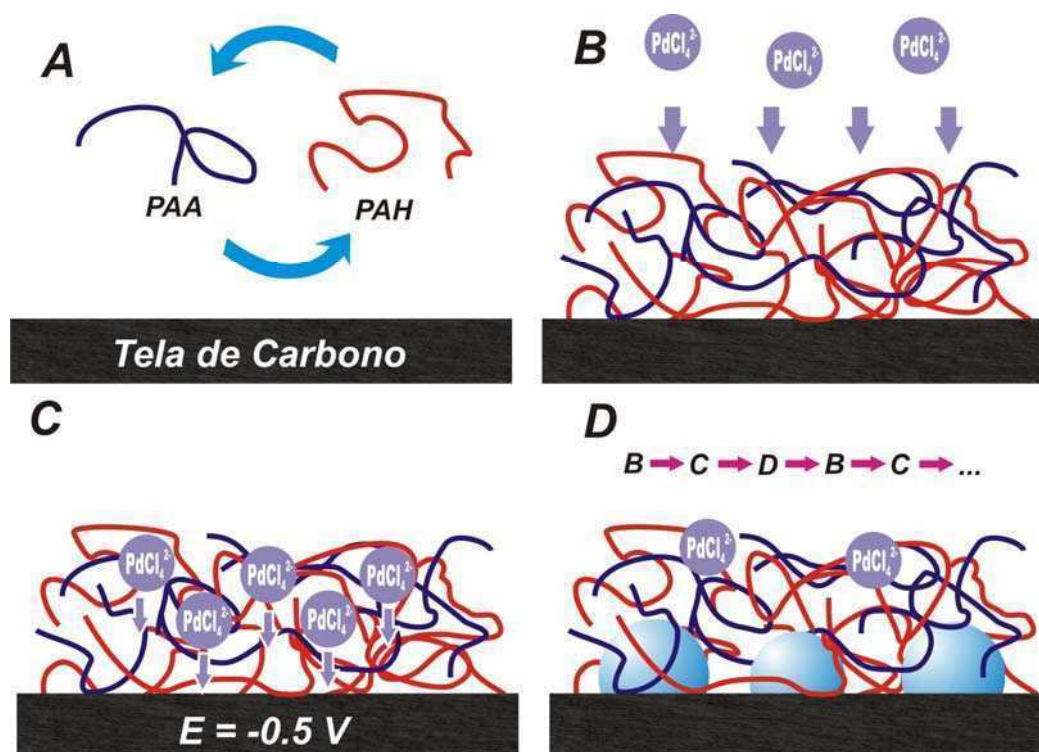


Figura 1: Esquema de los pasos de preparación de nanocatalizadores de Pd sobre tela de carbono. A. Modificación de la tela de carbono mediante autoensamblado capa por capa de PAA/PAH. B. Intercambio iónico en solución de PdCl_4^{2-} 1 mM en KCl 0.1 M. C. Reducción electroquímica en H_2SO_4 0.1 M a -0.5 V. D. Los iones PdCl_4^{2-} son reducidos total o parcialmente formando nanopartículas de Pd^0 , los pasos B y C pueden repetirse para aumentar el contenido de Pd^0 en la superficie.

6.3 Caracterización de los electrodos modificados con nanopartículas de Pd

6.3.1 Microscopía SEM

La Figura 2A muestra una imagen de SEM de las fibras de la tela de carbono modificada con $(\text{PAH/PAA})\text{PAH} + 2 \text{ Pd}$. En esta imagen no se observan depósitos metálicos en la escala micrométrica. Una imagen de mayor resolución (Figura 2B) revela la presencia de nanopartículas de (6 ± 1) nm distribuidas en forma homogénea (este tamaño es posiblemente un límite superior, dado que pueden existir partículas con tamaños menores a la resolución del SEM). Estas nanopartículas no se observaron en experimentos control realizados sobre una tela de carbono sin depósito de multicapas y expuestas al proceso de intercambio/reducción. Como comparación, telas de carbono modificadas por reducción directa de PdCl_4^{2-} presentan cristales de Pd con tamaños del orden de micrones (Figura 2C).

Mientras que las nanopartículas se observan en la superficie de electrodos modificados con películas delgadas (como en la Figura 2B), electrodos modificados con películas más gruesas como $(\text{PAH/PAA})_4\text{PAH} + 4 \text{ Pd}$, no exhiben depósitos de Pd en la mayor parte de su superficie (Figura 2D). Sin embargo, en esta imagen es posible apreciar nanopartículas en algunas zonas donde la película

parece delaminada. Para explicar esta observación recordemos que a diferencia de los agentes reductores químicos que pueden penetrar completamente la multicapa, la reducción por transferencia electrónica debe ocurrir a una distancia menor a la distancia de transferencia electrónica por efecto túnel ($d < 10 \text{ \AA}$). Por lo tanto sólo los iones de paladio cerca de la superficie del electrodo de carbono serán reducidos, produciendo una distribución inhomogénea de nanopartículas en la dirección normal a la superficie. Es decir, las partículas de Pd estarán concentradas preferencialmente en la interfase polímero/electrodo. Cuando el haz de electrones del SEM incide sobre estas muestras ocurre una dispersión de los electrones al penetrar la película polimérica. Aquellos electrones que interactúan con las nanopartículas y son expulsados como electrones secundarios deben nuevamente atravesar la película y son también dispersados por esta¹⁶¹. Por lo tanto, para películas muy gruesas la microscopía SEM es incapaz de detectar la presencia de las nanopartículas, salvo cuando la película polimérica se delamina, probablemente debido a la evolución de hidrógeno durante la etapa de reducción.

El método de preparación descrito en este Capítulo puede extenderse a otros metales, tal como lo demuestran las imágenes SEM de la Figura 3 para nanopartículas de Pt y Ag, que presentan una distribución y tamaños de partícula similares a los descritos para las nanopartículas de Pd.

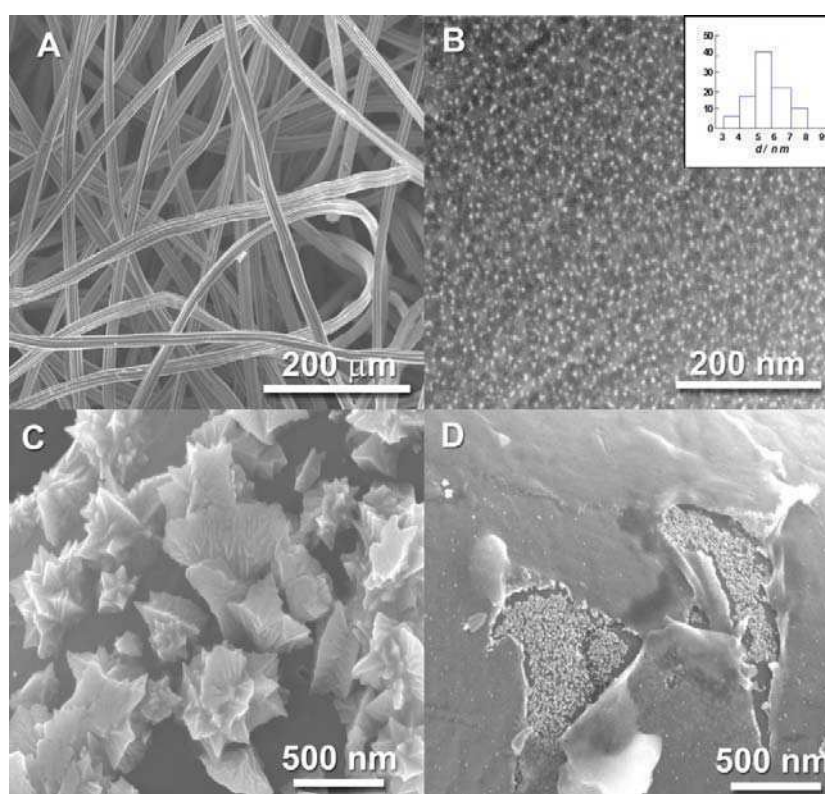


Figura 2: Microscopías SEM de un electrodo de tela de carbono modificado con A. (PAH/PAA)PAH + 2 Pd (baja magnificación) B. (PAH/PAA)PAH + 2 Pd (alta magnificación) C. reducción directa de PdCl_4^{2-} a 300 mV por 180 s. D. (PAH/PAA)₄PAH + 4 Pd. Notar que en D, las nanopartículas de Pd son sólo visibles en las zonas delaminadas. Recuadro en B: Histograma de los diámetros de las nanopartículas.

Debemos mencionar también que algunos ensayos preliminares realizados mediante el método de Bruening⁸⁸⁻⁹⁰ (codeposición de PdCl_4^{2-} y PAH) mostraron actividad electrocatalítica y presencia de Pd^0 por XPS y VC, aunque no observamos nanopartículas en el microscopio SEM. Estos experimentos sugirieron un tamaño de partícula aún menor que los 6 nm observados la Figura 2.

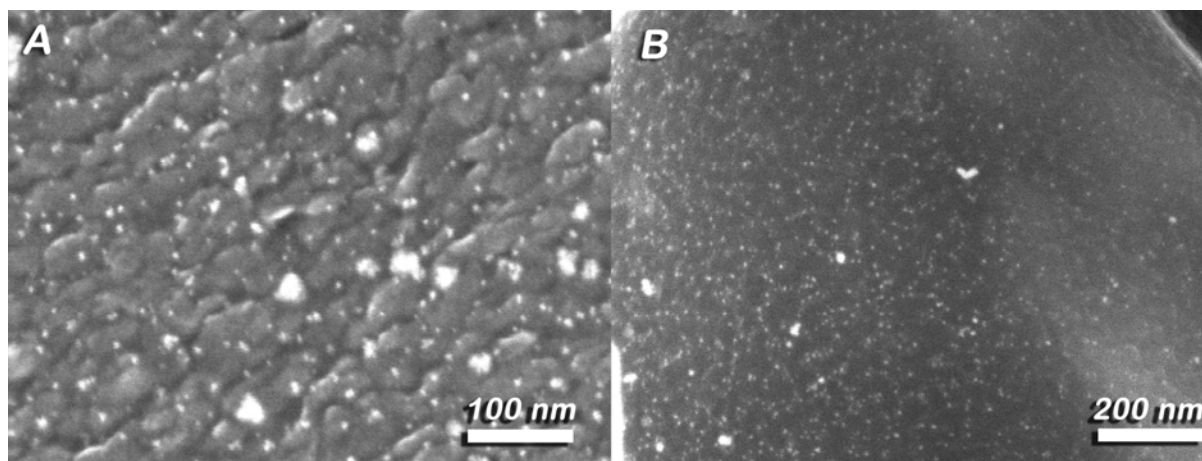


Figura 3: A. Electrodo de carbono recubierto con $(\text{PAH}_2/\text{PAA}_2)\text{PAH} + 2 \text{ Pt}$. El paso de intercambio iónico se realizó con PtCl_6^{2-} 1 mM y el paso de reducción se llevó a cabo en H_2SO_4 0.1M por 180 s a -0.5 V. B. Electrodo de carbono recubierto con $\text{PAH}_3/\text{PAA}_3 + \text{Ag}$. El paso de intercambio iónico se realizó con Ag^+ 1 mM y el paso de reducción se llevó a cabo en KNO_3 0.1M por 300 s a -0.3 V.

6.3.2 Espectroscopia XPS

Empleamos la espectroscopia XPS para estudiar el pico de Pd 3d en electrodos modificados con nanopartículas preparadas en películas autoensambladas de distinto espesor (Figura 4). La película más delgada posible, PAH + 2 Pd, presenta un 80% de Pd^0 , que es una fracción similar a la reportada para la reducción química de iones confinados⁹⁰. Al aumentar el número de bicapas, la fracción de Pd^0 disminuye y alcanza un 22% para la película más gruesa estudiada, $(\text{PAH}/\text{PAA})_4\text{PAH} + 2 \text{ Pd}$. Para explicar estas observaciones, es útil comparar el espesor de estas películas con el camino libre medio inelástico de los fotoelectrones en la película ($L \sim 3 \text{ nm}$, ver Capítulo III). Estimamos el espesor de las películas por mediciones de elipsometría realizadas sobre HOPG (carbono pirolítico altamente orientado, un sustrato de carbono plano), ver Figura 5. La película de PAH tiene un espesor de 1.5 nm que es menor que L y por lo tanto XPS detecta los electrones provenientes de las nanopartículas metálicas en la superficie del electrodo. Para la película compuesta de 9 capas, el espesor es de 43 nm y por este motivo XPS detecta los electrones provenientes de la parte externa de la multicapa. Dado que las nanopartículas no se pueden formar en esta región por estar muy alejada del electrodo, XPS detecta preferentemente Pd(II), que corresponde a iones sin reducir. La Figura 4 muestra también un caso intermedio, donde se observa un 45% de Pd^0 para una multicapa $(\text{PAH}/\text{PAA})_2\text{PAH} + 2 \text{ Pd}$ de espesor 4.2 nm.

Otro punto interesante estudiado por XPS es la relación Cl a Pd(II). Dicha relación varía en el intervalo 0.5-1.5 para todas las muestras estudiadas, es decir que es mucho menor al valor de 4 esperado para el complejo PdCl_4^{2-} . Esto significa que una fracción de los aniones Cl^- se pierden y el Pd(II) se coordina a otros ligandos, probablemente a los grupos amino de la PAH o los carboxilatos del PAA. Este fenómeno ha sido observado previamente por el grupo de Bruening⁸⁹.

En resumen, la distribución de nanopartículas obtenida por electroreducción es muy distinta a la distribución homogénea observada al emplear reductores químicos^{87, 89, 319} o un polímero redox³²⁰. Los experimentos de XPS revelan también que un uso eficiente del Pd requiere controlar el espesor de las películas en la escala de los nanómetros. Este tipo de control sobre el espesor es una de las ventajas del método capa por capa sobre otros métodos de deposición de películas poliméricas.

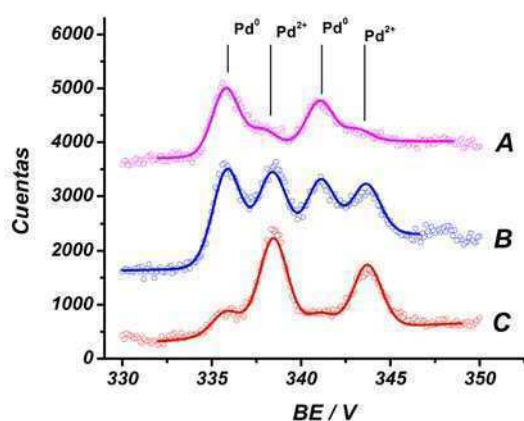


Figura 4: Espectros XPS y mejores ajustes para el pico Pd 3d para electrodos de tela de carbono modificados con A. PAH + 2 Pd, B. $(\text{PAH/PAA})_2\text{PAH} + 2 \text{Pd}$ y C. $(\text{PAH/PAA})_4\text{PAH} + 2 \text{Pd}$. La fracción de Pd reducido en estas muestras es de 0.79, 0.45 y 0.22, respectivamente.

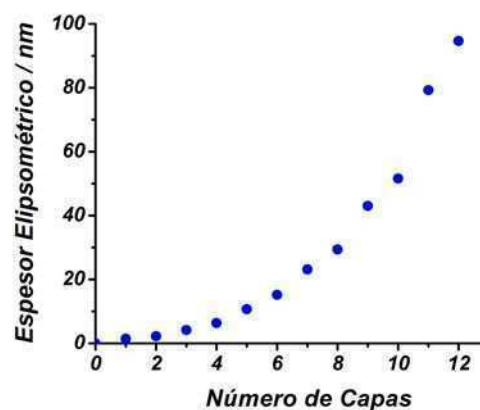


Figura 5: Espesor elipsométrico para una multicapa PAH/PAA sobre HOPG en función del número de capas.

6.3.3 Voltametría Cíclica

La Figura 6 muestra los voltagramas cíclicos en las regiones del óxido de paladio y de la adsorción y oxidación de H₂ obtenidos para un electrodo modificado con nanopartículas de Pd y, a modo de comparación, para un electrodo modificado por electroreducción directa de PdCl₄²⁻ (depósitos microcristalinos, ver Figura 2C). Ambos voltagramas son similares al de un sustrato de Pd macizo, aunque el potencial del pico de reducción del óxido para el electrodo modificado con nanopartículas (0.272 V vs. Ag/AgCl, Figura 6A) está corrido hacia potenciales catódicos respecto al electrodo modificado por electroreducción directa (0.385 V) y al potencial reportado para Pd macizo (0.4-0.6 V)³²⁵. Un corrimiento pequeño del potencial del pico del óxido al disminuir el tamaño de partícula ha sido reportado para electrodos preparados por impregnación de sales de Pd³²⁶. Otra posible explicación podría involucrar un efecto estabilizante de la superficie de PdO producido por los grupos amino y carboxilato en la multicapas, requiriéndose por lo tanto un potencial más negativo para la formación de Pd⁰.

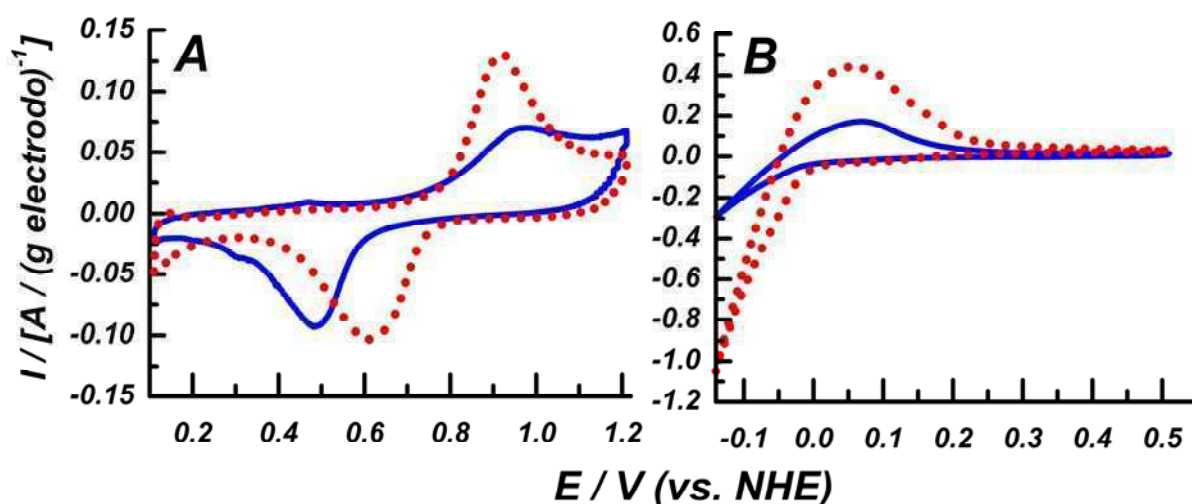


Figura 6: Voltametrías cíclicas para electrodos modificados con (PAH₂/PAA₂)PAH + 2 Pd (línea continua azul) y por electroreducción directa de PdCl₄²⁻ (línea de puntos roja) para A. región del PdO B. región de adsorción de hidrogeno. La corriente está normalizada por la masa del electrodo.

A partir del área del pico del óxido es posible estimar el área electroquímicamente activa del catalizador, empleando una relación de 420 μC.cm⁻²³²⁷. En la Figura 6A, observamos que las áreas de Pd por gramo de electrodo de carbono son muy similares para los electrodos de nano y macropartículas. Sin embargo el contenido total de Pd en estas muestras (determinado por lixiviación en HNO₃ 1:1 por 7 días y cuantificación por ICP-OES) es de (0.0800 ± 0.0005) % para el electrodo de nanopartículas, (PAH₂/PAA₂)PAH + 2 Pd, y (0.7 ± 0.1) % para el electrodo de macropartículas modificado por electroreducción directa. Combinando los resultados de área electroactiva y contenido de Pd por masa de electrodo de carbono, concluimos que el electrodo modificado con nanopartículas

presenta un área electroquímicamente activa por gramo de catalizador de Pd mucho mayor ($82 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) que el electrodo modificado por electroreducción directa ($10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Esta diferencia se acentúa más aún si consideramos que los experimentos de XPS muestran que sólo una fracción de los átomos de Pd están reducidos en los electrodos modificados con polielectrolitos. Es también interesante comparar el área específica electroquímicamente activa de este electrodo con el área geométrica esperada para una partícula hemisférica de 6 nm ($83 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

Durante el barrido catódico, la adsorción y absorción de hidrógeno son sucedidas por la evolución de H_2 gaseoso en $E < -0.21 \text{ V}$ ($E < 0 \text{ V}$ vs. electrodo normal de H_2), ver Figura 6B. La oxidación del hidrogeno adsorbido y absorbido ocurren durante el barrido anódico. Estos procesos están separados por unos pocas decenas de milivolts³²⁶ y en nuestro caso se observan superpuestos en un único pico. Es interesante notar que el electrodo modificado por electroreducción directa presenta un pico de oxidación de H_2 mayor al modificado con nanopartículas, aunque las áreas electroquímicamente activas son similares. Atribuimos esta diferencia a un mayor contenido de hidrógeno absorbido en el electrodo microcristalino debido a su mayor contenido de Pd.

6.4 Aplicación en hidrogenación electrocatalítica

La hidrogenación electrocatalítica es una alternativa a la hidrogenación catalítica tradicional que permite la reducción de compuestos insaturados sin el riesgo de manipular o almacenar H_2 gaseoso. Las propiedades electrocatalíticas de un electrodo modificado con nanopartículas de Pd, $(\text{PAH/PAA})_2\text{PAH} + 2 \text{ Pd}$ y uno modificado con micropartículas fueron estudiadas para un compuesto modelo, la acetofenona (ver Figura 7A)^{322, 323}. Estos experimentos fueron realizados en medio hidroalcohólico (H_2SO_4 0.1 M, 1:1 etanol-agua) con una celda de dos compartimientos bajo control potencioestático (-0.5 V). La desaparición de la acetofenona (en concentración inicial 0.06M) se siguió monitoreando la banda $n \rightarrow \pi^*$ a 245 nm que está ausente en los dos productos de reacción: etilbenceno y feniletanol. Al final del experimento, el contenido del compartimiento catódico se analizó mediante HPLC (Shimatzu Prominence equipado con un detector UV-vis SPD-20A y una columna LiChrospher 100 RP-8 $5\mu\text{m}$). La dependencia temporal de la concentración de acetona en la Figura 7B muestra que ambos catalizadores presentan un desempeño similar, lo que está de acuerdo con sus áreas electroquímicamente activas: 28 cm^2 para el electrodo de nanopartículas y 33 cm^2 para el de micropartículas. Sin embargo, debido a que el primer electrodo contiene sólo un décimo del Pd que el segundo, la eficiencia por gramo de metal noble es mucho mayor en el caso de las nanopartículas.

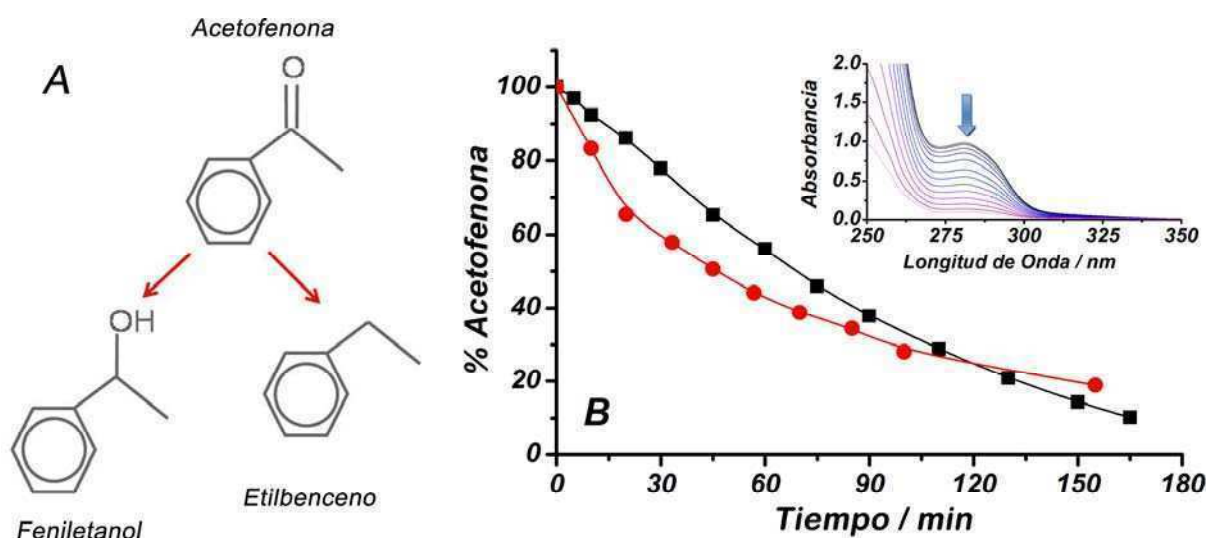


Figura 7: A. Estructura de la acetofenona, sustrato modelo para ensayar la actividad electrocatalítica de los electrodos de tela de carbono modificados con Pd. Se muestran los dos productos principales de hidrogenación: etilbenceno y feniletanol. B. Concentración de acetofenona determinada por espectroscopia UV-vis para la reducción electrocatalítica a -0.5 V en solución hidroalcohólica empleando un electrodo $(\text{PAH/PAA})_2\text{PAH} + 2 \text{Pd}$ (línea negra con cuadrados) o un electrodo modificado con micropartículas preparado por electroreducción directa de PdCl_4^{2-} (línea roja con círculos). Recuadro: evolución temporal del espectro UV-vis para el compartimento catódico mostrando la desaparición de la banda de la acetofenona a 245 nm (experimentos realizados por el Bco. Miguel Vago).

El análisis de los productos de reacción por HPCL mostró una selectividad del 100% hacia la formación de feniletanol para el electrodo de nanopartículas (medido para una conversión del 90%), pero una selectividad del 84% para el electrodo de micropartículas. Es decir que este último electrodo produce un 16% de etilbenceno. Esta observación está de acuerdo con reportes en literatura realizados con electrodos similares que muestran la formación de etilbenceno en proporciones que varían del 15% al 50%³²². En la literatura se ha propuesto que el etilbenceno y el feniletanol se producen paralelamente en distintos tipos de sitios sobre la superficie del catalizador y por lo tanto su relación final dependerá de la proporción de cada sitio³²². Si esto es cierto, la relación entre ambos tipos de sitio puede depender del tamaño de partícula explicando las diferencias en selectividad.

En resumen, los electrodos preparados por el método de nanoreactores presentan un desempeño superior a aquel de los electrodos modificados con macropartículas, tanto en su eficiencia (mayor relación área/volumen) como en la selectividad de producto.

Capítulo VII

Conclusiones Generales

“Al cabo de los años, el estudiante llega a una galería «en cuyo fondo hay una puerta y una estera barata con muchas cuentas y atrás un resplandor». El estudiante golpea las manos una y dos veces y pregunta por Almotásim.

Una voz de hombre -la increíble voz de Almotásim- lo insta a pasar. El estudiante descorre la cortina y avanza. En ese punto la novela concluye.”

*El Acercamiento a Almotásim
Jorge Luis Borges*

7.1 Comparación con Películas preparadas por Métodos Tradicionales

El método capa por capa nos proporciona un sistema estructurado y bien definido para revisar muchos de los conceptos electroquímicos adquiridos durante los últimos 30 años. Al comenzar esta Tesis nos preguntamos ¿Cómo difieren las propiedades electroquímicas de los electrodos modificados con esta técnica de aquellas descritas en literatura para las películas preparadas por métodos tradicionales? Adelantamos la respuesta a esta pregunta: en el método de autoensamblado capa por capa existe una variedad de parámetros de diseño y proceso que se pueden ajustar para controlar la estructura nanométrica y la funcionalidad de las películas. Muchos de estos parámetros no están disponibles en los métodos tradicionales de preparación.

El punto sobresaliente en el momento de comparar la respuesta electroquímica de las multicapas redox con aquella de las películas depositadas por métodos tradicionales es sin duda la dramática dependencia del transporte de carga con la identidad de la última capa adsorbida y (para recubrimientos terminados en polianión) con la fuerza iónica. Este tipo de modulación no tiene precedentes en hidrogeles o películas electrodepositadas. En estos sistemas, los cambios en la composición de la solución tales como fuerza iónica³⁰³, solvente³²⁸ o pH²⁹⁴ o el uso de agentes entrecruzantes³⁶ rara vez alteran el valor de D_{ap} en más de un orden de magnitud. Un excepción notable es el efecto del ion ClO_4^- que produce la desaparición total de la respuesta electroquímica en películas $\text{PVP-Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}^-$ ²⁹⁵ y una brusca caída en el transporte de carga en hidrogeles conteniendo el complejo $[\text{Os}(\text{N,N-alkyl-2,2-biimidazol})_3]^{2+/3+}$ ³⁰³. En el Capítulo V observamos que los efectos específicos de aniones (y del ClO_4^- en particular) también afectan a las multicapas redox.

Hemos atribuido el efecto de la última capa a una disminución en la movilidad segmental del polímero ocasionada por cambios en las propiedades internas de la película, posiblemente involucrando la formación y ruptura de uniones polianión/policación. Por otro lado, sólo las multicapas conteniendo polielectrolitos redox basados en PAH (PAH-Os, PAH-Fc y PAH-OsCN) parecen presentar el efecto de última capa, aunque desafortunadamente una generalización a otros sistemas en bibliografía es difícil, ya que la mayoría de los trabajos informan resultados en función del número de bicapas (películas terminadas en el mismo polielectrolito). En un análisis retrospectivo de las multicapas de polielectrolitos aparecido justo antes de la conclusión de esta Tesis, Schlenoff concluye que mientras la estructura de estos sistemas está bien caracterizada, nuestro entendimiento de los procesos dinámicos es todavía limitado, tanto desde el punto de vista teórico como experimental⁷⁴ (esta afirmación es probablemente cierta también para muchos otros sistemas poliméricos). Los cambios en el transporte de carga observados en el Capítulo V son un claro ejemplo de esta afirmación. Una mejor comprensión del fenómeno excede la capacidad de las técnicas electroquímicas y requerirá de métodos alternativos para sondear la dinámica del sistema.

El espesor es otra diferencia importante entre las películas capa por capa y sus antecesores, los hidrogeles. Mientras que los espesores típicos en las películas capa por capa son del orden de pocos nanómetros, la mayoría de la literatura describe hidrogeles y películas intercambiadoras iónicas con espesores en el orden de los micrones^{36, 100} (aunque mediante *spin coating* es posible lograr películas de pocas decenas de nanómetros³²⁹). En las capas ultradelgadas de polielectrolitos no es posible hablar de una fase polimérica bien definida como en los recubrimientos gruesos, sino que el perfil de densidad decae gradualmente como mostramos en el Capítulo IV. En dicho caso, la teoría molecular predice también un perfil de potencial electrostático en la interfase que no es consistente con la idea de dos potenciales electrostáticos bien definidos en las fases del polímero y de la solución, supuestos por el modelo de Donnan. El perfil inhomogéneo de potencial electrostático en la región del polímero da origen a variaciones del potencial redox aparente y del pK_a aparente función de la distancia al electrodo. Dado el espesor nanométrico de la capa autoensamblada, estas variables están fuertemente afectadas por la presencia de una superficie cargada, es decir la monocapa de tiol.

El espesor nanométrico de las multicapas sistemas es relevante para los procesos de transporte de carga. La determinación del coeficiente de difusión mediante técnicas tradicionales como cronoamperometría requiere resolución temporal en los ms y puede estar oscurecida por las inhomogeneidades propias del sistema. En el Capítulo V propusimos el uso de VC y un modelo de difusión modificado para cuantificar el transporte de carga en películas muy delgadas y con comportamientos alejados a la respuesta ideal. Resta responder (tal vez en estudios futuros) hasta qué punto los modelos difusivos empleados en dicho Capítulo (que son modelos de continuo) son apropiados para sistemas cuyo espesor corresponde a unas pocas capas moleculares.

En los sistemas autoensamblados capa por capa es posible controlar el intercambio iónico en formas que no están disponibles para las películas preparadas por métodos tradicionales. Mostramos que los parámetros que determinan la permselectividad iónica son la carga electrostática del último polielectrolito adsorbido y la relación entre los pHs de las soluciones de ensamblado y de medición. Realizamos experimentos de EQCM para estudiar el intercambio iónico más allá del modelo de Donnan. Desafortunadamente, los resultados obtenidos con esta técnica se hayan enmascarados por los flujos de solvente, los cuales son afectados por muchas variables (por ejemplo la presencia de iones específicos, Capítulo V). Por este motivo sería interesante en el futuro confirmar estos resultados mediante técnicas selectivas a iones, tales como Deflectometría por gradiente de concentración³³⁰ (PBD) o FTIR-RAS *in-situ* con iones activos en el IR. Los nuevos polímeros redox basados en el complejo $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{py}]^{3-}$ (PAH-OsCN y PAA-OsCN) resultan muy interesantes en este sentido ya permiten la determinación simultánea del estado de carga y el contenido de aniones NO_3^- en películas autoensambladas, mediante el estudio las vibraciones C-N y N-O en el IR, respectivamente. Estos experimentos nos permitirán también estudiar la acumulación de iones con el número de ciclos de oxidación-reducción (efecto de *break-in*). Recordemos que en el Capítulo V

propusimos dos explicaciones posibles para este fenómeno: la ruptura de enlaces polianión/policación y consiguiente incorporación de electrolitos o la captura de carga debida la pérdida de actividad electroquímica (fallas de cableado) de algunos grupos redox.

7.2 Efectos del Equilibrio Ácido-Base

Uno de los ejes del trabajo de Tesis fue el efecto del equilibrio ácido-base sobre las propiedades electroquímicas de las películas preparadas, del cual existía poca información en la bibliografía. En el Capítulo III empleamos diversas técnicas con el fin de intentar comprender como el pH de ensamblado influye en la composición interna de las películas de PAH-Os. Realizamos la determinación de la fracción de grupos aminos mediante XPS, lo que resultó más simple y confiable que la técnica de cuantificación mediante FTIR propuesta en literatura. Sin embargo, la utilidad de las mediciones de XPS para estudiar el balance de cargas en la película y su dependencia del equilibrio de protonación está restringida a experimentos *ex-situ* y puede complicarse debido a la alta selectividad superficial de la técnica. Mostramos que la determinación de C_F a partir del potencial Donnan es un método más sensible para detectar pequeños excesos de carga fija positiva o negativa y tiene la ventaja de realizarse en contacto con la solución.

Un concepto novedoso que surge de la teoría molecular en el Capítulo V es el acoplamiento entre los equilibrios redox y ácido-base. A diferencia de las cuplas redox con propiedades ácido-base, el complejo de osmio en la PAH-Os no es protonable y por lo tanto el acoplamiento entre equilibrios ocurre principalmente debido a interacciones electrostáticas. La teoría predice las condiciones óptimas para este acoplamiento: baja fuerza iónica, pH similar al pKa aparente, E cercano al E° aparente y una alta proporción de grupos osmio a segmentos de alilamina. Las dos consecuencias del acoplamiento son el corrimiento del potencial redox aparente con el pH y la deprotonación de los grupos amino durante la oxidación de los complejos de osmio. El primer efecto ha sido observado experimentalmente, en acuerdo cuantitativo con las predicciones. El segundo efecto no ha sido observado, aunque es susceptible a validación experimental. La relación entre grupos carboxilatos protonados y deprotonados en películas delgadas puede por ejemplo cuantificarse mediante FTIR *in-situ*³⁸ o también es posible incluir en las películas grupos cuyo espectro de absorción dependa de su grado de protonación¹⁹⁰. El acoplamiento entre equilibrios surge como consecuencia del proceso de regulación de carga que juega un rol muy importante en el sistema.

7.3 Modelado Teórico de Electroodos Modificados con Polímeros

En esta Tesis hemos presentado un nuevo acercamiento teórico a los electrodos modificados. La gran ventaja de la teoría molecular frente a modelos previos es que proporciona una visión completa del sistema: la respuesta electroquímica, estructura y propiedades termodinámicas pueden

determinarse en forma consistente para cualquier condición experimental. Las predicciones de la teoría están respaldadas por el buen acuerdo encontrado con los experimentos de voltametría cíclica para varias condiciones de fuerza iónica y pH y con el espesor elipsométrico. Otra ventaja de la teoría es que incorpora la información molecular del sistema dentro del mismo marco teórico y por lo tanto permite estudiar el acoplamiento entre los distintos componentes e interacciones. Por otro lado, estas ventajas conllevan un costo: a diferencia de los modelos simples que pueden resolverse en forma analítica, para resolver la teoría molecular debemos recurrir a métodos numéricos con la ayuda de computadoras. De todas formas, el costo computacional es relativamente bajo para los estándares actuales y es posible resolver la teoría en muchas condiciones en un tiempo razonable (considérese por ejemplo que los cálculos realizados para las Figuras 16, 19 y 20 del Capítulo IV requirieron aproximadamente una semana). Dada la elevada complejidad molecular del sistema, el problema sería muy costoso de atacar mediante simulación computacional incluso para un número muy limitado de casos experimentales. La teoría presenta por supuesto las limitaciones propias originadas en elección del modelo molecular, la aproximación de campo medio y la aproximación de homogeneidad en el plano (ver por ejemplo las referencias 229 y 231). Hemos avanzado recientemente en la formulación de una teoría completamente tridimensional en la cual se elimina esta última aproximación²³².

Sería interesante en el futuro extender el análisis teórico realizado para la PAH-Os a otros polímeros redox, por ejemplo un ácido poliacrílico sustituido con el complejo de osmio piridina-bipiridina, PAH-Os con distintos grados de sustitución o los polímeros PAH-OsCN o PAA-OsCN sintetizados en el Capítulo II. Debemos mencionar al respecto que estos dos nuevos polímeros redox fueron preparados en los últimos meses del trabajo de Tesis y por lo tanto no nos fue posible repetir con ellos la mayor parte del trabajo planteado para la PAH-Os. La teoría molecular puede también emplearse casi sin modificaciones para describir la electroquímica y estructura de *brushes* de polielectrolitos redox, de los cuales han aparecido algunos ejemplos en la literatura reciente²⁴.

La continuación lógica del trabajo teórico sería extender la teoría molecular a multicapas de polielectrolitos. Hemos intentado avanzar en ese sentido, buscando primero describir la formación de estos sistemas. El problema principal a la hora de proponer una teoría para películas multicapa es que estos sistemas se encuentran adsorbidos no covalentemente y por lo tanto si se resuelve la teoría sin restringir las cadenas a permanecer en contacto con la superficie, se obtendrá la disolución de la película. Esto también es cierto para la monocapa y por eso consideramos únicamente conformaciones de PAH-Os con un segmento en contacto con la capa de tioles subyacente, lo que equivale a suponer que el tiempo necesario para la desorción de las cadenas es mucho mayor al tiempo que dura el experimento (confirmado experimentalmente por el hecho de que no se pierde carga redox durante la voltametría cíclica). En el caso de las multicapas esta aproximación deja de ser válida porque las capas superiores ya no tendrán contacto con la superficie, por lo tanto para describir su estructura es necesario generarla primero. Para eso debemos modelar la adsorción alternada de polielectrolitos

desde la solución. Hicimos estudios al respecto, escribiendo y minimizando la energía libre de un sistema conteniendo cadenas en solución y otras ya inmovilizadas y empleando diversos esquemas de relajación para las capas previamente adsorbidas. También consideramos el efecto de diversas interacciones (además de la electrostática) tales como interacciones hidrofóbicas y formación de pares iónicos. A pesar de estos esfuerzos, ninguno de estos modelos produjo el resultado esperado, es decir un crecimiento uniforme con perfiles gaussianos para la densidad de los polímeros adsorbidos, tal como se observa en los experimentos de reflectividad de neutrones^{75, 76}. La estructura interna de las multicapas de polielectrolitos, parcial pero no totalmente estratificada, es claramente una estructura fuera del equilibrio, donde la posición de las cadenas está dada por su capacidad para difundir al interior de la multicapa. En el modelado teórico de esta estructura es altamente deseable una aproximación cinética, que considere explícitamente la difusión de las cadenas dentro de la película. Es importante mencionar que en literatura existen trabajos donde se modela el proceso capa por capa mediante teorías de equilibrio similares a la nuestra, pero con el uso ciertas restricciones artificiales tales como limitar la difusión de las cadenas dentro de la multicapa durante la adsorción hasta una profundidad arbitraria y dependiente del número de capas³³¹ o remodelar el perfil de densidad del polímero durante el proceso de lavado mediante una función gaussiana³³².

Muchos aspectos interesantes de la electroquímica de los electrodos modificados están relacionados con la velocidad del sistema a para equilibrarse con el potencial de electrodo, es decir con los tiempos característicos de transferencia y transporte de carga y relajación del polímero. Nos interesa a futuro extender la teoría molecular para estudiar procesos electroquímicos fuera del equilibrio, tales como los estudiados en el Capítulo V. Los análisis realizados en ese Capítulo son aproximaciones fenomenológicas que permiten caracterizar el transporte de carga del sistema, aunque no nos proporciona un nexo con la estructura molecular. Ejemplos interesantes donde la organización molecular del sistema juega un rol importante en la dinámica del proceso redox son el cableado de proteínas^{20, 21}, cuya eficiencia se encuentra muy por debajo de la unidad^{98, 105} o los cambios en el transporte de carga originados por efectos específicos de iones o por la última capa adsorbida, ambos discutidos en el Capítulo V. Existen además varios ejemplos en el caso de hidrogeles donde el entrecruzamiento de las cadenas por uniones covalentes²⁹⁴ o la incorporación de solvente²⁹³ afectan también la velocidad del transporte de carga. Para avanzar con la teoría molecular en la descripción de estos fenómenos deberemos considerar sistemas fuera del equilibrio termodinámico. Afortunadamente existe actualmente un formalismo basado en el concepto de difusión generalizada que ha sido empleado para describir la adsorción y desorción de proteínas y que podría emplearse en el futuro para este fin²³⁴.

7.4 Aplicaciones

Aunque en esta Tesis no nos focalizamos en las aplicaciones de las películas multicapas (con excepción del Capítulo VI), las conclusiones del trabajo tienen implicancias para las mismas. El efecto de la última capa será claramente muy relevante a la hora de diseñar un biosensor, un electrodo para una biocelda de combustible o un dispositivo electrocrómico, aplicaciones donde el valor de D_{ap} puede marcar la diferencia entre el éxito y el fracaso. Por ejemplo, la corriente catalítica para una película enzimática gruesa en exceso de sustrato (cinética limitada por la reacción enzima-mediador) escala con $D_{ap}^{1/2}$ ³³³. Dado que D_{ap} puede caer 3 órdenes de magnitud al adsorber el polianión, la corriente catalítica se verá afectada en un factor de ~ 30 . En la Figura 1 mostramos el efecto ocurre y es incluso más dramático que esta predicción: la corriente catalítica de un electrodo (PAH-Os/GOx)₅PAH decae prácticamente a cero durante la adsorción de PVS.

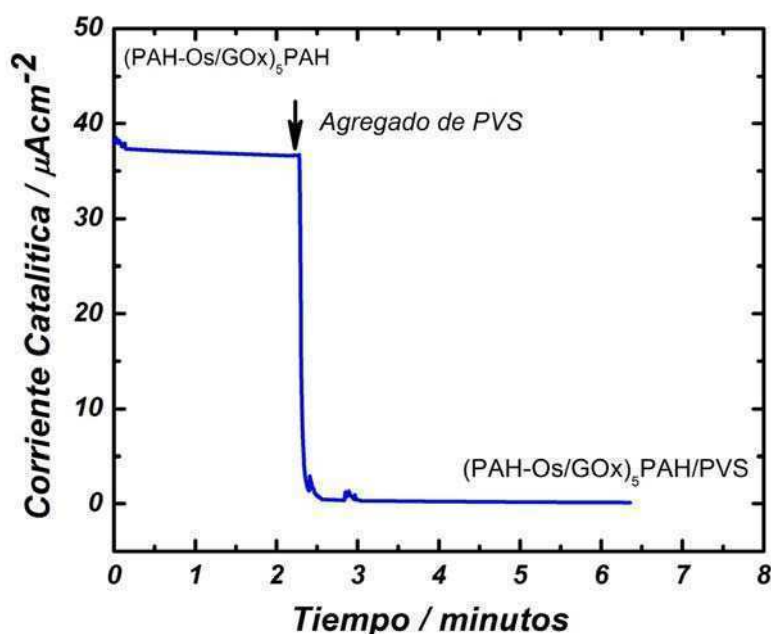


Figura 1: Corriente catalítica para un electrodo (PAH-Os/GOx)₅PAH en buffer Tris pH 7.3 y saturación de glucosa antes y después del agregado de PVS. (experimento realizado por la Dra Victoria Flexer).

Una tendencia actual en la bibliografía de sensores electroquímicos basados en multicapas es la incorporación de nanopartículas metálicas o nanotubos. Estos estudios justifican el uso de estos nanomateriales en el aumento de la sensibilidad de los sensores, aunque no se profundiza en el origen de esta mejoría. De hecho, rara vez se informa el coeficiente de difusión de los electrones y como este es afectado por el empleo de nanomateriales (existen excepciones puntuales, ver por ejemplo ref. 334). En el trabajo de investigación contenido en el Capítulo V se analizan distintas herramientas para determinar D_{ap} en sistemas multicapa de espesor nanométrico que resultar útiles a estas investigaciones.

Otra conclusión importante de este trabajo de Tesis para el diseño de aplicaciones concretas es el conjunto de reglas propuestas en el Capítulo III para controlar la permselectividad iónica. Su utilidad no está restringida a sistemas redox, son reglas generales que permiten determinar el intercambio iónico en cualquier película autoensamblada conteniendo por lo menos un polielectrolito débil. Creemos que en el futuro estas reglas pueden asistir al diseño de multicapas de polielectrolitos para diversas aplicaciones como membranas de nanofiltración e intercambio de iones³³⁵, rectificadores iónicos³³⁶, nanoreactores^{86,87}, etc.

El Capítulo VI nos alejamos un poco de la temática de los Capítulos anteriores y nos centramos en una aplicación para las películas multicapa. En ese Capítulo empleamos a los centros metálicos inmovilizados como precursores en la preparación de nanocatalizadores. A diferencia de trabajos previos donde la reducción se logra mediante agentes químicos, en este trabajo usamos reducción electroquímica para formar las nanopartículas metálicas. Este proceso elimina el problema de disposición de los residuos o el riesgo de manipular H₂ gaseoso. Por otro lado, el método capa por capa es aplicable a sustratos de cualquier forma o tamaño y por lo tanto ideal para aplicaciones que requieren electrodos de alta área superficial (celdas de combustible, electrocatalizadores, etc.).

Los electrodos preparados en el Capítulo VI son superiores en actividad por masa de metal noble y en selectividad de producto (reducción preferencial a alcohol) a los utilizados actualmente en hidrogenación electrocatalítica. Una de las preguntas más interesantes que quedan por responder es cuál es el origen de esta selectividad de producto. También es interesante estudiar los procesos de nucleación y crecimiento de las nanopartículas en el interior de la multicapa. El trabajo contenido en esta Tesis es sólo una prueba de concepto de la preparación de nanocatalizadores por medios electroquímicos, en el futuro la síntesis de estos materiales será estudiada en forma sistemática. En particular es interesante la creación de nanopartículas bimetálicas (ej. Pt-Ru usadas en electrooxidación de metanol), la cual presentará desafíos adicionales tanto desde el punto de vista sintético como de caracterización. Una potencial aplicación de esta tecnología deberá resolver el problema del largo tiempo de deposición de las películas, que es probablemente la mayor desventaja de la técnica capa por capa. La tendencia actual en la preparación de películas autoensambladas para aplicaciones comerciales busca disminuir estos tiempos asistiendo al proceso de deposición mediante el uso de rotación (*spin coating*)³³⁷, spray³³⁸ o electroforesis³³⁹

7.5 Consideraciones Finales

Nuestra comprensión de los electrodos modificados con multicapas autoensambladas de polielectrolitos está llegando a la mayoría de edad, tal como ocurre con el método capa por capa en general. Sin embargo quedan todavía preguntas sin responder y trabajo por hacer tanto desde punto de vista aplicado como puramente académico. La aplicación de esta tecnología en productos comerciales

para electrosíntesis, celdas de combustible, dispositivos electrocrómicos o biosensores requerirá responder a estas preguntas y optimizar el método con el fin de lograr materiales con nuevas funcionalidades, más baratos y más fáciles de producir que los obtenidos por métodos tradicionales.

Los resultados de esta tesis han sido parcialmente publicados en los siguientes artículos:

Tagliazucchi, M.; Grumelli D.; Calvo E. J.; *"Nanostructured Modified Electrodes: Role of ions and solvent in redox active polyelectrolyte multilayer films"*, PCCP, **2006**, 8 (43) 5086-5095.

Tagliazucchi, M.; Calvo, E. J.; *"Surface charge effects on the redox switching of LbL self-assembled redox polyelectrolyte multilayers"*; Journal of Electroanalytical Chemistry **2007**, 599, 249-259

Tagliazucchi, M.; Williams, F. J.; Calvo, E. J.; *"Effect of acid-base equilibria on the Donnan Potential of Layer-by-Layer Redox Polyelectrolyte Multilayers"*; Journal of Physical Chemistry B, **2007**, 111, 8105-8113.

Tagliazucchi M.; Calvo, E. J.;Szleifer, I. *"A Molecular Theory of Chemically Modified Electrodes by Redox Polyelectrolytes under Reversible Conditions: Comparison with Experiment"*, Journal of Physical Chemistry C, **2008**; 112, 458-471 (Arte de Tapa Vol 112 No. 2)

Tagliazucchi, M.; Grumelli D.; Bonazzola, C.; Calvo, E. J.; *"Oxidation-Reduction dynamics in layer-by-layer self-assembled redox polyelectrolyte multilayer modified electrodes"*; Journal of Nanoscience and Nanotechnology, **2006**, 6, 1731-1740.

Tagliazucchi, M.; Calvo, E. J.;Szleifer, I. *"Redox and Acid-Base Coupling in Ultrathin Polyelectrolyte Films"*, Langmuir, **2008**, 24, 2869-2877.

Tagliazucchi, M.; Szleifer, I; Calvo, E. J.; *"A molecular theory of chemically modified electrodes with self-assembled redox polyelectrolyte thin films: Reversible cyclic voltammetry"*, Electrochimica Acta, **2008**, 53, 6740-6752.

Vago, M. J.; Tagliazucchi, M.; Williams, F. J.; Calvo, E. J. *"Electrodeposition of Palladium Nanocatalyst by Ion Confinement in Polyelectrolyte Multilayers"*, Chem. Commun., 2008, 5746-5748.

Referencias

- [1] La relación volumen/área en un objeto es del orden de l^3/l^2 , donde l es la dimensión característica del objeto (por ejemplo el radio de una esfera o el lado de un cubo). La relación de átomos superficiales a aquellos en el interior del material es por lo tanto l/d , donde d es la distancia entre átomos, del orden de 1 Å. Luego para $l = 1$ cm, $l/d = 1/100.000.000$.
- [2] Langmuir, I., *Surface Chemistry*, Nobel Lecture, http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1932/langmuir-lecture.pdf (1932).
- [3] Halász, I.; Sebestian, I., *New Stationary Phase for Chromatography*, *Angewandte Chemie International Edition* (1969) **8**, 453-454.
- [4] Moses, P. R.; Wier, L.; Murray, R. W., *Chemically modified tin oxide electrode* *Analytical Chemistry* (1975) **47**, 1882.
- [5] Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E., *Surface studies by scanning tunneling microscopy*, *Physical Review Letters* (1982) **49**, 57-61.
- [6] Ulman, A., *Formation and structure of self-assembled monolayers*, *Chemical Reviews* (1996) **96**, 1533-1554.
- [7] Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M., *Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology*, *Chemical Reviews* (2005) **105**, 1103-1169.
- [8] Lahann, J.; Mitragotri, S.; Tran, T. N.; Kaido, H.; Sundaram, J.; Choi, I. S.; Hoffer, S.; Somorjai, G. A.; Langer, R., *A reversibly switching surface*, *Science* (2003) **299**, 371-374.
- [9] Conway, B. E., *Theory and Principles of Electrode Processes*. 1st. ed.; The Ronald Press Co.: New York, 1965.
- [10] Murray, R. W., *Chemically modified electrodes*, *Acc. Chem. Res.* (1980) **13**, 135-141.
- [11] Durst, R. A.; Bäumner, A. J.; Murray, R. W.; Buck, R. P.; Andrieux, C. P., *Chemically Modified Electrodes: Recommended Terminology and Definitions*, *Pure & Appl. Chem.* (1997) **69**, 1317-1323.
- [12] Oyama, N.; Anson, F. C., *Electrostatic Binding of Metal Complexes to Electrode Surfaces Coated with Highly Charged Polymeric Films* *J. Electrochemical Society* (1980) **127**, 247.
- [13] Oyama, N.; Anson, F. C., *Electrostatic Binding of Metal Complexes to Electrode Surfaces Coated with Highly Charged Polymeric Films*, *J. Electrochemical Society* (1980) **127**, 249.
- [14] Oyama, N.; Anson, F. C., *Facile attachment of transition metal complexes to graphite electrodes coated with polymeric ligands. Observation and control of metal-ligand coordination among reactants confined to electrode surfaces [4]*, *J. Am. Chem. Soc.* (1979) **101**, 739-741.
- [15] Oyama, N.; Anson, F. C., *Polymeric ligands as anchoring groups for the attachment of metal complexes to graphite electrode surfaces*, *J. Am. Chem. Soc.* (1979) **101**, 3450-3456.
- [16] Abruña, H. D.; Denisevich, P.; Umama, M.; Meyer, T. J.; Murray, R. W., *Rectifying interfaces using two-layer films of electrochemically polymerized vinylpyridine and vinylbipyridine complexes of ruthenium and iron on electrodes*, *J. Am. Chem. Soc.* (1981) **103**, 1-5.
- [17] Lyons, M. E. G., *Electroactive Polymer Electrochemistry*. Plenum Press: New York, 1994; Vol. 1.
- [18] Gao, Z.; Binyamin, G.; Kim, H. H.; Calabrese Barton, S.; Zhang, Y.; Heller, A., *Electrodeposition of redox polymers and co-electrodeposition of enzymes by coordinative crosslinking*, *Angewandte Chemie - International Edition* (2002) **41**, 810-813.
- [19] Jureviciute, I.; Bruckenstein, S.; Hillman, A. R., *Counter-ion specific effects on charge and solvent trapping in poly(vinylferrocene) films*, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2000) **488**, 73-81.
- [20] Degani, Y.; Heller, A., *Electrical communication between redox centers of glucose oxidase and electrodes via electrostatically and covalently bound redox polymers*, *J. Am. Chem. Soc.* (1989) **111**, 2357.
- [21] Heller, A., *Electrical wiring of redox enzymes* *Accounts of Chemical Research* (1990) **23**, 128.
- [22] Laurent, D.; Schlenoff, J. B., *Multilayer assemblies of redox polyelectrolytes*, *Langmuir* (1997) **13**, 1552-1557.

- [23] Hodak, J.; Etchenique, R.; Calvo, E. J.; Singhal, K.; Bartlett, P. N., *Layer-by-layer self-assembly of glucose oxidase with a poly(allylamine)ferrocene redox mediator*, *Langmuir* (1997) **13**, 2708-2716.
- [24] Tam, T. K.; Ornatska, M.; Pita, M.; Minko, S.; Katz, E., *Polymer brush-modified electrode with switchable and tunable redox activity for bioelectronic applications* *J. Phys. Chem. C.* (2008) **112**, 8438.
- [25] Abbou, J.; Anne, A.; Demaille, C., *Probing the Structure and Dynamics of End-Grafted Flexible Polymer Chain Layers by Combined Atomic Force-Electrochemical Microscopy. Cyclic Voltammetry within Nanometer-Thick Macromolecular Poly(ethylene glycol) Layers*, *Journal of the American Chemical Society* (2004) **126**, 10095.
- [26] Anne, A.; Demaille, C., *Dynamics of Electron Transport by Elastic Bending of Short DNA Duplexes. Experimental Study and Quantitative Modeling of the Cyclic Voltammetric Behavior of 3-Ferrocenyl DNA End-Grafted on Gold*, *J. Am. Chem. Soc.* (2006) **128**, 542-557.
- [27] Anne, A.; Demaille, C., *Electron Transport by Molecular Motion of redox-DNA Strands: Unexpectedly Slow Rotational Dynamics of 20-mer ds-DNA Chains End-Grafted onto Surfaces via C6 Linkers*, *J. Am. Chem. Soc.* (2008) **130**, 9812.
- [28] Marcus, R. A., *Electron transfer reactions in chemistry: Theory and experiment (Nobel lecture)*, *Angewandte Chemie (International Edition in English)* (1993) **32**, 1111-1121.
- [29] Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Double-Layer Structure and Adsorption*. In *Electrochemical Methods*, John Wiley and Sons: 2001.
- [30] Ohshima, H.; Ohki, S., *Donnan potential and surface potential of a charged membrane*, *Biophysical Journal* (1985) **47**, 673.
- [31] Laviron, E., *A multilayer model for the study of space distributed redox modified electrodes. Part I. Description and discussion of the model* *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1980) **112**, 1-9.
- [32] Andrieux, C. P.; Savéant, J. M., *Electron transfer through redox polymer films*, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1980) **111**, 377-381.
- [33] Majda, M., *Dynamics Of Electron Transport in Polymeric Assemblies of Redox Centers*. In *Molecular Design of Electrode Surfaces*, Murray, R. W., Ed. John Wiley and Sons: New York, 1992.
- [34] Blauch, D. N.; Savéant, J.-M., *Effects of long-range electron transfer on charge transport in static assemblies of redox centers*, *J. Phys. Chem.* (1993) **97**, 6444.
- [35] Blauch, D. N.; Savéant, J.-M., *Dynamics of electron hopping in assemblies of redox centers. Percolation and diffusion* *J. Am. Chem. Soc.* (1992) **114**, 3323.
- [36] Mao, F.; Mano, N.; Heller, A., *Long Tethers Binding Redox Centers to Polymer Backbones Enhance Electron Transport in Enzyme "Wiring" Hydrogels*, *J. Am. Chem. Soc.* (2003) **125**, 4951-4957.
- [37] Anne, A.; Demaille, C.; Moiroux, J., *Elastic Bounded Diffusion and Electron Propagation: Dynamics of the Wiring of a Self-Assembly of Immunoglobulins Bearing Terminally Attached Ferrocene Poly(ethylene glycol) Chains According to a Spatially Controlled Organization*, *J. Am. Chem. Soc.* (2001) **123**, 4817-4825.
- [38] Choi, J.; Rubner, M. F., *Influence of the Degree of Ionization on Weak polyelectrolyte Multilayer Assembly*, *Macromolecules* (2005) **38**, 116-124.
- [39] Hill, T. L., *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. Dover Publications: New York, 1986.
- [40] Manning, G. S., *Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions I. Colligative properties*, *The Journal of Chemical Physics* (1969) **51**, 924-933.
- [41] Kabanov, V., *Fundamentals of Polyelectrolyte Complexes in Solution and the Bulk*. In *Multilayer Thin Films*, Decher, G.; Schlenoff, B. J., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- [42] Decher, G.; Hong, J. D., *Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. I. Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces*, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* (1991) **46**, 321.
- [43] Decher, G.; Hong, J. D., *Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces* *Thin Solid Films* (1992) **210/211**, 831-835.

- [44] Lvov, Y.; Ariga, K.; Ichinose, I.; Kunitake, T., *Assembly of multicomponent protein films by means of electrostatic layer-by-layer adsorption* J. Am. Chem. Soc. (1995) **117**, 6117.
- [45] Yoo, P. J.; Nam, K. T.; Qi, J.; Lee, S.-K.; Park, J.; Belcher, A. M.; Hammond, P. T., *Spontaneous assembly of viruses on multilayered polymer surfaces* Nat. Mater. (2006) **5**, 234.
- [46] Kotov, N. A., *Layer-by-Layer Assembly of Nanoparticles and Nanocolloids: Intermolecular Interactions, Structure and Materials Perspectives*. In *Multilayer Thin Films*, Decher, G.; Schlenoff, B. J., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- [47] Fendler, J. H., *Layer-by-Layer Self-assembled Polyelectrolytes and Nanoplatelets*. In *Multilayer Thin Films*, Schlenoff, G. D. a. B. J., Ed. Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- [48] Liu, S.; Kurth, D. G.; Bredenkötterand, B.; Volkmer, D., *The Structure of Self-Assembled Multilayers with Polyoxometalate Nanoclusters*, J. Am. Chem. Soc. (2002) **124**, 12279-12287.
- [49] Liu, S.; Kurth, D. G.; Möhwald, H.; Volkmer, D., *A thin-film electrochromic device based on a polyoxometalate cluster* Advanced Materials (2002) **14**, 225.
- [50] Zhang, X.; Chen, H.; Zhang, H., *Layer-by-layer assembly: From conventional to unconventional methods* Chemical Communications (2007) **14**, 1395-1405.
- [51] Hammond, P. T., *Recent explorations in electrostatic multilayer thin film assembly*, Current Opinion in Colloid & Interface Science (2000) **4**, 430-442.
- [52] Bertrand, P.; Jonas, A.; Laschewsky, A.; Legras, R., *Ultrathin polymer coatings by complexation of polyelectrolytes at interfaces: suitable materials structure and properties*, Macromolecular Rapid Communications (2000) **21**, 319-348.
- [53] Schönhoff, M.; Ball, V.; Bausch, A. R.; Dejugnat, C.; Delorme, N.; Glinel, K.; Klitzing, R. v.; Steitz, R., *Hydration and internal properties of polyelectrolyte multilayers*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects (2007) **303**, 14-29.
- [54] Schönhoff, M., *Self-assembled polyelectrolyte multilayers*, Current Opinion in Colloid and Interface Science (2003) **8**, 86-95.
- [55] von Klitzing, R., *Internal structure of polyelectrolyte multilayer assemblies* Physical Chemistry Chemical Physics (2006) **8** 5012-5033.
- [56] Shi, X.; Shen, M.; Möhwald, H., *Polyelectrolyte multilayer nanoreactors toward the synthesis of diverse nanostructured materials*, Prog. Polym. Sci. (2004) **29**, 987-1019.
- [57] Ariga, K.; Hill, J.; Ji, Q., *Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application*, Physical Chemistry Chemical Physics (2007) **9**, 2319-2340.
- [58] Lutkenhaus, J. L.; Hammond, P. T., *Electrochemically enabled polyelectrolyte multilayer devices: from fuel cells to sensors*, Soft Matter (2007) **3**, 804-816.
- [59] Hammond, P. T., *Form and function in multilayer assembly: New applications at the nanoscale* Advanced Materials (2004) **16**, 1271-1293.
- [60] Crespilho, F. N.; Zucolotto, V.; Oliveira, O. N.; Nart, F. C., *Electrochemistry of Layer-by-Layer Films: a review*, Int. J. Electrochem. Sci. (2006) **1**, 194-214.
- [61] Tang, Z.; Wang, Y.; Podsiadlo, P.; Kotov, N. A., *Biomedical applications of layer-by-layer assembly: From biomimetics to tissue engineering*, Advanced Materials (2006) **18**, 3203-3224.
- [62] Srivastava, S.; Kotov, N., *Composite Layer-by-Layer (LBL) Assembly with Inorganic Nanaoparticles and Nanowires*, Acc. Chem. Res. (2008) **12**, 1831-1841.
- [63] Bartlett, P. N.; Baumberg, J. J.; Birkin, P. R.; Ghanem, M. A.; Netti, M. C., *Highly ordered macroporous gold and platinum films formed by electrochemical deposition through templates assembled from submicron diameter monodisperse polystyrene spheres*, Chemistry of Materials (2002) **14**, 2199-2208.
- [64] Ozin, G. A.; Hou, K.; Lotsch, B. V.; Cademartiri, L.; Puzzo, D. P.; Scotognella, F.; Ghadimi, A.; Thomson, J., *Nanofabrication by self-assembly*, Materials Today (2009) **12**, 12-23.
- [65] Caruso, F.; Lichtenfeld, H.; Donath, E.; Möhwald, H., *Investigation of electrostatic interactions in polyelectrolyte multilayer films: Binding of anionic fluorescent probes to layers assembled onto colloids* Macromolecules (1999) **32**, 2317-2328.
- [66] Schwarz, B.; Schönhoff, M., *Surface potential driven swelling of polyelectrolyte multilayers* Langmuir (2002) **18** 2964-2966

- [67] Bucur, C. B.; Sui, Z.; Schlenoff, J. B., *Ideal mixing in polyelectrolyte complexes and multilayers: Entropy driven assembly*, Journal of the American Chemical Society (2006) **128**, 13690-13691.
- [68] Schlenoff, J. B.; Rmaile, A. H.; Bucur, C. B., *Hydration contributions to association in polyelectrolyte multilayers and complexes: Visualizing hydrophobicity*, Journal of the American Chemical Society (2008) **130**, 13589-13597.
- [69] Narambuena, C. F.; Beltramo, D. M.; Leiva, E. P. M., *Polyelectrolyte adsorption on a charged surface. A study by Monte Carlo simulations*, Macromolecules (2007) **40**, 7336-7342.
- [70] Messina, R., *Polyelectrolyte Multilayering on a Charged Planar Surface*, Macromolecules (2004) **37**, 621-629.
- [71] Patel, P. A.; Jeon, J.; Mather, P. T.; Dobrynin, A. V., *Molecular Dynamics Simulations of Multilayer Polyelectrolyte Films: Effect of Electrostatic and Short-Range Interactions*, Langmuir (2006) **22**, 9994-10002.
- [72] Lavallo, P.; Vivet, V.; Jessel, N.; Decher, G.; Voegel, J.-C.; Mesini, P. J.; Schaaf, P., *Direct Evidence for Vertical Diffusion and Exchange Processes of Polyanions and Polycations in Polyelectrolyte Multilayer Films*, Macromolecules (2004) **37**, 1159-1162
- [73] Picart, C.; Mutterer, J.; Richert, L.; Luo, Y.; Prestwich, G. D.; Schaaf, P.; Voegel, J.-C.; Lavallo, P., *Molecular basis for the explanation of the exponential growth of polyelectrolyte multilayers*, PNAS (2002) **99**, 12531-12535.
- [74] Schlenoff, J. B., *Retrospective on the Future of Polyelectrolyte Multilayers*, Langmuir (2009) **Publish on web, DOI: 10.1021/la901950c**.
- [75] Lösche, M.; Schmitt, J.; Decher, G.; Bouwman, W. G.; Kjaer, K., *Detailed Structure of Molecularly Thin Polyelectrolyte Multilayer Films on Solid Substrates as Revealed by Neutron Reflectometry* Macromolecules (1998) **31**, 8893-8906.
- [76] Schmitt, J.; Grünwald, T.; Decher, G.; Pershan, P.; Kjaer, K.; Lösche, M., *Internal Structure of Layer-by-Layer Adsorbed Polyelectrolyte Films: A Neutron and X-ray Reflectivity Study*, Macromolecules (1993) **26**, 7058-7063.
- [77] Decher, G., *Polyelectrolyte multilayers, an overview*. In *In Multilayer Thin Films*, Decher, G.; Schlenoff, J. B., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- [78] von Klitzing, R.; Möhwald, H., *A Realistic Diffusion Model for Ultrathin Polyelectrolyte Films*, Macromolecules (1996) **29**, 6901-6906.
- [79] Schönhoff, M., *Layered polyelectrolyte complexes: Physics of formation and molecular properties* Journal of Physics-Condensed Matter (2003) **15**, 1781-1808.
- [80] Carrière, D.; Krastev, R.; Schönhoff, M., *Oscillations in solvent fraction of polyelectrolyte multilayers driven by the charge of the terminating layer*, Macromolecules (2004) **20**, 11465.
- [81] Schlenoff, J. B.; Ly, H.; Li, M., *Charge and Mass Balance in Polyelectrolyte Multilayers*, J. Am. Chem. Soc. (1998) **120**, 7626-7634.
- [82] Farhat, T. R.; Schlenoff, J. B., *Doping-controlled ion diffusion in polyelectrolyte multilayers: Mass transport in reluctant exchangers* Journal of the American Chemical Society (2003) **125**, 4627-4636
- [83] Dubas, S. T.; Schlenoff, J. B., *Swelling and Smoothing of Polyelectrolyte Multilayers by Salt*, Langmuir (2001) **17**, 7725-7727.
- [84] Jaber, J. A.; Schlenoff, J. B., *Mechanical properties of reversibly cross-linked ultrathin polyelectrolyte complexes*, Journal of the American Chemical Society (2006) **128**, 2940-2947.
- [85] Nolte, A. J.; Takane, N.; Hindman, E.; Gaynor, W.; Rubner, M. F.; Cohen, R. E., *Thin film thickness gradients and spatial patterning via salt etching of polyelectrolyte multilayers*, Macromolecules (2007) **40**, 5479-5486.
- [86] Chia, K. K.; Cohen, R. E.; Rubner, M. F., *Amine-rich polyelectrolyte multilayer nanoreactors for in situ gold nanoparticle synthesis*, Chemistry of Materials (2008) **20**, 6756-6763.
- [87] Wang, T. C.; Rubner, M. F.; Cohen, R. E., *Polyelectrolyte multilayer nanoreactors for preparing silver nanoparticle composites: Controlling metal concentration and nanoparticle size*, Langmuir (2002) **18**, 3370-3375.

- [88] Dai, J.; Bruening, M. L., *Catalytic Nanoparticles Formed by Reduction of Metal Ions in Multilayered Polyelectrolyte Films*, Nano Letters (2002) **2**, 497-501.
- [89] Kidambi, S.; Bruening, M. L., *Multilayered polyelectrolyte films containing palladium nanoparticles: Synthesis, characterization, and application in selective hydrogenation*, Chemistry of Materials (2005) **17**, 301-307.
- [90] Kidambi, S.; Dai, J.; Li, J.; Bruening, M. L., *Selective Hydrogenation by Pd Nanoparticles Embedded in Polyelectrolyte Multilayers*, Journal of the American Chemical Society (2004) **126**, 2658-2659.
- [91] Joly, S.; Kane, R.; Radzilowski, L.; Wang, T.; Wu, A.; Cohen, R. E.; Thomas, E. L.; Rubner, M. F., *Multilayer nanoreactors for metallic and semiconducting particles*, Langmuir (2000) **16**, 1354-1359.
- [92] Choi, W. S.; Koo, H. Y.; Park, J. H.; Kim, D. Y., *Synthesis of two types of nanoparticles in polyelectrolyte capsule nanoreactors and their dual functionality*, Journal of the American Chemical Society (2005) **127**, 16136-16142.
- [93] Li, Z.; Lee, D.; Sheng, X.; Cohen, R. E.; Rubner, M. F., *Two-level antibacterial coating with both release-killing and contact-killing capabilities*, Langmuir (2006) **22**, 9820-9823.
- [94] Calvo, E. J.; Wolosiuk, A., *Donnan permselectivity in layer-by-layer self-assembled redox polyelectrolyte thin films*, Journal of the American Chemical Society (2002) **124**, 8490-8497.
- [95] Grumelli, D. E.; Wolosiuk, A.; Forzani, E.; Planes, G. A.; Barbero, C.; Calvo, E. J., *Probe beam deflection study of ion exchange in self-assembled redox polyelectrolyte thin films*, Chemical Communications (2003), 3014-3015.
- [96] Grumelli, D. E.; Garay, F.; Barbero, C. A.; Calvo, E. J., *Dynamics of ion exchange between self-assembled redox polyelectrolyte multilayer modified electrode and liquid electrolyte*, Journal of Physical Chemistry B (2006) **110**, 15345-15352.
- [97] Liu, A.; Anzai, J., *Ferrocen-Containing Polyelectrolyte Multilayer Films: Effects of Electrochemically Inactive Surface Layers on the Redox Properties*, Langmuir (2003) **19**, 4043-4046.
- [98] Calvo, E. J.; Danilowicz, C.; Wolosiuk, A., *Molecular "wiring" enzymes in organized nanostructures*, Journal of the American Chemical Society (2002) **124**, 2452-2453.
- [99] Fushimi, T.; Oda, A.; Ohkita, H.; Ito, S., *Fabrication and electrochemical properties of layer-by-layer deposited ultrathin polymer films bearing ferrocene moieties* Thin Solid Films (2005) **484**, 318-323.
- [100] White, H. S.; Leddy, J.; Bard, A. J., *Polymer Films on Electrodes. 8. Investigation of Charge-Transport Mechanisms in Nafion Polymer Modified Electrodes*, J. Am. Chem. Soc. (1982) **104**, 4811-4817.
- [101] Flexer, V.; Forzani, E. S.; Calvo, E. J.; Ludueña, S. J.; Pietrasanta, L. I., *Structure and thickness dependence of "molecular wiring" in nanostructured enzyme multilayers*, Analytical Chemistry (2006) **78**, 399-407.
- [102] Shiratori, S. S.; Rubner, M. F., *pH Dependent Thickness Behaviour of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes*, Macromolecules (2000) **33**, 4213-4219.
- [103] Liu, A.; Kashiwagi, Y.; Anzai, J., *Polyelectrolyte Multilayer Films Containing Ferrocene: Effects of Polyelectrolyte Type and Ferrocene Contents in the Film on the Redox Properties*, Electroanalysis (2003), 1139-1142
- [104] Liu, A. H.; Anzai, J., *Ferrocene-containing polyelectrolyte multilayer film-covered electrodes: electrocatalytic determination of ascorbic acid and use of inner blocking layers to improve the upper detection limit of the electrodes*, Analytical and Bioanalytical Chemistry (2004) **380**, 98-103.
- [105] Calvo, E. J.; Wolosiuk, A., *Supramolecular architectures of electrostatic self-assembled glucose oxidase enzyme electrodes*, ChemPhysChem (2004) **5**, 235-239.
- [106] Calvo, E. J.; Wolosiuk, A., *Wiring enzymes in nanostructures built with electrostatically self-assembled thin films*, ChemPhysChem (2005) **6**, 43-47.
- [107] Calvo, E. J.; Etchenique, R.; Pietrasanta, L.; Wolosiuk, A.; Danilowicz, C., *Layer-by-layer self-assembly of glucose oxidase and Os(bpy)₂CIPyCH₂NH-poly(allylamine) bioelectrode*, Analytical Chemistry (2001) **73**, 1161-1168.

- [108] Forzani, E. S.; Otero, M.; Pérez, M. A.; López Teijelo, M.; Calvo, E. J., *The structure of layer-by-layer self-assembled glucose oxidase and Os(bpy)₂ClPyCH₂NH-poly(allylamine) multilayers: Ellipsometric and quartz crystal microbalance studies*, *Langmuir* (2002) **18**, 4020-4029.
- [109] Forzani, E. S.; Perez, M. A.; Teijelo, M. L.; Calvo, E. J., *Redox driven swelling of layer-by-layer enzyme-polyelectrolyte multilayers*, *Langmuir* (2002) **18**, 9867-9873.
- [110] Calvo, E. J.; Forzani, E.; Otero, M., *Gravimetric and viscoelastic changes during the oxidation-reduction of layer-by-layer self assembled enzyme multilayers wired by an Os-containing poly(allylamine) polymer*, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2002) **538-539**, 231-241.
- [111] Calvo, E. J.; Danilowicz, C. B.; Wolosiuk, A., *Supramolecular multilayer structures of wired redox enzyme electrodes*, *Physical Chemistry Chemical Physics* (2005) **7**, 1800-1806.
- [112] Tagliazucchi, M.; Grumelli, D.; Bonazzola, C.; Calvo, E. J., *Oxidation-reduction dynamics in layer-by-layer self-assembled redox polyelectrolyte multilayer modified electrodes*, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* (2006) **6**, 1731-1740.
- [113] Tagliazucchi, M.; Grumelli, D.; Calvo, E. J., *Nanostructured modified electrodes: Role of ions and solvent flux in redox active polyelectrolyte multilayer films*, *Physical Chemistry Chemical Physics* (2006) **8**, 5086-5095.
- [114] Tagliazucchi, M.; Williams, F. J.; Calvo, E. J., *Effect of acid-base equilibria on the Donnan Potential of Layer-by-Layer Redox Polyelectrolyte Multilayers*, *Journal of Physical Chemistry B* (2007) **111**, 8105-8113.
- [115] Tagliazucchi, M. E.; Calvo, E. J., *Surface charge effects on the redox switching of LbL self-assembled redox polyelectrolyte multilayers*, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2007) **599**, 249-259.
- [116] Grumelli, D.; Bonazzola, C.; Calvo, E. J., *Hydration cycling in redox active LBL self-assembled polyelectrolyte multilayers*, *Electrochemistry Communications* (2006) **8**, 1353-1357.
- [117] Sun, J.; Sun, Y.; Zou, S.; Zhang, X.; Sun, C.; Wang, Y.; Shen, S., *Layer-by-layer assemblies of polycation bearing Os complex with electroactive and electroinactive polyanions and their electrocatalytic reduction of nitrite*, *Macromol. Chem. Phys.* (1999) **200**, 840-844.
- [118] Qian, L.; Gao, Q.; Song, Y.; Li, Z.; Yang, X., *Layer-by-layer assembled multilayer films of redox polymers for electrocatalytic oxidation of ascorbic acid*, *Sensors and Actuators B-Chemical* (2005) **107**, 303-310.
- [119] Narváez, A.; Suárez, G.; Popescu, I. C.; Katakis, I.; Domínguez, E., *Reagentless biosensors based on self-deposited redox polyelectrolyte-oxidoreductases architectures*, *Biosensors and Bioelectronics* (2000) **15**, 43-52.
- [120] Moriguchi, I.; Fendler, J. H., *Characterization and Electrochromic Properties of Ultrathin Films Self-Assembled from Poly(diallyldimethylammonium) Chloride and Sodium Decatungstate* *Chem. Mater.* (1998) **10**, 2205-2211.
- [121] Ma, H.; Peng, J.; Han, Z.; Feng, Y.; Wang, E., *Preparation and characterization of luminescent nanocomposite film containing polyoxometalate*, *Thin Solid Films* (2004) **446** 161-166.
- [122] Wang, L.; Jiang, M.; Wang, E. B.; Duan, L. Y.; Hao, N.; Lan, Y.; Xu, L.; Li, Z., *Preparation and characterization of ultrathin multilayer films based on polyoxometalate Mo₈V₂O₂₈H₂O*, *Materials Letters* (2004) **58**, 2027-2031.
- [123] Wang, L.; Wang, E.; Hao, N.; Jiang, M.; Wang, Z.; Lü, J.; Xu, L., *Synthesis and characterization of ultrathin multilayer films based on molybdenum polyoxometalate (Mo₅)_n*, *Journal of Colloid and Interface Science* (2004) **274** 602-606.
- [124] Wang, L.; Jiang, M.; Wang, E. B.; Duan, L. Y.; Hao, N.; Lan, Y.; Xu, L.; Li, Z., *Preparation and characterization of the nanoporous ultrathin multilayer films based on molybdenum polyoxometalate (Mo₃₈)_n*, *Journal of Solid State Chemistry* (2003) **176**, 13-17.
- [125] Cheng, L.; Niu, L.; Gong, J.; Dong, S., *Electrochemical Growth and Characterization of Polyoxometalate-Containing Monolayers and Multilayers on Alkanethiol Monolayers Self-Assembled on Gold Electrodes*, *Chem. Mater.* (1999) **11**, 1465-1475.
- [126] Jason, S.; Schlenoff, B. J., *Electrochromism and Electrocatalysis in Viologen Polyelectrolyte Multilayers*, *J. Electrochem. Soc.* (1997) **144**, 155.

- [127] Zotti, G.; Zecchin, S.; Vercelli, B.; Berlin, A.; Grimoldi, S.; Bertoncello, R.; Milanese, L., *Self-assembled monolayers and electrostatically self-assembled multilayers of polyalkylviologens on sulfonate-modified gold and indium-tin-oxide electrodes*, Journal of Electroanalytical Chemistry (2005) **580**, 330-339.
- [128] Huang, H. X.; Qian, D. J.; Nakamura, N.; Nakamura, C.; Wakayama, T.; Miyake, J., *Quartz crystal microbalance and electrochemical studies on the electrode modified by layer-by-layer multilayers of viologen polyelectrolytes*, Electrochimica Acta (2004) **49**, 1491-1498.
- [129] Ferreyra, N.; Coche-Guérante, L.; Labbe, P.; Calvo, E. J.; Solís, V. M., *Electrochemical behavior of nitrate reductase immobilized in self-assembled structures with redox polyviologen*, Langmuir (2003) **19**, 3864-3874.
- [130] Lukkari, J.; Salomäki, M.; Viinikanoja, A.; Ääritalo, T.; Paukkunen, J.; Kocharova, N.; Kankare, J., *Polyelectrolyte multilayers prepared from water-soluble poly(alkoxythiophene) derivatives* Journal of the American Chemical Society (2001) **123**, 6083-6091
- [131] Zotti, G.; Zecchin, S.; Berlin, A.; Schiavon, G.; Giro, G., *Multiple adsorption of polythiophene layers on ITO/glass electrodes and their optical, electrochemical, and conductive properties*, Chemistry of Materials (2001) **13**, 43-52.
- [132] Zotti, G.; Zecchin, S.; Schiavon, G.; Vercelli, B., *Mono- and multilayers of oligoethylene oxide-modified poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on ITO and glass surfaces*, Chem. Mater. (2003) **2003**, 2222-2228.
- [133] Zotti, G.; Zecchin, S.; Schiavon, G.; Vercelli, B.; Berlin, A.; Porzio, W., *Electrostatically self-assembled multilayers of novel symmetrical rigid-rod polyanionic and polycationic polythiophenes on ITO/glass and gold electrodes*, Chemistry of Materials (2004) **16**, 2091-2100.
- [134] Sarkar, N.; KuRam, M.; Sarkar, A.; Narizzano, R.; Paddeu, S.; Nicolini, C., *Nanoassemblies of sulfonated polyaniline multilayers*, Nanotechnology (2000) **11**, 30-36.
- [135] Beissenhirtz, M. K.; Kafka, B.; Schafer, D.; Wolny, M.; Lisdat, F., *Electrochemical quartz crystal microbalance studies on cytochrome c/polyelectrolyte multilayer assemblies on gold electrodes*, Electroanalysis (2005) **17**, 1931-1937.
- [136] Beissenhirtz, M. K.; Scheller, F. W.; Lisdat, F., *A Superoxide Sensor Based on a Multilayer Cytochrome c Electrode* Anal. Chem. (2004) **76**, 4665-4671.
- [137] Beissenhirtz, M. K.; Scheller, F. W.; Stocklein, W. F. M.; Kurth, D. G.; Mohwald, H.; Lisdat, F., *Electroactive cytochrome c multilayers within a polyelectrolyte assembly*, Angewandte Chemie-International Edition (2004) **43**, 4357-4360.
- [138] Noguchi, T.; Anzai, J., *Redox properties of the ferricyanide ion on electrodes coated with layer-by-layer thin films composed of polysaccharide and poly(allylamine)*, Langmuir (2006) **22**, 2870-2875.
- [139] Jin, W.; Toutianoush, A.; Pyrasch, M.; Schnepf, J.; Gottschalk, H.; Rammensee, W.; Tieke, B., *Self-Assembled Films of Prussian Blue and Analogues: Structure and Morphology, Elemental Composition, Film Growth, and Nanosieving of Ions* J. Phys. Chem. B. (2003) **107**, 12062-12070.
- [140] DeLongChamp, D. M.; Hammond, P. T., *High-contrast electrochromism and controllable dissolution of assembled prussian blue/polymer nanocomposites*, Adv. Funct. Mater. (2004) **14**, 224.
- [141] Schmidt, D. J.; Cebeci, F. C.; Kalcioğlu, Z. I.; Wyman, S. G.; Ortiz, C.; Vliet, K. J. V.; Hammond, P. T., *Electrochemically Controlled Swelling and Mechanical Properties of a Polymer Nanocomposite*, ACS Nano (2009) **3**, 2207-2216.
- [142] Jain, V.; Sahoo, R.; Jinschek, J. R.; Montazami, R.; Yochum, H. M.; Beyer, F. L.; Kumarb, A.; Heflin, J. R., *High contrast solid state electrochromic devices based on Ruthenium Purple nanocomposites fabricated by layer-by-layer assembly* Chem. Commun. (2008) **31**, 3663.
- [143] Dronov, R.; Kurth, D. G.; Mohwald, H.; Spricigo, R.; Leimkuhler, S.; Wollenberger, U.; Rajagopalan, K. V.; Scheller, F. W.; Lisdat, F., *Layer-by-layer arrangement by protein-protein interaction of sulfite oxidase and cytochrome c catalyzing oxidation of sulfite* J. Am. Chem. Soc. (2008) **130**, 1122.
- [144] Yoon, H. C.; Hong, M.-Y.; Kim, H.-S., *Functionalization of a poly(amidoamine) dendrimer with ferrocenyls and its application to the construction of a reagentless enzyme electrode*, Anal. Chem. (2000) **72**, 4420-4427.

- [145] Yoon, H. C.; Kim, H.-S., *Multilayered assembly of dendrimers with enzymes on gold: Thickness- controlled biosensing interface*, Anal. Chem. (2000) **72**, 922-926.
- [146] Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd. ed.; John Wiley & Sons: New York, 2001.
- [147] Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Techniques Based On Concepts Of Impedance*. In *Electrochemical Methods*, John Wiley and Sons: 2001.
- [148] Britz, D., *iR elimination in electrochemical cells* Journal of Electroanalytical Chemistry (1978) **88**, 309-352.
- [149] Ives, D. J. G.; Janz, G. J., *Reference Electrodes, Theory and Practice*. Academic Press: New York, 1961.
- [150] Collett, E., *Polarized Light: Fundamentals and Applications* Marcel Dekker Inc: New York, 1993; Vol. 36.
- [151] Azzam, R. M. A.; Bashara, N. M., *Ellipsometry and Polarized Light*. North Holland Publishing Company: Amsterdam, 1977.
- [152] Buttry, D. A.; Ward, M. D., *Measurement of interfacial processes at electrode surfaces with the electrochemical quartz crystal microbalance*, Chem. Rev. (1992) **92**, 1355-1379.
- [153] Sauerbrey, G. Z., *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung.*, Z. Phys. (1959) **155**, 206-222.
- [154] Calvo, E. J.; Danilowicz, C.; Etchenique, R., *Measurement of viscoelastic changes at electrodes modified with redox hydrogels with a quartz crystal device*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. (1995) **91**, 4083 - 4091.
- [155] Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F.; Muilenberg, G. E., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation Eden Praire, Minnesota, 1979.
- [156] Watts, J. F.; Wolstenholme, J., *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. John Wiley & Sons Ltd: West Sussex, 2003.
- [157] Buberl, H.; Jenett, H., *Surface and Thin Film Analysis: Principles, Instrumentation and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2002.
- [158] Scofield, J. H., *Hartree-Slater subshell photoionization cross sections at 1254 and 1487 eV*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. (1976) **8**, 129-137.
- [159] Goodhew, P. J.; Humphreys, J.; Beanland, R., *Microscopy with light and electrons*. In *Electron Microscopy and Analysis*, Taylor & Francis: London, 2001.
- [160] Goodhew, P. J.; Humphreys, J.; Beanland, R., *The scanning electron microscope*. In *Electron Microscopy and Analysis*, Taylor & Francis: London, 2001.
- [161] Yao, N.; Wang, Z. L., *Electron microscopy*. In *Handbook of Microscopy for Nanotechnology*, Kluwer Academic Publishers: Boston, 2005.
- [162] Danilowicz, C.; Corton, E.; Battaglini, F.; Calvo, E. J., *An Os(byp)₂ClPyCH₂NHPoly(allylamine) hydrogel mediator for enzyme wiring at electrodes*, J. Electroanal. Chem (1998) **445**, 89.
- [163] Finklea, H. O.; Snider, D. A.; Fedyk, J., *Passivation of pinholes in octadecanethiol monolayers on gold electrodes by electrochemical polymerization of phenol*, Langmuir (1990) **6**, 371.
- [164] Slep, L. D.; Baraldo, L. M.; Olabe, J. A., *Synthesis and Electronic Structure of Pentacyanoosmate(II) Complexes with N-Heterocyclic Ligands*, Inorg. Chem. (1996) **35**, 6327-6333.
- [165] Baraldo, L. M.; Bessega, M. S.; Rigotti, G. E.; Olabe, J. A., *Crystal and Molecular Structure, Spectroscopic Properties, and Electrophilic Reactivity of Sodium Pentacyanonitrosylosmate(II) Dihydrate*, Inorg. Chem. (1994) **33**, 5890-5896.
- [166] Slep, L. D.; Alborés, P.; Baraldo, L. M.; Olabe, J. A., *Kinetics and Mechanism of Ligand Interchange in Pentacyano-L-osmate(II) Complexes (L = H₂O, NH₃, N-Heterocyclic Ligands)*, Inorg. Chem. (2002) **41**, 114-120.
- [167] Calvo, E. J.; Etchenique, R.; Danilowicz, C.; Diaz, L., *Electrical Communication between Electrodes and Enzymes Mediated by Redox Hydrogels*, Anal. Chem. (1996) **68**, 4186-4193.
- [168] Bonazzola, C.; Calvo, E. J.; Nart, F. C., *A Fourier Transform Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy Study of Redox Polyelectrolyte Films*, Langmuir (2003) **19**, 5279-5286.

- [169] Harris, J. J.; DeRose, P. M.; Bruening, M. L., *Synthesis of Passivating, Nylon-Like Coatings through Cross-Linking of Ultrathin Polyelectrolyte Films*, J. Am. Chem. Soc. (1999) **121**, 1978-1979.
- [170] Morando, P. J.; Bruyère, V. I. E.; Blesa, M. A., *Preparation and Spectral Properties of the Sodium Salts of Pentacyano(Ligand)Ferrate(II) Complexes*, Transition Met. Chem. (1983) **8**, 99-102.
- [171] Shepherd, R. E.; Chen, Y.; Johnson, C. R., *The effect of net charge and backbonding contribution of ML₅ fragments containing Fe(II), Ru(II), Os(II), Co(III) and Rh(III) on the NMR shifts of coordinated N-heterocycles*, Inorganica Chimica Acta (1998) **267**, 11-18.
- [172] Yoo, D.; Shiratori, S. S.; Rubner, M. F., *Controlling Bilayer Composition and Surface Wettability of Sequentially Adsorbed Multilayers of Weak Polyelectrolytes*, Macromolecules (1998) **31**, 4309-4318.
- [173] Durstock, M. F.; Rubner, M. F., *Dielectric Properties of Polyelectrolyte Multilayers*, Langmuir (2001) **17**, 7865-7872.
- [174] Park, M.-K.; Deng, S.; Advincula, R. C., *pH-Sensitive Bipolar Ion-Permeable Ultrathin Films*, J. Am. Chem. Soc. (2004) **126**, 13723-13731.
- [175] Itano, K.; Choi, J.; Rubner, M. F., *Mechanism of the pH-Induced Discontinuous Swelling/Deswelling Transitions of Poly(allylamine hydrochloride)-Containing Polyelectrolyte Multilayer Films*, Macromolecules (2005) **38**, 3450 - 3460.
- [176] Zhai, L.; Nolte, A. J.; Cohen, R. E.; Rubner, M., *pH-Gated porosity transitions of polyelectrolyte multilayers in confined geometries and their application as tunable Bragg reflectors*, Macromolecules (2004) **37**, 6113-6123.
- [177] Burke, S. E.; Barrett, C. J., *pH-Dependent Loading and Release Behavior of Small Hydrophilic Molecules in Weak Polyelectrolyte Multilayer Films* Macromolecules (2004) **37**, 5375 -5384.
- [178] Rmaile, H. H.; Farhat, T. R.; Schlenoff, J. B., *pH-Gated Permeability of Variably Charged Species through Polyelectrolyte Multilayer Membranes* J. Phys. Chem. B (2003) **107**, 14401 -14406.
- [179] Chung, A. J.; Rubner, M. F., *Methods of Loading and Releasing Low Molecular Weight Cationic Molecules in Weak Polyelectrolyte Multilayer Films*, Langmuir (2002) **18**, 1176-1183.
- [180] Kang, E.-H.; Liu, X.; Sun, J.; Shen, J., *Robust Ion-Permeable Multilayer Films Prepared by Photolysis of Polyelectrolyte Multilayers Containing Photo-Cross-Linkable and Photolabile Groups* Langmuir (2006) **22**, 7894 -7901.
- [181] Calvo, E. J.; Wolosiuk, A., *Donnan permselectivity in layer-by-layer self-assembled redox polyelectrolyte thin films*, J. Am. Chem. Soc. (2002) **124**, 8490-7.
- [182] Xie, A. F.; Granick, S., *Local Electrostatics within a Polyelectrolyte Multilayer with Embedded Weak Polyelectrolyte*, Macromolecules (2002) **35**, 1805-1813.
- [183] Decher, G.; Schlenoff, B. J., *Multilayer Thin Films*. Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- [184] Petrovykh, D. Y.; Kimura-Suda, H.; Tarlov, M. J.; Whitman, L. J., *Quantitative Characterization of DNA Films by X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Langmuir (2004) **20**, 429-440.
- [185] Zharnikov, M.; Frey, S.; Heister, K.; Grunze, M., *An extension of the mean free path approach to X-ray absorption spectroscopy*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena (2002) **124**, 15-24.
- [186] Itano, K.; Choi, J.; Rubner, M. F., *Mechanism of the pH-Induced Discontinuous Swelling/Deswelling Transitions of Poly(allylamine hydrochloride)-Containing Polyelectrolyte Multilayer Films*, Macromolecules (2005) **38**, 3450-3460.
- [187] Lourenço, J. M. C.; Ribeiro, P. A.; Botelho do Rego, A. M.; Braz Fernandes, F. M.; Moutinho, A. M. C.; Raposo, M., *Counterions in Poly(allylamine hydrochloride) and Poly(styrene sulfonate) Layer-by-Layer Films*, Langmuir (2004) **20**, 8103-8109.
- [188] Cohen, M. R.; Merrill, R. P., *HREELS, ARUPS and XPS of pyridine on Ni(110)* Surface Science (1991) **245**, 1-11.
- [189] Xie, A. F.; Granick, S., *Weak versus Strong: A Weak Polyacid Embedded within a Multilayer of Strong Polyelectrolytes*, J. Am. Chem. Soc. (2001) **123**, 3175-3176.
- [190] Rmaile, H. H.; Schlenoff, J. B., *"Internal pK_a's" in polyelectrolyte multilayers: Coupling protons and salt*, Langmuir (2002) **18**, 8263-8265.
- [191] von Klitzing, R.; Möhwald, H., *Proton concentration profile in ultrathin polyelectrolyte films*, Langmuir (1995) **11**, 3554.

- [192] Jaber, J. A.; Schlenoff, J. B., *Counterions and Water in Polyelectrolyte Multilayers: A Tale of Two Polycations*, Langmuir (2007) **23** 896-901.
- [193] Ray, S. G.; Cohen, H.; Naaman, R.; Rabin, Y., *Where is the sodium in self-assembled monolayers of single-stranded DNA?*, Journal of the American Chemical Society (2005) **127**, 17138-17139.
- [194] Doblhofer, K.; Vorotyntsev, M., *Fundamentals*. In *Electroactive Polymer Electrochemistry*, Lyons, M. E. G., Ed. Plenum: New York, 1994; p 375.
- [195] Decher, G., *Polyelectrolyte multilayers, an overview*. In *Multilayer Thin Films*, Decher, G.; Schlenoff, B. J., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- [196] Castelnovo, M.; Joanny, J., *Formation of Polyelectrolyte Multilayers*, Langmuir (2000) **16**, 7524-7532.
- [197] Redepenning, J.; Miller, B. R.; Burham, S., *Reversible Voltammetric Response of Electrodes Coated with Permselective Redox Films*, Anal. Chem. (1994) **66**, 1560-1565.
- [198] Kang, Y.; Lee, M.-H.; Rhee, S. B., *Electrochemical properties of polyaniline doped with poly(styrenesulfonic acid)*, Synthetic Metals (1992) **52**, 319-328.
- [199] Sawai, T.; Shinohara, H.; Ikariyama, Y.; Aizawa, M., *Electrical modulation of the solution pH near polyaniline and its composite electrodes*, Journal of Electroanalytical Chemistry (1990) **283**, 221-230.
- [200] Yue, J.; Epstein, A. J., *Synthesis of self-doped conducting polyaniline*, J. Am. Chem. Soc. (1990) **112**, 2800-2801.
- [201] Grumelli, D. E.; Forzani, E. S.; Morales, G. M.; Miras, M. C.; Barbero, C. A.; Calvo, E. J., *Microgravimetric Study of Electrochemically Controlled Nucleophilic Addition of Sulfite to Polyaniline*, Langmuir (2004) **20**, 2349-2355.
- [202] Harris, J. J.; Stair, J. L.; Bruening, M. L., *Layered Polyelectrolyte Films as Selective, Ultrathin Barriers for Anion Transport*, Chem Mater (2000) **12**, 1941-1946.
- [203] Ostrom, G. S.; Buttry, D. A., *Manipulation of the Ionic Transport Processes during Redox Cycling for Polymer Polymer Complex Films of Poly(styrenesulfonate)/Poly(xylylviologen)*, J. Phys. Chem. (1995) **99**, 15236.
- [204] Barbero, C.; Miras, M. C.; Haas, O.; Kötz, R., *Electrochemical and ion exchange properties of polyaniline-poly(vinylsulfonate) composites in aqueous and nonaqueous media*, J. Electrochem. Soc. (1997) **144**, 4170-4174.
- [205] Chen, H.; Zeng, G.; Wang, Z.; Zhang, X., *To Construct "Ion Traps" for Enhancing the Permselectivity and Permeability of Polyelectrolyte Multilayer Films*, Macromolecules (2007) **40**, 653-660.
- [206] Naegeli, R.; Redepenning, J.; Anson, F. C., *Influence of Supporting Electrolyte Concentration and Composition on Formal Potentials and Entropies of Redox Couples Incorporated in Nafion Coatings on Electrodes*, J. Phys. Chem. (1986) **90**, 6227-6232.
- [207] Redepenning, J.; Anson, F. C., *Permselectivities of Polyelectrolyte Electrode Coatings As Inferred from Measurements with Incorporated Redox Probes or Concentration Cells*, J. Phys. Chem. (1987) **91**, 4549-4553.
- [208] Brown, A. P.; Anson, F. C., *Cyclic and differential pulse voltammetric behavior of reactants confined to the electrode surface*, Analytical Chemistry (1977) **49**, 1589-1595.
- [209] Laviron, E., *The use of linear potential sweep voltammetry and of A.C. voltammetry for the study of the surface electrochemical reactions of strongly adsorbed systems and of redox modified electrodes.*, J. Electroanal. Chem. (1979) **100**, 263-270.
- [210] Alberly, W. J.; Boutelle, M. G.; Colby, P. J.; Hillman, A. R., *The Kinetics of Electron-Transfer in the Thionine-Coated Electrode*, Journal of Electroanalytical Chemistry (1982) **133**, 135-145.
- [211] Andrieux, C. P.; Savéant, J. M., *Electroneutrality Coupling of Electron Hopping between Localized Sites with Electroinactive Counterion Displacement. 1. Potential-Step Plateau Currents*, J. Phys. Chem. (1988) **92**, 6761-6767.

- [212] Anson, F. C.; Blauch, D. N.; Savéant, J.-M.; Shu, C.-F., *Ion Association and Electric Field Effects on Electron Hopping in Redox Polymers. Application to the Os(bpy)₃^{3+/2+} Couple in Nafion*, J. Am. Chem. Soc. (1991) **113**, 1922-1932.
- [213] Laviron, E.; Roullier, L.; Degrand, C., *A multilayer model for the study of space distributed redox modified electrodes. Part II. Theory and application of linear potential sweep voltammetry for a simple reaction* J. Electroanal. Chem (1980) **112**, 11-23.
- [214] Chidsey, C. E. D.; Murray, R. W., *Redox capacity and direct current electron conductivity in electroactive materials* J. Phys. Chem. (1986) **90**, 1479-1484
- [215] Bowden, E. F.; Dautartas, M. F.; Evans, J. F., *Chemical and mechanical properties of redox polymer-modified electrodes. Part I. A mechanical/electrochemical model*, J. Electroanal. Chem. (1987) **219**, 49-69.
- [216] Bowden, E. F.; Dautartas, M. F.; Evans, J. F., *Chemical and mechanical properties of redox polymer-modified electrodes. Part III. Redox thermodynamics on linear polyvinylferrocene electrodes*, Journal of Electroanalytical Chemistry (1987) **219**, 91-115.
- [217] Posadas, D.; Florit, M. I., *The redox switching of electroactive polymers*, Journal of Physical Chemistry B (2004) **108**, 15470-15476.
- [218] Lizarraga, L.; Andrade, E. M.; Florit, M. I.; Molina, F. V., *Quasi-Equilibrium Volume Changes of Polyaniline Films upon Redox Switching. Formal Potential Distribution and Configurational Modeling*, J. Phys. Chem. B (2005) **109**, 18815-18821.
- [219] Smith, C. P.; White, H. S., *Theory of the Interfacial Potential Distribution and Reversible Voltammetric Response of Electrodes Coated with Electroactive Molecular Films*, Anal. Chem. (1992) **64**, 2398-2405.
- [220] Smith, C. P.; White, H. S., *Voltammetry of Molecular Films Containing Acid/Base Groups*, Langmuir (1993) **9**, 1-3.
- [221] Andreu, R.; Calvente, J. J.; Fawcett, W. R.; Molero, M., *Discreteness of charge and ion association effects on electroactive self-assembled monolayers*, Langmuir (1997) **13**, 5189-5195
- [222] Andreu, R.; Fawcett, W. R., *Discreteness-of-Charge Effects at Molecular Films Containing Acid-Base Groups* J. Phys. Chem. (1994) **98**, 12753-12758.
- [223] Fawcett, W. R.; Fedurco, M.; Kováčová, Z., *Double layer effects at molecular films containing acid/base groups*, Langmuir (1994) **10**, 2403-2408.
- [224] White, H. S.; Peterson, J. D.; Cui, Q.; Stevenson, K. J., *Voltammetric Measurement of Interfacial Acid/Base Reactions*, J. Phys. Chem. B (1998) **102**, 2930-2934.
- [225] Laviron, E., *Theoretical study of a $1e^-$, $1H^+$ surface electrochemical reaction (four-member square scheme) when the protonation reactions are at equilibrium*, Journal of Electroanalytical Chemistry (1980) **109**, 57-67.
- [226] Madhiri, N.; Finklea, H. O., *Potential-, pH-, and isotope-dependence of proton-coupled electron transfer of an osmium aquo complex attached to an electrode*, Langmuir (2006) **22**, 10643.
- [227] Netz, R. R.; Andelman, D., *Neutral and charged polymers at interfaces*, Physics Reports (2003) **380**, 1-95.
- [228] Nap, R.; Gong, P.; Szleifer, I., *Weak Polyelectrolytes Tethered to Surfaces: Effect of Geometry, Acid-Base Equilibrium and Electrical Permittivity*, Journal of Polymer Science: Part B. (2006) **44**, 2638-2662.
- [229] Szleifer, I.; Carignano, M. A., *Tethered Polymer Layers*, Adv. Chem. Phys. (1996) **96**, 165-260.
- [230] Szleifer, I.; Carignano, M. A., *Tethered polymer layers: phase transitions and reduction of protein adsorption*, Macromol. Rapid Commun. (2000) **21**, 423-448.
- [231] Wu, T.; Genzer, J.; Gong, P.; Szleifer, I.; Vlcek, P.; Subr, V., *Behavior of surface-anchored poly(acrylic acid) brushes with grafting density gradients on solid substrates*. In *Polymer Brushes*, Brittain, B.; Advincula, R.; Caster, K., Eds. Wiley & Sons: 2004; pp 287-315.
- [232] *Competition between chemical reaction equilibrium, physical interactions and confinement: A case study of non-additive behavior* Enviado (2009).
- [233] McPherson, T.; Kidane, A.; Szleifer, I.; Park, K., *Prevention of Protein Adsorption by Tethered PEO Layers: Experiments and Single Chain Mean Field Analysis*, Langmuir (1998) **14**, 176-186.
- [234] Satulovsky, J.; Carignano, M. A.; Szleifer, I., *Kinetic and Thermodynamic Control of Protein Adsorption*, Proc. Nat. Acad. Sci. (2000) **97**, 9037-9041.

- [235] Trasatti, S., *The absolute electrode potential: an explanatory note*, Pure & Appl. Chem. (1986) **58**, 956-966.
- [236] de Gennes, P. G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press: Ithaca NY, 1991.
- [237] Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press: Ithaca, NY, 1953.
- [238] Carignano, M. A.; Szleifer, I., *Pressure isotherms, phase transition, instability, and structure of tethered polymers in good, Θ , and poor solvents*, J. Chem. Phys. (1994) **100**, 3210-3223.
- [239] Croze, O.; Cates, M., *Nonadditivity of polymeric and charged surface interactions: Consequences for doped lamellar phases*, Langmuir (2005) **21**, 5627-5638.
- [240] Schwinger, J.; DeRaad, L. J.; Milton, K.; Tsai, W.-Y., *Classical Electrodynamics*. Persus Books: Reading Massachusetts, 1998.
- [241] Llano, J.; Eriksson, L. A., *First principles electrochemistry: Electrons and protons reacting as independent ions*, J. Chem. Phys. (2002) **117**, 10193-10206.
- [242] Israelachvili, J., *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press: San Diego 1992.
- [243] Murray, R. W., *Introduction to Molecularly Designed Electrode Surfaces*. In *Molecular Design of Electrode Surfaces*, Murray, R. W., Ed. John Wiley and Sons, Inc.: New York, 1992.
- [244] Mokrani, C.; Fatisson, J.; Guérente, L.; Labbé, P., *Structural characterization of (3-mercaptopropyl)sulfonate monolayer on gold surfaces*, Langmuir (2005) **21**, 4400-4409.
- [245] Ninham, B. W.; Parsegian, V. A., *Electrostatic Potential between Surfaces Bearing Ionizable Groups in Ionic Equilibrium with Physiologic Saline Solution*, J. theor. Biol. (1971) **31**, 405-428.
- [246] *CRC Handbook of Chemical and Physics*. 72 ed.; CRC Press: Boston, 1991.
- [247] Trasatti, S., *Operative (electrochemical) work function of gold*, Journal of Electroanalytical Chemistry (1974) **54**, 19-24.
- [248] Iwami, Y.; Hobara, D.; Yamamoto, M.; Kakiuchi, T., *Determination of the potential of zero charge of Au(111) electrodes modified with thiol self-assembled monolayers using a potential-controlled sessile drop method*, J. Electroanal. Chem. (2004) **564**, 77-83.
- [249] Elzbięciak, M.; Kolasinska, M.; Warszynski, P., *Characteristics of polyelectrolyte multilayers: The effect of polyion charge on thickness and wetting properties*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects (2008) **321**, 258-261.
- [250] Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electroactive layers and modified electrodes*. In *Electrochemical Methods*, John Wiley and Sons: 2001.
- [251] Srinivasan, S.; Gileadi, M., *The potential-sweep method: A theoretical analysis*, Electrochimica Acta (1966) **11**, 321-335.
- [252] Takada, K.; Gopalan, P.; Ober, C. K.; Abruña, H. D., *Synthesis, Characterization, and Redox Reactivity of Novel Quinone-Containing Polymer*, Chem. Mater. (2001) **13**, 2928-2932.
- [253] Calvo, E. J.; Etchenique, R.; Danilowicz, C.; Diaz, L., *Electrical Communication between Electrodes and Enzymes Mediated by Redox Hydrogels*, Analytical Chemistry (1996) **68**, 4186-4193.
- [254] Smith, R. N.; McCormick, M.; Barrett, C. J.; Reven, L.; Spiess, H. W., *NMR Studies of PAH/PSS Polyelectrolyte Multilayers Adsorbed onto Silica*, Macromolecules (2004) **37**, 4830-4838.
- [255] van de Steeg, H. G. M.; Cohen Stuart, M. A.; de Keizer, A.; Bijsterbosch, B. H., *Polyelectrolyte Adsorption: A Subtle Balance of Forces*, Langmuir (1992) **8**, 2538-2546.
- [256] Liu, Y. L.; Zhao, M. Q.; Bergbreiter, D. E.; Crooks, R. M., *pH-switchable, ultrathin permselective membranes prepared from multilayer polymer composites*, Journal of the American Chemical Society (1997) **119**, 8720-8721.
- [257] Burke, S. E.; Barrett, C. J., *pH-Responsive Properties of Multilayered Poly(L-lysine)/Hyaluronic Acid Surfaces*, Biomacromolecules (2003) **4**, 1773-1783.
- [258] Bain, C. D.; Whitesides, G. M., *A study by contact angle of the acid-base behavior of monolayers containing ω -mercaptocarboxylic acids adsorbed on gold: An example of reactive spreading* Langmuir (1989) **5**, 1370.
- [259] Hu, K. B., A. J., *Use of Atomic Force Microscopy for the Study of Surface Acid-Base Properties of Carboxylic Acid-Terminated Self-Assembled Monolayers*, Langmuir (1997) **13**, 5114-5119.

- [260] Sun, L.; Crooks, R. M.; Ricco, A. J., *Molecular interactions between organized, surface-confined monolayers and vapor-phase probe molecules. 5. Acid-base interactions*, Langmuir (1993) **9**, 1775-1780.
- [261] Smalley, J. F.; Chalfant, K.; Feldberg, S. W.; Nahir, T. M.; Bowden, E. F., *An indirect laser-induced temperature jump determination of the surface pKa of 11-mercaptoundecanoic acid monolayers self-assembled on gold*, J. Phys. Chem. B (1999) **103**, 1676.
- [262] Konek, C. T.; Musorrafiti, M. J.; Al-Abadleh, H. A.; Bertin, P. A.; Nguyen, S. T.; Geiger, F. M., *Interfacial Acidities, Charge Densities, Potentials, and Energies of Carboxylic Acid-Functionalized Silica/Water Interfaces Determined by Second Harmonic Generation*, J. Am. Chem. Soc. (2004) **126**, 11754-11755.
- [263] Szleifer, I.; O'Toole, E. M.; Panagiotopoulos, A. Z., *Monte Carlo simulation of the collapse-coil transition in homopolymers*, J. Chem. Phys. (1992) **97**, 6802-6808.
- [264] Rosebluth, M. N.; Rosebluth, A. W., *Monte Carlo Calculation of the Average Extension of Molecular Chains*, J. Chem. Phys. (1955) **23**, 356.
- [265] Carrillo, J.-M. Y.; Dobrynin, A. V., *Molecular Dynamic Simulations of Polyelectrolyte Adsorption*, Langmuir (2007) **23**, 2472-2482.
- [266] Tagliazucchi, M.; Calvo, E. J.; Szleifer, I., *Molecular theory of chemically modified electrodes by redox polyelectrolytes under equilibrium conditions: comparison with experiment*, J. Phys. Chem. C. (2008) **112**, 458-471.
- [267] Mano, N.; Mao, F.; Heller, A., *On the parameters affecting the characteristics of the "wired" glucose oxidase anode*, Journal of Electroanalytical Chemistry (2005) **574**, 347-357.
- [268] Zeng, Q.; McNally, A.; Keyes, T. E.; Forster, R. J., *Redox induced switching dynamics of a three colour electrochromic metallopolymer film* Electrochimica Acta (2008) **53**, 7033-7038.
- [269] Oglesby, D. M.; Omang, S. H.; Reilley, C. N., *Thin Layer Electrochemical Studies Using Controlled Potential or Controlled Current*, Anal. Chem. (1965) **37**, 1312-1316.
- [270] Armstrong, R. D.; Lindholm, B.; Sharp, M., *AC-impedance studies of carbon electrodes coated with poly-4-vinylpyridine films containing the Fe(CN)₆^{3-/4-} redox couple* J. Electroanal. Chem. (1987) **235**, 169.
- [271] Buck, R. P.; Mundt, C., *Origins of finite transmission lines for exact representations of transport by the Nernst-Planck equations for each charge carrier*, Electrochimica Acta (1999) **44**, 2105.
- [272] Mathias, M. F.; Haas, O., *An alternating current impedance model including migration and redox-site interactions at polymer-modified electrodes*, J. Phys. Chem. (1992) **96**, 3174.
- [273] Láng, G.; Inzelt, G., *Some problems connected with impedance analysis of polymer film electrodes: effect of the film thickness and the thickness distribution*, Electrochimica Acta (1991) **36**, 847-854.
- [274] Mathias, M. F.; Haas, O., *Effect of Counterion Type on Charge Transport at Redox Polymer-Modified Electrodes*, J. Phys. Chem. (1993) **97**, 9217-9225.
- [275] Randles, J. E. B., *Kinetics of rapid electrode reactions*, Disc. Faraday Soc. (1947) **1**, 11.
- [276] Gabrielli, C.; Haas, O.; Takenouti, H., *Impedance analysis of electrodes modified with a reversible redox polymer*, Journal of Applied Electrochemistry (1987) **17**, 82-90.
- [277] Brug, G. J.; Eeden, A. L. G. V. D.; Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J. H., *The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element*, J. Electroanal. Chem. (1984) **176**, 275-295.
- [278] Ricci, A.; Rolli, C.; Rothacher, S.; Baraldo, L.; Bonazzola, C.; Calvo, E. J.; Tognalli, N.; Fainstein, A., *Electron transfer at Au surfaces modified by Tethered Osmium bipyridine-pyridine complexes*, J Solid State Electrochem (2007) **11**, 1511-1520.
- [279] Laviron, E., *General expression of the linear potential sweep voltogram in the case of diffusionless electrochemical systems*, J. Electroanal. Chem. (1979) **101**, 19-28.
- [280] Jeuken, L. J. C.; Armstrong, F. A., *Electrochemical Origin of Hysteresis in the Electron-Transfer Reactions of Adsorbed Proteins: Contrasting Behavior of the "Blue" Copper Protein, Azurin, Adsorbed on Pyrolytic Graphite and Modified Gold Electrodes*, J. Phys. Chem. B (2001) **105**, 5271-5282.

- [281] Savéant, J. M., *Electron hopping between fixed sites : Equivalent diffusion and migration laws*, Journal of Electroanalytical Chemistry (1986) **201**, 211-213.
- [282] Larsson, H.; Sharp, M., *Charge propagation in $[Os(bpy)_2(PVP)_xCl]Cl$ polymers. An example of mean field behavior in a system with constrained diffusion of redox sites?*, Journal of Electroanalytical Chemistry (1995) **381**, 133-142.
- [283] O'Mullane, A. P.; Macpherson, J. V.; Unwin, P. R.; Cervera-Montesinos, J.; Manzanares, J. A.; Frehill, F.; Vos, J. G., *Measurement of Lateral Charge Propagation in $[Os(bpy)_2(PVP)_nCl]Cl$ Thin Films: A Scanning Electrochemical Microscopy Approach*, J. Phys. Chem. B (2004) **108**, 7219-7227.
- [284] Forster, R. J.; Vos, J. G., *Ionic Interactions and Charge Transport Properties of Metallopolymer Films on Electrodes*, Langmuir (1994) **10**, 4330-4338.
- [285] Sharp, M.; Åberg, S., *A comparative study of the impedance properties of glassy-carbon electrodes covered with poly(styrenesulphonate) and Nafion® films containing $Os(bpy)_3^{3+/2+}$ redox sites*, Journal of Electroanalytical Chemistry (1998) **449**, 137-151.
- [286] Ladam, G.; Schaad, P.; Voegel, J. C.; Schaaf, P.; Decher, G.; Cuisinier, F., *In situ determination of the structural properties of initially deposited polyelectrolyte multilayers*, Langmuir (2000) **16**, 1249-1255.
- [287] Pardo-Yissar, V.; Katz, E.; Lioubashevski, O.; Willner, I., *Layered polyelectrolyte films on Au electrodes: Characterization of electron-transfer features at the charged polymer interface and application for selective redox reactions*, Langmuir (2001) **17**, 1110-1118.
- [288] Finkenstadt, D.; Johnson, D. D., *Model of ionization response of weak polyacids in a layered polyelectrolyte self-assembly*, Langmuir (2002) **18**, 1433-1436.
- [289] Farhat, T. R.; Schlenoff, J. B., *Ion transport and equilibria in polyelectrolyte multilayers*, Langmuir (2001) **17**, 1184-1192.
- [290] Silva, T. H.; Garcia-Morales, V.; Moura, C.; Manzanares, J. A.; Silva, F., *Electrochemical impedance spectroscopy of polyelectrolyte multilayer modified gold electrodes: Influence of supporting electrolyte and temperature*, Langmuir (2005) **21**, 7461-7467.
- [291] Barreira, S. V. P.; Garcia-Morales, V.; Pereira, C. M.; Manzanares, J. A.; Silva, F., *Electrochemical impedance spectroscopy of polyelectrolyte multilayer modified electrodes*, Journal of Physical Chemistry B (2004) **108**, 17973-17982.
- [292] Lorenz, C. D.; Ziff, R. M., *Precise determination of the critical percolation threshold for the threedimensional "Swiss cheese" model using a growth algorithm*, Journal of Chemical Physics (2001) **114**, 3659-3661.
- [293] Aoki, A.; Rajagopalan, R.; Heller, A., *Effect of Quaternization on Electron Diffusion Coefficients for Redox Hydrogels Based on Poly(4-vinylpyridine)*, J. Phys. Chem. (1995) **99**, 5102.
- [294] Aoki, A.; Heller, A., *Electron Diffusion Coefficients in Hydrogels Formed of Cross Linked redox Polymers*, J. Phys. Chem. (1993) **97**, 11014-11019.
- [295] Oh, S. M.; Faulkner, L. R., *Luminescent and Redox probes of structure and dynamics in quaternized poly(4-vinylpyridine) films on electrodes*, J. Am. Chem. Soc. (1989) **111**, 5613-5618.
- [296] Notley, S. M.; Eriksson, M.; Wågberg, L., *Visco-elastic and adhesive properties of adsorbed polyelectrolyte multilayers determined in situ with QCM-D and AFM measurements* Journal of Colloid and Interface Science (2005) **292**, 29-37.
- [297] Johansson, E.; Blomberg, E.; Lingström, R.; Wågberg, L., *Adhesive interaction between polyelectrolyte multilayers of polyallylamine hydrochloride and polyacrylic acid studied using atomic force microscopy and surface force apparatus*, Langmuir (2009) **25**, 2887-2894.
- [298] Lo, M. Y.; Lay, C. L.; Lu, X.; Liu, Y., *Finer Structures of Polyelectrolyte Multilayers Reflected by Solution 1H NMR*, J. Phys. Chem. B (2008) **112**, 13218-13224.
- [299] Domínguez, E.; Suárez, G.; Narváez, A., *Electrostatic assemblies for bioelectrocatalytic and bioelectronic applications*, Electroanalysis (2006) **18**, 1871-1878.
- [300] Zacharia, N. S.; DeLongchamp, D. M.; Modestino, M.; Hammond, P. T., *Controlling Diffusion and Exchange in Layer-by-Layer Assemblies*, Macromolecules (2007) **40**, 1598-1603.
- [301] Jomaa, H. W.; Schlenoff, J. B., *Salt-Induced Polyelectrolyte Interdiffusion in Multilayered Films: A Neutron Reflectivity Study*, Macromolecules (2005) **38**, 8473-8480.

- [302] Sato, H.; Anzai, J.-i., *Preparation of Layer-by-Layer Thin Films Composed of DNA and Ferrocene-Bearing Poly(amine)s and Their Redox Properties*, *Biomacromolecules* (2006) **7**, 2072-2076.
- [303] Forster, R. J.; Walsh, D. A.; Mano, N.; Mao, F.; Heller, A., *Modulating the Redox Properties of an Osmium-Containing Metallopolymer through the Supporting Electrolyte and Cross-Linking*, *Langmuir* (2004) **20**, 862-868.
- [304] Savéant, J. M., *Electron hopping between localized sites. Effect of ion pairing on diffusion and migration. General laws and steady state responses.*, *J. Phys. Chem.* (1988) **92**, 4526-4532.
- [305] Hillman, A. R., *Mobile species populations and viscoelastic effects in electroactive polymer films*, *Solid State Ionics* (1997) **94**, 151-160.
- [306] Marcus, Y., *Ionic Radii in aqueous solutions*, *Chem. Rev.* (1988) **88**, 1475-1498.
- [307] Ohtaki, H.; Radnai, T., *Structure and Dynamics of Hydrated Ions*, *Chem. Rev.* (1993) **93**, 1157-1204.
- [308] Zhang, Y.; Cremer, P. S., *Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series*, *Current Opinion in Chemical Biology* (2006) **10**, 658-663.
- [309] Azzaroni, O.; Montoya, S.; Farhan, T.; Brown, A. A.; Huck, W. T. S., *Switching the Properties of Polyelectrolyte Brushes via "Hydrophobic Collapse"*, *Macromolecules* (2005) **38**, 10192-10199.
- [310] Daum, P.; Murray, R. W., *Charge-transfer diffusion rates and activity relationships during oxidation and reduction of plasma-polymerized vinylferrocene films*, *J. Phys. Chem.* (1981) **85**, 389.
- [311] Barbero, C.; Kötza, R.; Kalaji, M.; Nyholm, L.; Peter, L. M., *Ion exchange and memory effects in polyaniline*, *Synthetic Metals* (1993) **55**, 1545-1551.
- [312] Prigogine, I., *Capitulo 5: The Phenomenological Laws- Interference of Irreversible Processes*. In *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, John Wiley & Sons: New York, 1955.
- [313] Bradley, J.-C.; Babu, S.; Mittal, A.; Ndungu, P.; Carroll, B.; Samuel, B., *Pulsed Bipolar Electrodeposition of Palladium onto Graphite Powder*, *Journal of the Electrochemical Society* (2001) **148**, C647-C651.
- [314] Chen, X.; Li, N.; Eckhard, K.; Stoica, L.; Xia, W.; Assmann, J.; Muhler, M.; Schuhmann, W., *Pulsed electrodeposition of Pt nanoclusters on carbon nanotubes modified carbon materials using diffusion restricting viscous electrolytes*, *Electrochemistry Communications* (2007) **9**, 1348-1354
- [315] Finot, M. O.; Braybrook, G. D.; McDermott, M. T., *Characterization of electrochemically deposited gold nanocrystals on glassy carbon electrodes*, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1999) **466**, 234-241.
- [316] Nielsch, K.; Müller, F.; Li, A.-P.; Gösele, U., *Uniform Nickel Deposition into Ordered Alumina Pores by Pulsed Electrodeposition*, *Adv. Mater.* (2000) **12**, 582.
- [317] Penner, R. M., *Mesoscopic Metal Particles and Wires by Electrodeposition*, *J. Phys. Chem. B* (2002) **106**, 3339-3353.
- [318] Zoval, J. V.; Lee, J.; Gorer, S.; Penner, R. M., *Electrochemical Preparation of Platinum Nanocrystallites with Size Selectivity on Basal Plane Oriented Graphite Surfaces*, *J. Phys. Chem. B* (1998) **102**, 1166-1175.
- [319] Wang, T. C.; Rubner, M. F.; Cohen, R. E., *Manipulating nanoparticle size within polyelectrolyte multilayers via electroless nickel deposition*, *Chemistry of Materials* (2003) **15**, 299-304.
- [320] Liu, J.; Cheng, L.; Song, Y.; Liu, B.; Dong, S., *Simple Preparation Method of Multilayer Polymer Films Containing Pd Nanoparticles*, *Langmuir* (2001) **17**, 6747-6750.
- [321] Zan, X.; Su, Z., *Incorporation of Nanoparticles into Polyelectrolyte Multilayers via Counterion Exchange and in situ Reduction*, *Langmuir* (2009) **Published on Web, DOI: 10.1021/la901655m**.
- [322] Polcaro, A. M.; Palmas, S.; Dernini, S., *Role of Catalyst Characteristics in Electrocatalytic Hydrogenation: Reduction of Benzaldehyde and Acetophenone on Carbon Felt/Pd Electrodes*, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1993) **32**, 1315-1322.
- [323] Polcaro, A. M.; Palmas, S.; Dernini, S., *Electrochemical reduction of carbonyl compounds at modified carbon felt electrodes* *Electrochimica Acta* (1993) **38**, 199-203.
- [324] Vago, M.; Tagliacucchi, M.; Williams, F. J.; Calvo, E. J., *Electrodeposition of a palladium nanocatalyst by ion confinement in polyelectrolyte multilayers*, *Chem Commun* (2008), 5746-5748.

- [325] Gabrielli, C.; Grand, P. P.; Lasia, A.; Perrot, H., *Investigation of hydrogen adsorption and absorption in palladium thin films II. Cyclic voltammetry*, Journal of Electroanalytical Chemistry (2004) **151**, A1937.
- [326] Pattabiraman, R., *Electrochemical investigations on carbon supported palladium catalysts* Applied Catalysis A: General (1997) **153**, 9-20.
- [327] Rabinovich, L.; Lev, O.; Tsirlina, G. A., *Electrochemical characterization of Pd modified ceramic | carbon electrodes: Partially flooded versus wetted channel hydrophobic gas electrodes*, Journal of Electroanalytical Chemistry (1999) **466**, 45-59.
- [328] Sun, L.; Jiao, K.; Weber, S. G., *Charge Transport through Osmium-Containing Redox Polymers in Nitrophenyl-Based Solvents: Effect of Solvent Size*, J. Phys. Chem. B (1998) **102**, 1945-1950.
- [329] Wilson, R. W.; Bailey, L.; Cubitt, R.; Gonsalves, M.; Glidle, A.; Hillman, A. R.; Vos, J. G.; Hogan, C.; Webster, J. R. P., *A study of [Os(bipy)₂(PVP)_{3,3}(PS)_{6,7}Cl]⁺ polymer film modified electrodes using neutron reflectivity*, Physical Chemistry Chemical Physics (1999) **1**, 843-853.
- [330] Barbero, C., *Ion exchange at the electrode/electrolyte interface studied by probe beam deflection techniques*, Physical Chemistry Chemical Physics (2005) **7**, 1885-1899.
- [331] Shafir, A.; Andelman, D., *Polyelectrolyte multilayer formation: Electrostatics and short-range interactions*, The European Physical Journal E (2006) **19**, 155-162.
- [332] Wang, Q., *Modelling Layer-by-Layer Assembly of Flexible Polyelectrolytes*, The Journal of Physical Chemistry B (2006) **110**, 5825-5828.
- [333] Flexer, V. *Estudios Experimentales y Modelado de Sistemas Enzimáticos Autoensamblados para Generación Electroquímica de Señal de Biosensor*. Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, 2008.
- [334] Deng, L.; Liu, Y.; Yang, G.; Shang, L.; Wen, D.; Wang, F.; Xu, Z.; Dong, S., *Molecular "Wiring" Glucose Oxidase in Supramolecular Architecture*, Biomacromolecules (2007) **8**, 2063-2071.
- [335] Stanton, B. W.; Harris, J. J.; Miller, M. D.; Bruening, M. L., *Ultrathin, multilayered polyelectrolyte films as nanofiltration membranes*, Langmuir (2003) **19**, 7038-7042.
- [336] Salloum, D. S.; Schlenoff, J. B., *Rectified ion currents through ultrathin polyelectrolyte complex: Toward chemical transistors*, Electrochemical and Solid-State Letters (2004) **7**.
- [337] Cho, J.; Char, K.; Hong, J. D.; Lee, K. B., *Fabrication of highly ordered multilayer films using a spin self-assembly method*, Advanced Materials (2001) **13**, 1076-1078.
- [338] Schlenoff, J. B.; Dubas, S. T.; Farhat, T., *Sprayed polyelectrolyte multilayers*, Langmuir (2000) **16**, 9968-9969.
- [339] Ngankam, A. P.; Van Tassel, P. R., *In situ layer-by-layer film formation kinetics under an applied voltage measured by optical waveguide lightmode spectroscopy*, Langmuir (2005) **21**, 5865-5871.