TESIS DEFENDIDA POR

Andrés Castro Beltrán

Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ

Dr. Felipe Francisco Castillón Barraza Co-Director del Comité

> Dr. Rodolfo Cruz Silva Co-Director del Comité

Dr. Jorge Luis Almaral Sánchez Miembro del Comité

Dr. David Salazar Miranda Miembro del Comité

Dr. Wencel José de la Cruz Hernández Miembro del Comité

Dra. Laura Viana Castrillón

Coordinador del programa de posgrado en Física de materiales

Dr. David Hilario Covarrubias Rosales Director de Estudios de Posgrado

30 de Noviembre de 2009.

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA



PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS EN FÍSICA DE MATERIALES

"MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS DE PLATINO-POLIPIRROL MEDIANTE EL USO DE PROMOTORES DE ADHESIÓN PARA MEJORAR SU DESEMPEÑO EN LA ELECTROCATÁLISIS"

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta: ANDRÉS CASTRO BELTRÁN

Ensenada, Baja California, México, 30 de noviembre del 2009.

RESUMEN de la tesis de **Andrés Castro Beltrán**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en Física de Materiales. Ensenada, Baja California. Noviembre 2009.

MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS DE PLATINO-POLIPIRROL MEDIANTE EL USO DE PROMOTORES DE ADHESIÓN PARA MEJORAR SU DESEMPEÑO EN LA ELECTROCATÁLISIS.

Resumen aprobado por:

Dr. Felipe Francisco Castillón Barraza Co-Director del Comité Dr. Rodolfo Cruz Silva Co-Director del Comité

El objetivo de este trabajo de tesis fue demostrar que la adhesión de los electrodos de platino-polipirrol puede ser mejorada, mediante el uso de un material promotor de la adhesión entre el polipirrol y un sustrato de óxido de indio dopado con estaño (ITO). Se utilizaron, en primer lugar, el N-[3-(trimetoxisilil)propil]anilina (TMSPA) y el metiltrimetoxisilano (MTMS) en la elaboración de la solución de organosilano y pirrol para hacer la modificación y el depósito de polipirrol en un solo paso, mediante cronoamperometría, una técnica de depósito electroquímico. También, se hicieron depósitos usando estas soluciones después de dos y 24 horas, esto para estudiar el efecto de la hidrólisis del silano en el depósito. Después de obtener todas las muestras se estudió la adhesión mediante la técnica de de-laminación con cinta adhesiva para obtener las muestras con mejor adherencia, las cuales fueron la sintetizada después de 24 horas de hidrólisis y 3 ml de MTMS (24M3) y la sintetizada sin tiempo de hidrólisis y 1 mL de TMSPA (0N1). En segundo lugar, se caracterizaron las muestras antes mencionadas para estudiar el efecto del organosilano hacia la película. La morfología se estudió por microscopia electrónica de barrido (SEM). La composición guímica de las películas se obtuvo por medio de espectroscopía de dispersión electrónica (EDS). La cuantificación y composición química en la superficie se determinó por espectroscopía de electrones fotoemitidos (XPS). Mientras que la medición de los espesores de las muestras se hizo mediante perfilometría. La presencia del TMSPA y el MTMS tuvieron en general un efecto inhibidor en el crecimiento de las películas, aunque en todos los casos estudiados en este trabajo se lograron depósitos en el electrodo. Los mejores resultados de adhesión se obtuvieron incrementando la concentración del silano y usando un tiempo de pre-hidrólisis de 24 horas. En algunos casos se lograron adhesiones de 90% y de 100% de la película.

Palabras Clave: Electroquímica, polipirrol, silano, ITO.

ABSTRACT of the thesis presented by **Andrés Castro Beltrán** as a partial requirement to obtain the MASTER OF SCIENCE degree in Physic of materials. Ensenada, Baja California, Mexico, November 2009.

MODIFICATION OF PLATINUM-POLYPYRROLE ELECTRODES USING ADHESION PROMOTERS TO IMPROVE ITS PERFORMANCE IN ELECTROCATALYSIS

The main goal of this thesis was to demonstrate the adherence of the platinum-polypyrrole electrodes can be improved by using a promoter adhesion material between the polypyrrole and a substrate of indium tin oxide (ITO). Were used. first the N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]anilyne (TMSPA) and methyltrimethoxysilane (MTMS) in the preparation of organosilane and pyrrole solution to make the modification and deposition of polypyrrole in one step by chronoamperometry, which is a electrochemical deposition technique. Deposits were also made using these solutions after 2 and 24 hours, in order to study the effect of silane hydrolysis on the shell. Adherence tests were performed for all samples by de-lamination method with adhesive tape, in order to obtain the samples with better adherence, which were synthesized after 24 h of hydrolysis and 3 mL of MTMS (24M3) and the synthesized without hydrolysis time and 1 mL of TMSPA (0N1). Second samples were characterized above to study the effect of organosilane over the polymeric film. The morphology was studied by scanning electron microscopy (SEM). The chemical composition of the films was obtained through electronic dispersion spectroscopy (EDS). Quantification and chemical composition on the surface was determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The thickness of the samples was done by profilometry. The presence of MTMS and TMSPA, generally had an inhibitory effect on growth of the films, although in all cases studied in this work were achieved in the electrode reservoirs. The best results were obtained by increasing the concentration of silane and using a pre-hydrolysis time of 24 hours. In some cases, adhesions were achieved 90% and 100% of the film.

Keywords: Electrochemical, polypyrrole, silane, ITO.

Dedicatorias

A mis padres

Evangelina Beltrán Sánchez y Juan Castro Villa, por apoyarme siempre en mis decisiones y por sus múltiples consejos que me han ayudado a ser una mejor persona.

A mis hermanos

Juan Manuel, Jesús Alfredo y Luis Alberto, por su apoyo y amor que es necesario para hacer propósitos grandes y porque siempre han estado conmigo en las buenas y en las malas.

A mi novia

Fabiola por haberme alentado siempre a seguir adelante y por haberme dado todo tu amor y compresión cuando más lo necesite.

A mis amigos y compañeros

Por siempre estar apoyándome y ayudándome para poder sacar adelante este trabajo.

Agradecimientos

A mis directores de tesis

Dr. Felipe Francisco Castillón Barraza y al Dr. Rodolfo Cruz Silva por su apoyo, dirección y sobre todo por su paciencia, porque al no ser mi área de estudio me ayudaron muchísimo para la realización de este trabajo.

Al comité de tesis

Dr. Wencel de la Cruz, Dr. Jorge Luis Almaral y el Dr. David Salazar por el tiempo que dedicaron en los avances de tesis y en la revisión de este trabajo, así como todos sus consejos que me ayudaron para la culminación de este trabajo.

Al personal técnico del CNyN-UNAM

M.C. Eric Flores por su apoyo técnico en el laboratorio de catálisis.

A los Técnicos Juan Antonio Peralta, Jorge Palomares y Margot Sainz responsables del centro de cómputo.

Ing. Israel Gradilla por su apoyo técnico en las mediciones del microscopio electrónico de barrido.

Al personal académico y administrativo del CICESE y CNyN-UNAM quienes siempre me han atendido de una forma muy amable.

A mis profesores de la maestría los Drs. Francisco Mireles, Nina Bogdanchikova, Leonel Cota, Wencel de la Cruz, Leonardo Morales, Andrey Simakov, María de la Paz, Vitalii Petranovskii, Amelia Olivas y Mufei Xiao por sus invaluables enseñanzas y aportaciones durantes mi estancia en este centro.

Al CONACYT por su apoyo económico en estos 2 años por medio de una beca de maestría.

Al CONACYT y a DGAPA-UNAM a través de los proyectos 50547-Q e IN 110208-3, respectivamente.

A mis amigos y compañeros de Ensenada que han sido como una familia a los cual no tengo como agradecerles tantas experiencias.

A la Universidad Autónoma de Sinaloa por brindarme todo su apoyo durante mi maestría.

CONTENIDO

Página

Resumen español	i
Resumen inglés	ii
Dedicatorias	iii
Agradecimientos	iv
Contenido	v
Lista de Figuras	vii
Lista de Tablas	xi
Capítulo I. Introducción	1
I.1 Orígenes de los polímeros conductores	3
I.1.1 Polipirrol	4
I.2 Rugosidad	6
I.3 Óxido de indio dopado con estaño (ITO)	6
I.4 Agente promotor de la adherencia	7
I.5 Antecedentes	10
I.6 Hipótesis	13
I.7 Objetivos	14
I.7.1 Objetivos generales	14
I.7.2 Objetivos particulares	14
Capítulo II. Materiales y Métodos	15
II.1 Aspectos Teóricos de electroquímica	15
II.1.1 El proceso redox	15
II.1.2 La doble capa electroquímica	17
II.1.3 Transferencia de masa	19
II.1.4 Electroguímica analítica	20
II.1.5 Cronoamperometría	22
II.2 Materiales	24
II.3 Equipo utilizado	24
II.3.1 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	24
II.3.2 Espectroscopia de electrones fotoemitidos (XPS)	25
II.3.3 Perfilómetro	27
II.3.4 Potenciostato	27
II.3.5 Prueba de adherencia.	28
II.4 Experimentación	29
II 4 1 Flaboración de la solución de organosilano	29
II 4 2 Flaboración de la solución del pirrol	29
II 4 3 Prenaración de muestras	20
II 4 4 Floctrodonosición del nlatino	21
	51

CONTENIDO (continuación)

	Página
II.4.5 Actividad electrocatalítica	32
Capítulo III. Resultados y discusión	33
III.1 Curvas de depósito	33
III.1.1 Depósito de pirrol	33
III.1.2 Depósito de pirrol con organosilano	34
III1.2.1 Cargas de las muestras preparadas	38
III.2 Perfilometría	39
III.3 Microscopia electronica de barrido (SEM)	42
III.3.1 Morfología	42
III.3.2 Composición química elemental por EDS	44
III.4 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos (XPS)	47
III.4.1 Composición química elemental por XPS	47
III.4.2 Cuantificación por XPS	48
III.5 Prueba de adherencia	49
III.6 Depósito de platino	50
III.7 SEM de los depósitos de platino	51
III.7.1 Morfologia	51
III.7.2 Composición química elemental por EDS de las muestras	
con platino depositado	53
III.8 XPS de los depósitos de platino	55
III.8.1 Composición química elemental por XPS de las muestras	
con platino depositado	55
III.8.2 Deconvolución del pico principal del platino	56
III.8.2 Cuantificación por XPS	57
IV. Conclusiones	59
V. Literatura citada	61
Apéndice A	65
Apéndice B	72

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Molécula de pirrol que al polimerizarse, forma polipirrol	5
2	Esquema del agente de acoplamiento de silano en una forma general	8
3	Molécula del N-[3-(trimetoxisilil)propil]anilina. El grupo funcional R es molécula de la anilina y el grupo funcional X es del oximetil	9
4	Estructura molecular del metiltrimetoxisilano. El grupo funcional R es un metil y el grupo funcional X es del oximetil	10
5	Esquema de la modificación de la superficie del sustrato y el depósito de la película de polipirrol vía electroquímica	10
6	Esquema de la modificación de la superficie del sustrato y el depósito de la película de polipirrol vía química	11
7	Esquema de la electrodeposición del polipirrol sobre sustratos de ITO modificado	12
8	Representación esquemática de la obtención de PPy/Pt a) bicapa y b) multicapa	13
9	La doble capa eléctrica en una solución acuosa	18
10	Transporte de masa al electrodo	20
11	Evolución de potencial en una cronoamperometría	22
12	Respuesta de la intensidad de corriente en una cronoamperometría	23

LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
13	Microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-5300 del Centro de Nanociencias y Nanotecnologia	25
14	XPS ubicado en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología	26
15	Perfilómetro Veeco modelo Dektak 3 del CICESE	27
16	Esquema de la celda electroquímica conectada a los aparatos empleados para llevar a cabo la electropolimerización	28
17	Esquema de la preparación de la solución del organosilano.	29
18	Esquema de la preparación del electrolito	30
19	Diagrama de preparación de muestras	31
20	Esquema de la preparación de la solución para el depósito del platino	32
21	Curva cronoamperométrica de la muestra de control: densidad de corriente vs tiempo de depósito	34
22	Curvas cronoamperométricas de las muestras 0M1, 2M1, 24M1 y la de control, obtenidas en el depósito del polipirrol.	35
23	Curvas cronoamperométricas de las muestras 0M2, 2M2, 24M2 y la de control, obtenidas en el depósito del polipirrol.	35
24	Curvas cronoamperométricas de las muestras 0M3, 2M3, 24M3 y la de control, obtenidas en el depósito del polipirrol.	36

LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
25	Curvas cronoamperométricas de las muestras 0N1, 24M3 y la de control, obtenidas en el depósito del polipirrol	37
26	Perfiles de altura de las muestras: a) control, b) 24M3 y c) 0N1	40
27	Relación de grosor-carga de las muestras analizadas en el perfilómetro	42
28	Micrografías de las muestras: de control (a-b), la 24M3 (c- d) y la 0N1 (e-f); las escalas que se manejaron fueron de 20 µm al lado izquierdo y 2 µm al lado derecho	44
29	Espectro EDS de la muestra de control. Los picos están etiquetados con el elemento y la energía en KeV	45
30	Espectros EDS de la muestra a) 24M3 y la b) 0N1. Los picos están etiquetados con el elemento y la energía en KeV	46
24	Fanastras XDS do los musetros: a) control, h) 24M2 y a)	46
51	ON1	48
32	Imágenes de las 3 muestras analizadas: a) de control, b) 24M3 y c) 0N1. La cinta adhesiva está marcada de color verde por toda la orilla para poder visualizarla	50
33	Curvas de depósito del platino de las siguientes muestras: de control, 24M3P y la 0N1P	51
34	Micrografías de las muestras: de control (a-b), la 24M3P (c- d) y la 0N1P (e-f); las escalas que se manejaron fueron de 2 µm al lado izquierdo y 20 µm al lado derecho	52

LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
35	Espectro EDS de la muestra de control con platino. Los picos están etiquetados con el elemento y la energía en KeV	53
36	Espectros EDS de la muestra a) 24M3P y la b) 0N1P. Los picos están etiquetados con el elemento y la energía en KeV	54
37	Espectros XPS de las muestras: a) control, b) 24M3P y c) 0N1P	55
38	Deconvolución del pico del platino 4f _{7/2} de la muestra 0N1P.	56
39	Interacción del haz de electrones incidentes sobre una muestra sólida	66
40	Proceso generado por la fotoexcitación y emisión del electrón en XPS	69
41	Curvas de electro-oxidación en metanol de las siguientes muestras: de control, 24M3 y la 0N1	72
42	Curvas de electro-oxidación en metanol de las siguientes muestras: de controlp, 24M3P y la 0N1P	72
43	Curvas de electro-oxidación en ácido fórmico de las siguientes muestras: de control, 24M3 y la 0N1	73
44	Curvas de electro-oxidación en ácido fórmico de las siguientes muestras: de controlp, 24M3P y la 0N1P	73
45	Deconvolución del pico del platino 4f _{7/2} de la muestra de controlp	74
46	Deconvolución del pico del platino 4f _{7/2} de la muestra 24M3P	74

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I	Coulometría de las muestras preparadas, variando el tiempo de hidrólisis y la cantidad de organosilano preparado.	38
II	Cargas y grosor de las muestras preparadas	41
111	Cuantificación de las muestras: 0M3, 24M3, 0N1 y la de control	49
IV	Contribución, posición y cantidad de todas las muestras deconvolucionadas	57
V	Cuantificación de las muestras: 24M3P, 0N1P y la de control	58

Introducción

Electrocatálisis es una extensión de la palabra catálisis. La catálisis se ha aplicado en química para designar el aumento de la velocidad de las reacciones químicas que conducen a la formación de productos selectivos sobre las sustancias catalíticas que no sufren cambios. La palabra catálisis, que se deriva del griego: kata (abajo) y lyein (aflojar, ayudar o facilitar), fue usada por primera vez por Berzelius en 1835. El uso de este concepto se extendió a los sistemas que comportan una interfase sólido/líquido. En esta interfase se llevan a cabo las reacciones electroquímicas. De ahí que la catálisis en sistemas electroquímicos se llame electrocatálisis. Así, este fenómeno puede definirse como el estudio o la determinación de la cinética de una reacción en función de parámetros macroscópicos como el potencial aplicado al electrodo, la concentración, y la temperatura. La electrocatálisis constituye una fuente de información de las reacciones heterogéneas multielectrónicas que implican especies reactivas y transfieren electrones productos que sus en la interfase electrodo (catalizador)/solución electrolítica (E/E). Otro sistema heterogéneo de importancia tecnológica es aquel que forma una interfase sólido/gas. Cualquiera que sea el sistema heterogéneo, podemos definir nuevamente, y en forma general, que la electrocatálisis trata con reacciones entre las especies que se adsorben sobre la superficie de un catalizador. Los experimentos a nivel microscópico en interfaces: sólido/gas o sólido/líquido permiten observar que la superficie electrocatalítica provee un camino energéticamente favorable para la reacción, además, estos tipos de experimentos han recibido un impulso importante en la última década. La reacción con los sitios de superficie, puede dar lugar a la formación de complejo(s) de superficie (Vante *et al.*, 2000). La oxidación del agua, la reducción del dióxido de carbono, la reducción del oxígeno molecular, la oxidación de alcoholes (e.g., metanol), etc., son algunos procesos relevantes de interés tecnológico para el desarrollo de sistemas de energías sustentables como generadores electroquímicos (celdas de combustible).

Muchos de los fenómenos fisicoquímicos ocurren en la interfase, sin embargo, experimentalmente no se pueden aislar para medirlos, puesto que se tiene que tratar con las propiedades de colección o de conjunto de las interfaces que constituyen la celda electroquímica. Este sistema se forma, generalmente, por dos electrodos separados, por lo menos, por una fase electrolítica, aquí existe una diferencia de potencial medible entre los dos electrodos, ya sea que en la celda esté o no pasando una corriente, esta diferencia es realmente la manifestación de las diferencias ensambladas con el potencial eléctrico entre todas las fases que la corriente atraviesa, este fenómeno ocurre esencialmente en la interfase misma. Los elementos principales de una celda electroquímica son los electrodos y el electrólito. En la celda electroquímica generalmente, los electrodos son metales y el electrólito es una solución acuosa de especies iónicas (Vante, 2003).

El desarrollo de nuevos materiales para el uso en celdas de combustible, se ha convertido en un campo de estudio clave para el desafío actual de la producción de energía de una manera más eficiente y a menor precio. Dentro de dichos desarrollos, la evolución de los polímeros electroactivos ha jugado un papel fundamental en la construcción de celdas de combustible cada vez menos costosas y más livianas. Los polímeros electroactivos muestran una gran versatilidad en su aplicación tecnológica: pueden ser utilizados como electrodos en baterías, en microelectrónica, como materiales electrocrómicos para dispositivos, sensores y como soportes de catalizadores en celdas de combustible, entre otras. Además, son buenos conductores iónicos y electrónicos, con bajos costos de elaboración y bajo peso (comparados con los materiales metálicos como electrodos). Los polímeros electroactivos presentan algunas de las características más buscadas para la aplicación en celdas de combustible: permanecen inertes al medio circulante, resisten las condiciones corrosivas del interior de las celdas, son porosos y permiten permeabilidad a iones (por ejemplo, protones), aumentando notoriamente el área de reacción, pueden ser muy delgados (comparados con metales), lo que facilita el montaje en serie de varias celdas en tamaños reducido, y pueden ser utilizados con diferentes tipos de combustibles (Restrepo *et al.*, 2005).

Los polímeros orgánicos conductores siguen siendo un campo prometedor de investigación debido a sus interesantes propiedades ópticas y eléctricas. Entre ellos, se encuentra el polipirrol y la polianilina que son particularmente atractivos, debido a su alta conductividad, estabilidad química y la simplicidad de síntesis electroquímica. La asociación de estas características hace ventajosa la utilización de estos polímeros en la fabricación de capas para la protección de la corrosión, los dispositivos electrónicos orgánicos, etc. Sin embargo, el rendimiento de los dispositivos de este tipo es a menudo limitada por la pobre adherencia de los polímeros conductores a la superficie del dispositivo. Para superar esos problemas, se utiliza el organosilano, se sabe que actuará como promotor de la adherencia entre una superficie oxidada y una matriz polimérica (Luzinov *et al.*, 2000). En el campo de polímeros funcionalizados con grupos alcanotiol para aumentar la adherencia de los polímeros con el sustrato (Mekhalif *et al.*, 1998).

I.1 Orígenes de los polímeros conductores.

El primer polímero conductor, el poli(sulfuro de azilo) $(SN)_x$, fue estudiado por MacDiarmid, (1949). Sin embargo, el material mostraba inestabilidad química y la síntesis de este polímero era muy complicada, MacDiarmid *et al.*, (1975) optimizaron la ruta de síntesis de este polímero, que a pesar de ser el primer polímero con propiedades conductoras, era un material inorgánico que no tuvo aplicaciones. Posteriormente MacDiarmid, Heeger y otros investigadores

perfeccionaron la síntesis del poliacetileno y encontraron que al tratar una película de este polímero con yodo gaseoso, la conductividad eléctrica se incrementaba por un factor de 10⁷ (Chiang *et al.*, 1977). Este sorprendente hallazgo generó rápidamente un gran interés en la comunidad científica, originando así, el descubrimiento de nuevos polímeros conductores, como el poli(*p*-fenileno) (PPP), el poli(pirrol) (PPy), el poli(sulfuro de fenileno) (PPS), la poli(anilina) (PANI) y otros (Carvajal Tinoco, 2000). La labor de investigación de MacDiarmid, Shirakawa y Heeger en el área de polímeros conductores fue reconocida en el año 2000 con el premio Nobel de química. En la actualidad, los polímeros conductores son empleados en un gran número de aplicaciones, tales como: inhibidores de corrosión, recubrimientos antiestáticos, blindaje electromagnético, transistores, sensores y diodos emisores de luz. Entre los polímeros conductores con mayor número de aplicaciones, se encuentra el PANI y el PPy, ampliamente estudiados por su estabilidad química, facilidad de síntesis, conductividad eléctrica relativamente alta y bajo costo.

I.1.1 Polipirrol.

La formación de películas de polímeros conductores por métodos electroquímicos ha atraído considerablemente la atención debido a la amplia gama de posibles aplicaciones en la electrocatálisis (Garfias García *et al.*, 2008). El PPy es uno de los más importantes polímeros conductores debido a su alta conductividad, estabilidad química en el aire y en medios acuosos, además de una simplicidad de síntesis electroquímica (Wang y Northwood, 2008). Aunque el polipirrol ha sido conocido por más de 50 años, el interés por este material ha aumentado considerablemente por las propiedades descritas anteriormente (Carquigny *et al.*, 2009). La polimerización es una reacción química por medio de la cual se puede sintetizar polímeros a partir de sus monómeros, que son pequeñas moléculas con unidades estructurales repetitivas que al unirse forman una molécula larga en forma de cadena, denominada polímero (Figura 1). Hay

diferentes rutas para sintetizar la molécula del pirrol, pero a continuación se describen 2 de las más estudiadas: a) la polimerización vía electroquímica o electropolimerización, se inicia por la oxidación del pirrol en un sustrato conductor, aplicándole una corriente externa o algún potencial. b) Polimerización guímica del monómero, en una solución monomérica se añade un producto químico oxidante y se forma un precipitado negro de polipirrol. De los dos procesos anteriores, la electropolimerización es la que permite tener recubrimientos bien adheridos en superficies metálicas, lo cual es esencial cuando se utilizan como soporte de electrocatalizadores o en celdas de combustible (Martins et al., 2006). La ventaja de depositar electroquímicamente el polipirrol, es que las películas se pueden preparar en un sólo paso y con un control adecuado del grosor. Muchos trabajos relacionados con la preparación de películas delgadas de polipirrol depositadas electroquímicamente, han reportado la influencia de las condiciones de preparación sobre las propiedades de las películas, que incluyen la corriente, el potencial y el tiempo de depósito, así como la composición de las soluciones utilizadas (Li et al., 2005).



Figura 1. Molécula de pirrol que al polimerizarse, forma polipirrol.

I.2 Rugosidad.

Desde el punto de vista de la ciencia e ingeniería de materiales, la topografía se ocupa de la descripción del conjunto de particularidades geométricas naturales o artificiales que caracterizan a una superficie. Uno de los conceptos que se usan en topografía para describir la irregularidad de las superficies es el de rugosidad, donde se define como el conjunto de irregularidades de una superficie

real, definidas convencionalmente en una sección. Tanto en aplicaciones industriales como en vida cotidiana, el grado de rugosidad de las superficies es importante, en ocasiones es deseable tener una rugosidad "alta" y en otras ocasiones esta condición es indeseable. En algunos casos se busca que la superficie del producto presente un mínimo de rugosidad, ya que esto le da brillo, mejor apariencia y disminuye la fricción de la superficie al estar en contacto con otra, reduciendo el fenómeno de desgaste y la corrosión o erosión de dichos materiales. En otras ocasiones se busca maximizar el área superficial, para conseguirlo se incrementa la rugosidad, como en el caso de los catalizadores, cuya eficiencia es mejor entre mayor sea la superficie de contacto con los reactivos (Hinojosa Rivera y Reyes Melo, 2001).

I.3 Óxido de indio dopado con estaño (ITO)

El óxido de indio dopado con estaño (ITO) es una solución sólida de óxido de indio (III) (In₂O₃) y óxido de estaño (IV) (SnO₂) comúnmente depositada sobre sustratos de vidrio. En el ITO normalmente el 90% es de In₂O₃ y el 10% de SnO₂ en peso, con una resistencia de hoja de 143.4 Ω y una resistividad de 4.7 x 10⁻³ Ω /cm², la transmitancia de luz de estos sustratos es de 94.8% a 822 nm. Es transparente e incoloro en capas muy delgadas, y amarillento a gris en partículas. En la región infrarroja del espectro este material es completamente opaco (Valencia *et al.*, 2006).

El ITO tiene una gran aplicación en el campo de la industria y tecnología optoelectrónica incluyendo ventanas inteligentes, celdas solares, cristales líquidos, sensores y pantallas, entre otros. Estas películas pueden ser preparadas a través de varias técnicas como pulverización catódica (Guillén y Herrero, 2006), depósito por evaporación química (CVD), reacciones térmicas, pirolisis por atomización, ablación láser y más recientemente por el proceso de sol-gel. Este último método permite hacer los depósitos sobre sustratos grandes, en gran escala y

especialmente a bajo costo. Las bases físicas del ITO son similares a los óxidos semiconductores tipo-*n* con una brecha de energía entre 3 y 4 eV (Sutapa Roy, 2001). El hecho de que consigue una alta calificación en estas características de rendimiento también ha significado que se ha convertido en el punto de referencia para otras aplicaciones emergentes como la energía fotovoltaica, donde se necesitan conductores transparentes (Higuchi *et al.*, 1994).

I.4 Agente promotor de la adherencia.

El silano o hidruro de silicio (IV), es un compuesto químico cuya fórmula es SiH₄. Es el análogo del metano, pero derivado del silicio. Se supone que a temperatura ambiente es un gas pirofosfórico que entra en combustión espontáneamente en la presencia de aire sin necesidad de una fuente de ignición (Emeléus y Sterwart, 1935). Por encima de los 420 °C el silano se descompone en silicio e hidrógeno y por lo tanto puede ser empleado en el depósito químico de vapor de silicio (Koda, 1992). Los silanos tienden a ser menos estables que sus análogos de carbono puesto que el enlace Si—Si es de menor energía que el enlace C—C. El oxígeno los descompone porque el enlace Si—O es muy estable. Los silanos también pueden tener los mismos grupos funcionales que los alcanos, por ejemplo, con el grupo OH formará un silanol (Timms, 1999).

El silicio (Si) es el centro de la molécula de silano que contiene un grupo funcional orgánico (R), por ejemplo: vinilo, amino, cloro, epoxi, mercaptano, etc., también cuenta con un segundo grupo funcional (X), por ejemplo: metoxi, etoxi, etc. El grupo funcional R se atribuyen a una resina orgánica, mientras que el grupo funcional X se une a un material inorgánico o un sustrato con superficie oxidada para lograr un "acoplamiento" (Figura 2).



Figura 2. Esquema del agente de acoplamiento de silano en una forma general.

Los agentes de acoplamiento de silano son principalmente utilizados como mediadores, para la unión de materiales orgánicos con materiales inorgánicos, pudiendo mejorar la resistencia eléctrica y mecánica de materiales en condiciones húmedas o secas, utilizándose principalmente en los plásticos reforzados y cables eléctricos compuestos de polietileno entrecruzado. Otros usos incluyen las resinas, cemento, tintas de imprenta y como promotores de la adhesión. El grupo inorgánico X de la molécula de silano se hidroliza para producir grupos silanol, que forma un hidróxido de metal o enlaces siloxano con el material inorgánico. El grupo orgánico R de la molécula de silano reacciona con la materia orgánica para producir un enlace covalente. Como resultado, la materia orgánica y los materiales inorgánicos son estrechamente unidos después de darle tratamiento térmico durante un lapso de tiempo (Mittal, 2009).

En la figura 3 se observa la molécula del N-[3-(trimetoxisilil)propil]anilina, que es uno de los agentes de acoplamiento que se utilizó en este trabajo. Esta molécula presenta las siguientes características: peso molecular de 255.39, densidad de 1.07 g/mL, índice de refracción de 1.506, su formula química $C_6H_5NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ y es líquida bajo condiciones estándar de temperatura y presión (Sigma-Aldrich, 2009).



Figura 3. Molécula del N-[3-(trimetoxisilil)propil]anilina. El grupo funcional R es molécula de la anilina y el grupo funcional X es del oximetil.

En la figura 4 se observa la molécula del metiltrimetoxisilano, que es otro de los agentes de acoplamiento que se utilizó en este trabajo. Esta molécula tiene las siguientes características: peso molecular de 104.22, densidad de 0.756 g/mL, índice de refracción de 1.366, su formula química es CH₃OSi(CH₃)₃ y es líquida bajo condiciones estándar de temperatura y presión (Sigma-Aldrich, 2009).



Figura 4. Estructura molecular del metiltrimetoxisilano. El grupo funcional R es un metil y el grupo funcional X es del oximetil.

I.5 Antecedentes

La realización de películas de polímeros conductores ha atraído una gran atención debido a sus interesantes propiedades ópticas y electrónicas. En general, la película de polipirrol se prepara por polimerización electroquímica mediante la utilización de electrodos conductores. En la mayoría de los casos, la adhesión entre el polímero y el sustrato conductor (electrodo) es pobre debido a la debilidad de las interacciones físicas y químicas entre ellos. Para superar estos problemas de adherencia, han sido utilizados distintos tipos de organosilanos (Chun Guey *et al.*, 2001).

En 1982 Richard *et al.* usaron el N-(3-(trimetoxisilil)propil)pirrol con éxito uniendo el polipirrol con un electrodo de platino, logrando una muy buena adherencia entre ellos. Para lograr la buena adherencia, primero se modificó la superficie del electrodo con un pretratamiento (figura 5), el cual se llevó a cabo en un recipiente al que se le agregó 95% de EtOH (pH~5) con HOAc más 0.02 M de N-(3-(trimetoxisilil)propil)pirrol. El recipiente fue mantenido a una temperatura de 25 °C durante un periodo de 25 a 72 horas. El electrodo a modificar fue sumergido, llevando a cabo la electropolimerización del polipirrol mediante voltametría cíclica, la cual es una técnica electroquímica.



Figura 5. Esquema de la modificación de la superficie del sustrato y el depósito de la película de polipirrol vía electroquímica.

Chun Guey y Ching Yuh, en 1997, encontraron otra forma de modificar la superficie de un electrodo aislante utilizando el óxido de silicio como sustrato y el $C_4H_4NC_3H_6Si(OMe)_3$ como agente promotor de la adherencia, realizando la

polimerización del pirrol por vía química (figura 6). El pretratamiento que se le dio a la superficie del óxido de silicio fue con una solución de 70% de H_2SO_4 concentrado y 30% de H_2O_2 a 90 ⁰C durante 30 minutos, esto con el fin de limpiar la superficie del electrodo y producir grupos hidroxilos; los electrodos fueron lavados con abundante agua y secados en una atmósfera de nitrógeno. Posteriormente los electrodos fueron sumergidos en un recipiente con 9 mM de $C_4H_4NC_3H_6Si(OMe)_3$ en MeOH durante 24 horas, después se sacan, se lavan con metanol y son secados a temperatura ambiente. Por último se llevó a cabo la polimerización química, obteniendo la película en el sustrato de oxido de silicio.



Figura 6. Esquema de la modificación de la superficie del sustrato y el depósito de la película de polipirrol vía química.

Markovich y Mandler, en el 2001, modificaron la superficie de ITO utilizando el octadeciltrimetoxisilano (OTMS) como agente de adherencia. El pretratamiento se realizó limpiando primero las placas de ITO por ultrasonido, primero con acetona (10 min.), después con diclorometano (10 min.) y por último con agua (2 min. varias veces), posteriormente se sumergieron en un frasco con una mezcla de agua más agua oxigenada y amoniaco (5:1:1), se dejaron agitando durante 1 hora a 70 °C. Se lavaron cuidadosamente con mucha agua y secadas en un horno a 100 °C durante 4 horas. Las placas de ITO fueron tratadas en una solución de 4% de OTMS en tolueno durante 7 días, después se lavaron cuidadosamente varias veces y se almacenaron hasta su uso.

En el 2003 Cossement *et al.* usan el mismo método de modificación que utilizaron Markovich y Mandler en el 2001, pero el agente promotor que se utilizó fue el 6-(10-pirrol)-n-hexiltriclorosilano (PyHTCS), dándoles buenos resultados en

la adherencia del polímero conductor. posteriormente se hizo la del polipirrol superficie modificada, electropolimerización la mediante а cronoamperometría, la cual es una técnica de depósito electroquímico (figura 7).



Figura 7. Esquema de la electrodeposición del polipirrol sobre sustratos de ITO modificado.

Bouzek *et al.*, en el 2000, hicieron depósitos de polipirrol en sustratos de carbón vítreo (GC), utilizando la siguiente relación: 0.1 M de pirrol más 0.1 M de solución acuosa de cloruro de sodio (NaCl). Posteriormente se realizó el depósito de partículas de platino por reducción potenciostática a partir de 1 mM de ácido hexacloroplatinico (H₂PtCl₆) más 0.5 M de solución de ácido sulfúrico (H₂SO₄). Los resultados muestran como los depósitos de Pt/PPy fueron preparados por la electropolimerización del pirrol (Py) de soluciones coloidales de partículas del Pt en el orden de la nanoescala, de acuerdo con el procedimiento descrito por Bose y Rajeshwar (1992).

Sin embargo, en el 2009 Tiffany *et al.*, también hicieron depósitos de platino sobre la superficie de polipirrol, pero en sustratos de acero inoxidable. Se hicieron 2 depósitos diferentes en bicapas y multicapas por galvanostática y potenciostática. Se obtuvo una película de PPy en modo galvanostático, aplicando 0,001 amperios durante un tiempo de 2400 s, en una disolución de 0.1 M de Pirrol mas 0.1 M de H₂SO₄. En la misma disolución se obtuvieron depósitos de películas de PPy en modo potenciostático, aplicando un potencial de 0.5 V durante un tiempo de 300 s. Para obtener películas de PPy/Pt en bicapa, sobre las películas de PPy obtenidas galvanostáticamente, se electrodepositó catódicamente platino a partir de una solución de (NH₄)₂PtCl₆ 1 mM más una solución 0.5 M de H₂SO₄ (figura 8a). Para obtener multicapas en ambos modos (galvanostático y potenciostático) la disolución del electrólito fue 0.1 M pirrol más una solución 1 mM de [(NH₄)₂PtCl₆] + H₂SO₄ 0.5 M. Las corrientes aplicadas en modo galvanostático fueron: primero de 1 mA durante 200 s, para depositar el PPy y luego de -5 mA por un tiempo de 200 s, para depositar el Pt. Estos ciclos se repitieron durante 15 a 20 min, para obtener multicapas en las películas de PPy/Pt (figura 8b). Utilizando el modo potenciostático, se aplicó, alternadamente, un potencial anódico de 0.5 V para oxidar el monómero de pirrol y formar la película y uno de -0.5 V para reducir el platino. Cada potencial se aplicó durante un tiempo de 30 s. Así se consiguieron las películas en multicapas de PPy/Pt.



(a) (b) Figura 8. Representación esquemática de la obtención de PPy/Pt a) bicapa y b) multicapa.

I.6 Hipótesis.

La adhesión de los electrodos de platino-polipirrol sobre un sustrato de óxido de indio dopado con estaño (ITO) es mejorada mediante el uso de un material promotor de la adhesión tal como el organosilano.

I.7 Objetivos.

I.7.1 Objetivos general.

Estudiar el efecto de los promotores de adhesión en la modificación de electrodo de platino-polipirrol depositados sobre sustratos de óxido de indio dopado con estaño. Para llevar a cabo esta meta, se plantean los siguientes objetivos específicos:

I.7.2 Objetivos específicos.

- 1. Revisar bibliografía referente a modificación de electrodos de Pt-PPy mediante un agente promotor de la adherencia (silanos).
- Modificar el electrodo de ITO mediante el uso del metiltrimetoxisilano y el N-[3-(trimetoxisilil)propil]anilina.
- 3. Depositar electroquímicamente películas de polipirrol sobre electrodos de ITO.
- 4. Determinar las condiciones experimentales que permitan obtener una buena adherencia entre la película de polipirrol y el electrodo de ITO.
- Caracterizar las películas de polipirrol con buena adherencia, para determinar la influencia que ejerce el silano hacia la película.
- 6. Depositar electroquímicamente nanopartículas de platino sobre las películas de polipirrol con buena adherencia.

Métodos y Materiales

En este capítulo hablaremos de los aspectos teóricos de electroquímica que nos pueda ayudar a entender todo lo que ocurre en las reacciones electroquímicas.

II.1 Aspectos teóricos de electroquímica.

La electroquímica es el estudio de la respuesta química que sufre un sistema debido a una perturbación eléctrica, y se utiliza para estudiar la pérdida de electrones (oxidación) o ganancia de electrones (reducción) que un material llega a sufrir durante este proceso. Estas reacciones son conocidas como redox y proporcionan información acerca de la concentración, los mecanismos de reacción, la cinética química y otros comportamientos importantes de las especies en solución.

II.1.1 Proceso redox.

La importancia de una reacción redox, está en el hecho de que se puede hacer que la transferencia de electrones del agente reductor al agente oxidante, tenga lugar en un par de electrodos sumergidos en un medio electrolítico y conectados a un circuito controlador externo. Los procesos de oxidación y reducción en películas de polímeros conductores son reacciones en el estado sólido que pueden ser controladas electroquímicamente (Genies *et al.*, 1984). Estos procesos son los responsables de sus propiedades de gran interés tecnológico: cambios en la conductividad, capacidad de almacenamiento de carga, propiedades electrocrómicas, etc. Cuando un polímero conductor electroactivo es introducido en una disolución electrolítica, el polímero es sometido a un potencial eléctrico adecuado donde se oxida o se reduce, hasta alcanzar un estado de equilibrio después de transcurrir un cierto tiempo. Este estado está caracterizado por un determinado grado de oxidación, que viene dado por la cantidad de carga eléctrica que la película ha sido capaz de almacenar.

En el proceso de oxidación, se produce una transferencia de electrones desde el polímero hasta el electrodo (Heinze *et al.*, 1987). De este modo, el polímero adquiere cargas positivas distribuidas a lo largo de las cadenas que lo forman. Para mantener la electro neutralidad debe producirse la entrada de contra iones desde la disolución hasta los centros positivos a través de la película, en un proceso conocido como dopado electroquímico. El fenómeno es reversible: durante la reducción se transfirieron electrones desde el electrodo hacia las cadenas del polímero, reduciendo las cargas positivas presentes en las cadenas poliméricas, y los aniones que formaban parte de la matriz polimérica son expulsados hacia la disolución (Garnier *et al.*, 1983).

La velocidad de las reacciones electroquímicas puede expresarse en términos de la ley de Faraday: la cantidad de material oxidada electroquímicamente es equivalente a la corriente eléctrica que pasa a través del electrodo.

$$n = \frac{Q}{zF} \tag{1}$$

En donde *z* es la cantidad de electrones intercambiados, *F* es la constante de Faraday (estimada como 9686.332 coulomb mol⁻¹), *n* son los moles de la especie activa y Q la carga transferida. La carga Q se define como la integral de la corriente con respecto al tiempo:

$$Q = \int_0^t i dt \tag{2}$$

Donde *i* es la corriente eléctrica que pasa a través del electrodo, que dividida por el área nos da la densidad de corriente (I = i/A).

II.1.2. La doble capa electroquímica.

Durante mucho tiempo, ha sido reconocida la existencia de acumulaciones de carga en ambos lados de la interfase electrodo/solución, describiéndose como una doble capa eléctrica. Se ha demostrado, en investigaciones más recientes, que la doble capa eléctrica tiene una estructura más compleja de lo que al principio se creía, pero el término continúa en uso, aun cuando no describe fielmente la verdadera estructura de la interfase. El modelo presente es, en lo fundamental, el modelo propuesto por Stern en 1924, con algunas modificaciones (Vasos y Galen, 1987).

Suponiéndose que el electrodo tiene un exceso de cargas (q_m) , ya sean de signo positivo o negativo. Para compensar electrónicamente dicho exceso, se forman tres zonas iónicas en la solución (figura 9). La primera capa de iones, que en realidad es la que toca la superficie del electrodo, es llamado *plano interior de Helmholtz* (PIH). La siguiente capa de iones es definida como el *plano exterior de Helmholtz* (PEH). Este es el plano donde se encuentran la mayoría de los cationes y algunos aniones. Finalmente, existe una *capa difusa de cargas mixtas* que se extienden dentro del cuerpo de la solución. La suma de todas las cargas en las tres capas de la solución (q_i), debe ser igual y de signo opuesto a la carga en el metal, q_m . El PIH y el PEH juntos, constituyen la *capa compacta* de cargas. La misma está sujeta con fuerza por el electrodo y puede permanecer aun cuando se saque al electrodo de la solución.



Figura 9. La doble capa eléctrica en una solución acuosa.

La región PIH contiene en su mayoría moléculas de solvente. Algunos iones, especialmente si no se hallan fuertemente solvatados y bajo condiciones apropiadas de potencial, pueden desplazar moléculas de los solventes y penetrar el PIH como *iones específicamente adsorbidos*. En la mayoría de los casos, se trata de aniones, pero a veces pueden ser cationes y hasta pares de iones. Las fuerzas que los retienen dependen de la naturaleza del ión, así como del potencial. Por el contrario, los iones de la capa siguiente, el PEH, conservan sus esferas de solvatación, actuando de una forma reciproca y electrostáticamente con las demás especies cargadas y dentro del campo del electrodo.

La capacitancia de la doble capa es la capacitancia de la capa compacta en serie con la de la capa difusa. La capa difusa depende de la cantidad de soluto y cambia notablemente en su espesor con la concentración. En cambio, la capa compacta tiene sólo 5 x 10⁻⁷ mm de espesor y es bastante independiente de la concentración. Para evitar las complicaciones que causan estos efectos, es costumbre emplear un electrolito de soporte con una concentración de por lo menos 0.1 M. Este es un electrolito inerte que contribuye al transporte de la electricidad a través de la solución, pero que es farádicamente inactivo (Vasos y Galen, 1987).

II.1.3. Transferencia de masa.

La transferencia de masa, es el movimiento de materia desde un punto en la solución hasta la superficie del electrodo, esto se debe a la diferencia en el potencial químico o eléctrico en los dos puntos, o al movimiento de un elemento de volumen de solución. En general existen tres contribuciones al transporte de masa (figura 10), originadas por los cambios graduales de concentración, de velocidad o de potencial, cerca de la superficie del electrodo:

- 1. <u>Difusión</u>: Es el movimiento de las especies bajo la influencia de un gradiente de potencial químico (un gradiente de concentración).
- 2. <u>Migración</u>: Es el movimiento de un cuerpo cargado bajo la influencia de un campo eléctrico (un gradiente de potencial eléctrico) entre el ánodo y el cátodo. Este tipo de transporte de masa no contribuye en gran medida al transporte de las especies electroactivas cuando existe una alta concentración de iones en el electrólito (electrólito soporte). La migración no distingue entre tipos de ión, sólo su tamaño y carga.
- 3. <u>Convección</u>: Es el movimiento de las especies originado por un gradiente de velocidad. Existen dos tipos de convección: la natural que es causada por diferencias en la densidad (debido a cambios químicos o a cambios locales de temperatura) y la convección forzada en el cual se introduce el movimiento del electrodo o electrólito, generalmente mediante agitación.



Figura 10. Transporte de masa al electrodo.

II.1.4. Electroquímica analítica.

La electroquímica analítica se ocupa de las pequeñas corrientes a bajos voltajes, típicamente de algunos miliamperes y quizá hasta 2 voltios. El voltaje es precisamente la magnitud que se puede controlar fácilmente con la electrónica moderna de circuitos integrados, permitiendo utilizar directamente el vasto conjunto de técnicas electrónicas de medición y control. Así, se puede explicar la facilidad con que la química electroanalítica ha evolucionado para llegar a construir un grupo altamente sofisticado de técnicas instrumentales. Existen tres tipos principales de experimentos electroquímicos y tres clases de dispositivos de control o medición para ponerlos en práctica. Estas tres clases de experimentos son: potenciométricos, galvanostáticos y potenciostático (Vassos y Galen, 1987).

1. Potenciometría.

Se trata de un tipo de medición en la que el dispositivo de control se destina principalmente a asegurar que no se extraiga de la celda ninguna cantidad significativa de corriente. El voltaje se puede medir con cualquiera de los dos instrumentos siguientes: a) el potenciómetro, un instrumento que utiliza un voltaje igual y opuesto para compensar el voltaje de la celda, 2) el seguidor de voltaje, que reproduce simplemente el voltaje de la celda por medios electrónicos. Para obtener mediciones analíticas confiables en potenciometría, uno de los electrodos deberá ser de potencial constante y que no sufra cambios entre uno y otro experimento. El electrodo que cumple esta condición se conoce como electrodo de referencia. Debido a la invariancia del electrodo de referencia, cualquier cambio en el potencial de la celda se deberá a la contribución del otro electrodo, llamado electrodo indicador o de trabajo.

2) Mediciones galvanostáticas.

En este tipo de métodos se mantiene constante la corriente o se programa mientras se mide el voltaje. Para emplear este método y el siguiente se utiliza una celda que contiene tres electrodos (uno de trabajo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo), conectados de tal manera que el electrodo de referencia no pueda dejar pasar ninguna cantidad apreciable de corriente. En el electrodo de trabajo, es donde ocurre el proceso electroquímico que se trata de observar, puede ser el ánodo o el cátodo. El electrodo restante se conoce normalmente como electrodo auxiliar. La información obtenida de las mediciones galvanostáticas, se presenta generalmente en forma de una gráfica del voltaje contra la corriente o contra el tiempo.

3) Mediciones potenciostáticas.

La disposición de esta medición es muy semejante a la del control galvanostático. La diferencia básica está en que el potenciostato controla automáticamente el voltaje y lo mantiene al valor deseado mediante el ajuste de la

corriente. La información se obtiene en la forma de una gráfica de la corriente como una función del voltaje o del tiempo; a partir de la curva es posible calcular la concentración analítica (Vassos y Galen, 1987).

II.1.5 Cronoamperometría.

La cronoamperometría es una de las técnicas electroquímicas que sirve como herramienta para determinar los coeficientes de difusión, y así mismo, para investigar los mecanismos de la cinética de reacción que se lleven a cabo. Se aplica un pulso de potencial al electrodo para causar una reacción electroquímica, y se estudia la respuesta de la corriente en función del tiempo.

En esta técnica se somete al electrodo de trabajo a un cambio instantáneo de potencial, de E_1 a E_2 como se muestra en la figura 11, normalmente de 0 a un potencial de oxidación; aunque también puede pasar de uno de oxidación a uno de reducción. El electrodo de trabajo se mantiene en el último potencial durante un tiempo determinado.



Figura 11: Evolución de potencial en una cronoamperometría.

El electrodo de trabajo es introducido en la disolución, y se somete a un potencial inicial E_1 , correspondiente al potencial de la doble capa eléctrica y luego se tiene que ajustar al nuevo potencial E_2 , de manera que, al recogerse la

variación de la densidad de corriente con el tiempo, se obtiene un gran pico inicial. En forma que, al irse oxidando la especie en cuestión, su concentración en el seno de la disolución va disminuyendo, con lo que disminuye la fuerza impulsora del proceso (que es la diferencia de concentración entre las inmediaciones del electrodo y la concentración en la disolución). Es por este motivo que va disminuyendo la corriente, cada vez migra menos monómero hacia el electrodo, haciéndose la corriente asintótica a 0. Esta variación de corriente, para un electrodo plano, está expresada por la ecuación de Cottrel (Brett y Olivera, 1993):

$$I = nFAc_{seno} \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2} + i_c \tag{3}$$

Donde el primer término corresponde a la corriente farádica (i_t), n es el número de electrones, F la constante de Faraday y con un valor 96485 C/mol, A es área del electrodo (m^2), D es el coeficiente de difusión de las especies en disolución (m^2 /s), c_{seno} es la concentración de la especie en el seno de la disolución (mol/m^3) y t es el tiempo desde que se realizó el salto de potencial (s), mientras que el segundo término es la corriente capacitativa (i_c). Utilizando potenciostatos con componentes de buena calidad, i_c decae a 0 en un tiempo inferior a 50 µs, y por tanto, puede ser despreciable para tiempos más largos. En la figura 12 se observa la variación de la corriente capacitiva y la corriente farádica en función del tiempo:



Figura 12: Respuesta de la intensidad de corriente en una cronoamperometría.
Esta corriente capacitiva viene dada por la expresión siguiente:

$$i_c = \frac{\Delta E}{R} \cdot \exp\left(-\frac{t}{R \cdot C}\right) \tag{4}$$

En una celda electroquímica, ΔE la diferencia de potencial aplicado, R la resistencia de la disolución siendo independiente del área del electrodo y C la capacidad de la doble capa, directamente proporcional al área del electrodo. Como se ha visto en la ecuación (3), i_f es también proporcional al área del electrodo, por lo tanto, podemos decir que el cociente i_f/i_c se incrementa cuando crece el área del electrodo (Cabeza *et al.*, 2007).

II.2 Materiales.

El pirrol 98% grado reactivo, ácido cloroplatinico hexahidratado 37.5 % Pt base, hoja de PET recubierta de óxido de indio dopado con estaño (ITO) ($35 \Omega/sq$ resistencia de la superficie), el N-[3-(trimetoxisilil)propil]anilina y el metiltrimetoxisilano fueron adquiridos en Sigma-Aldrich. El etanol, metanol, ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico (FAGALAB) fueron utilizados sin previa purificación y el ácido fórmico 88 % que fue adquirido en MEYER.

II.3 Equipos utilizados.

II.3.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM).

La morfología de la superficie de las películas electrodepositadas fueron observadas por medio de un microscopio electrónico de barrido (SEM) Jeol JSM-5300 (figura 13), el cual tiene integrado un analizador de energía por dispersión (EDS) Thermonoran, modelo SuperDry II con ventana para ver elementos ligeros. El voltaje de operación fue de 15 kV del haz de electrones, utilizando un filamento de tungsteno y la presión de operación fue de 1×10^{-5} Torr. Las micrografías en SEM se adquirieron con aumentos de 10,000 y 1,000 para efectos de comparación.



Figura 13. Microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-5300 del Centro de Nanociencias y Nanotecnologia.

II.3.2 Espectroscopía de electrones fotoemitidos (XPS).

Se utilizó un sistema XPS que fue diseñado y construido en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM. El sistema cuenta con tres cámaras de vacío: introducción, crecimiento y análisis, estas están interconectadas entre sí y a la vez aisladas por medio de válvulas de compuerta. Cada una de las cámaras que componen al equipo, puede considerarse un sistema independiente. Pero en las cámaras que se trabajó fueron la de introducción y análisis (figura 14) que a continuación se describirán:

Cámara de introducción: como su nombre lo indica es por medio de esta cámara por la cual se introducen y se desalojan las muestras. Por lo tanto, es la única cámara que está en contacto con el exterior durante la operación del equipo. Esta cámara tiene un puerto de entrada que permite la introducción de las muestras y un puerto que permite hacer vacío. Este vacío se logra por medio de una bomba turbomolecular que permite alcanzar una presión de 2x10⁻⁶ Torr. En esta cámara se tiene una barra magnética que es utilizada para transportar las muestras de la cámara de introducción a la cámara de análisis.

Cámara de análisis: en esta cámara se realizan los análisis de las muestras. El vacío de esta cámara se realiza a través de una bomba iónica, la cual mantiene a la cámara con una presión base del orden de 10^{-10} Torr. Para los estudios de XPS se cuenta con una fuente de rayos X de doble ánodo, uno de aluminio y el otro de magnesio. El ánodo que se utilizó para excitar la muestra fue el de aluminio, cuya energía es proveniente de las transiciones K α , obteniendo fotones con una energía de 1486.6 eV y un ancho de línea de 0.85 eV. Para los análisis generales (o de baja resolución) se utiliza una energía de paso de 200 eV y para los análisis de alta resolución se utiliza una energía de paso de 50 eV. Otro componente de esta cámara es un analizador cilíndrico de doble paso marca PHI, modelo 255GR.



Figura 14. XPS ubicado en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología.

II.3.3 Perfilómetro.

Se obtuvieron perfiles de la superficie de la película con un perfilómetro mecánico marca Veeco modelo Dektak 3 (figura 15), utilizando una punta de diamante con un radio de 12.5 µm, que tiene una longitud máxima de barrido de 0 a 1200 micras, logrando una resolución vertical máxima de hasta 10 Å.



Figura 15. Perfilómetro Veeco modelo Dektak 3 del CICESE.

II.3.4 Potenciostato.

Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda típica de tres electrodos acoplado a un potenciostato Gill AC (ACM instruments). La figura 16 muestra el esquema de los equipos utilizados incluyendo la celda, en ella se encuentra el electrodo de referencia, este fue un electrodo saturado de calomel, también se utilizó el ITO como electrodo de trabajo y un electrodo de grafito como contraelectrodo.



Figura 16: Esquema de la celda electroquímica conectada a los aparatos empleados para llevara a cabo la electropolimerización.

II.3.5 Prueba de adherencia.

La adhesión se estudió por medio de la prueba de cinta adhesiva, ASTM Standard D3359-02. La prueba consistió en pegar una cinta adhesiva transparente sobre la película y tratar de desprenderla manualmente. El grado de adherencia se cuantificó dependiendo de la cantidad de polímero remanente en el electrodo.

II.4 Experimentación.

II.4.1 Elaboración de la solución de organosilano.

Los organosilanos utilizados en este trabajo fueron el N-[3-(trimetoxisilil)propil]anilina y el metiltrimetoxisilano. Se preparó una solución a partir de la mezcla de organosilano, agua deionizada y etanol usando una proporción 4:2:1 en volumen, posteriormente se le agregó un magneto al vaso de precipitado y se colocó en un agitador. La solución se agitó por 1 hora para obtener una solución homogénea (Figura 17).



organosilano

Figura 17: Esquema de la preparación de la solución del organosilano.

II.4.2 Elaboración de la solución de pirrol.

Se preparó una solución a partir de la mezcla de pirrol, acido clorhídrico y agua deionizada. En un matraz aforado se pesó 0.335 g de pirrol en una balanza analítica con una pipeta pasteur y se le agregó 5 mL de ácido clorhídrico (0.1 N) y se aforó con agua deionizada a 50 mL. Se agitó en el mismo matraz en un lapso de 2 minutos. Después se transfirió la solución a un vaso de precipitado y se le agregó 1, 2 ó 3 mL de la solución de organosilano preparada anteriormente,

Posteriormente se dejó agitando durante 1 hora para obtener una solución homogénea (Figura 18).



Figura 18: Esquema de la preparación del electrolito.

II.4.3 Preparación de las muestras.

En la Figura 19 se especifican la nomenclatura y las condiciones de preparación de las muestras que se utilizaron en este trabajo, las cuales fueron: la cantidad de solución de organosilano, que fue de 1, 2, y 3 mL. A estas últimas se les agregó a diferentes soluciones de pirrol y se varió el tiempo de hidrólisis (que es el tiempo que se dejó el electrolito para hacer el depósito). Los tiempos de hidrólisis que se estudiaron fueron de 0, 2 y 24 horas después de ser preparado el electrolito. Se manejaron estas condiciones para lograr una buena adherencia entre sustrato y polímero. Otra de las muestras preparadas fue una con polipirrol (sin organosilano) a la que se le denominó "control", ésto para que al momento de caracterizar las muestras saber la influencia que tiene los organosilanos sobre las películas de polipirrol.



Figura 19: Diagrama de preparación de muestras.

III.4.4 Electrodeposición del platino.

Se preparó una solución a partir de la mezcla de ácido cloroplatinico hexahidratado (H₂PtCl₆), ácido sulfúrico (H₂SO₄) y agua deionizada. En un vaso de precipitado se pesó 0.0268 g de ácido cloroplatinico hexahidratado en una balanza analítica con una espátula y se le agregó agua deionizada para disolver el H₂PtCl₆, posteriormente se decantó en un matraz y se agregó 5 mL de ácido sulfúrico (0.1 M) y se aforó con agua deionizada a 50 mL (Figura 20). Se agitó en el mismo matraz durante 2 minutos. Después se transfirió la solución a un vaso de precipitado y se llevó a cabo el depósito de platino mediante cronoamperometría utilizando los siguientes parámetros de depósito: -200 mV de potencial en un tiempo de 60 segundos.



Figura 20. Esquema de la preparación de la solución para el depósito del platino.

III.4.5 Actividad electrocatalítica.

Se prepararon tres soluciones para medir la actividad catalítica, las cuales se usaron como comparación. La primera se obtuvo a partir de la solución de ácido sulfúrico 0.1 M (H₂SO₄) en agua deionizada. En la segunda solución se preparó mezclando 0.1 M de ácido sulfúrico (H₂SO₄), metanol (CH₃OH) y agua deionizada. La última solución se preparó a partir de la solución de ácido sulfúrico 0.1 M, ácido fórmico (CH₂O₂) y agua deionizada. La medición de la actividad electrocatalítica se llevó a cabo mediante voltametría cíclica donde se utilizaron los siguientes parámetros: potencial de -200 mV a 800 mV, velocidad de barrido de 5 mV/seg con una frecuencia de 5 ciclos.

Resultados y discusión

III.1 Curvas de depósito.

III.1.1 Depósito de polipirrol.

En la figura 21 se observa una curva típica cronoamperométrica del polipirrol sobre un electrodo de ITO, donde se grafica densidad de corriente contra el tiempo de depósito. La densidad de corriente se obtuvo dividiendo la corriente entre el área del polímero depositado en la superficie del electrodo. La densidad de corriente se calculó para que en los materiales sintetizados no influya el área de depósito, así permanece constante y puede manejarse de forma general. La magnitud de la densidad de corriente es proporcional a la oxidación del pirrol, y consecuentemente a la velocidad de depósito. Se puede observar que en los primeros 5 segundos es seguida por una disminución de la densidad de corriente que es característico de la formación de una película de polipirrol y la formación de oligómeros. En el intervalo de 5 a 20 segundos se tiene una disminución fuerte de la densidad de corriente, indicativo del crecimiento del polímero sobre el electrodo de ITO y en algunos casos esto resulta por la estabilización y el aumento de la velocidad de depósito. En el intervalo de 20 a 60 segundos la disminución de la corriente es pequeña, ésto se debe a que el polímero continúa depositándose, pero en menor cantidad, debido a que el polímero depositado anteriormente limita la velocidad del nuevo depósito considerablemente. Ésto indica que es más fácil depositar el polímero sobre un electrodo de ITO limpio, que sobre uno al que se le haya crecido polipirrol.



Figura 21: Curva cronoamperométrica de la muestra de control: densidad de corriente vs tiempo de depósito.

III.1.2 Depósito de polipirrol con organosilano.

A continuación se presentan las curvas de depósito de todas las muestras preparadas en este trabajo y la relación que tienen entre sí.

En la figura 22 se muestran las curvas de depósito de las muestras que se prepararon con 1 mL de la solución de metiltrimetoxisilano a diferente tiempo de hidrólisis (0, 2 y 24 horas). En las curvas de depósito se observó que a mayor tiempo de hidrólisis la densidad de corriente disminuye, ésto posiblemente se deba a que durante la hidrólisis se generan productos que actúan como inhibidores del crecimiento en relación a la muestra de control. Este fenómeno también se observa en la figura 23, para un mayor volumen de metiltrimetoxisilano (2 mL).



Figura 22: Curvas cronoamperométricas de las muestras 0M1, 2M1, 24M1 y la de control, obtenidas en el depósito del polipirrol.



Figura 23: Curvas cronoamperométricas de las muestras 0M2, 2M2, 24M2 y la de control, obtenidas en el depósito del polipirrol.

En la figura 24 se observa para las muestras de 2 y 24 horas de hidrólisis para 3 mL de metiltrimetoxisilano (2M3 y 24M3) como disminuye la densidad de corriente en relación a la muestra de control. Ésto nos indica que el tiempo de hidrólisis juega un papel muy importante al momento del depósito del polímero. Sin embargo, en la muestra de 0 hora de hidrólisis y 3 mL de metiltrimetoxisilano (0M3), la densidad de corriente inicial (t<10 s) es mayor que en las otras muestras. Se piensa que bajo estas condiciones, el polímero se deposita con mucha mayor velocidad, es decir, se propicia inicialmente, la oxidación del pirrol, pero después el proceso de inhibición es mayor que en las otras muestras por lo que se disminuye la densidad de corriente para t>20 s.



Figura 24: Curvas cronoamperométricas de las muestras 0M3, 2M3, 24M3 y la de control, obtenidas en el depósito del polipirrol.

De las muestras anteriores se seleccionaron para su caracterización las siguientes: 1) La de control, 2) las muestras de 24 horas de hidrólisis con 3 mL de metiltrimetoxisilano (24M3) y 3) la de 0 horas de hidrólisis con 1 mL de N-[3-

(trimetoxisilil)propil]anilina (0N1), porque presentaron buena adherencia (ver sección III.5).

En la figura 25 se presenta las curvas de depósito para las muestras de 24 horas de hidrólisis con 3 mL de metiltrimetoxisilano (24M3), la de 0 horas de hidrólisis con 1 mL de N-[3-(trimetoxisilil)propil]anilina (0N1) y la de control. Es evidente que el crecimiento del polímero es influenciado de una manera significativa por la presencia de los distintos tipos de organosilano, ya que las muestras 24M3 y 0N1 presentaron menos densidad de corriente comparado con la muestra de control. De estas gráficas se concluye que el organosilano está actuando como inhibidor, dado que se está oxidando menor cantidad de pirrol en las muestras que tienen organosilano que en la muestra que no lo tiene (tabla I), y que los distintos tipos de organosilanos tienen diferente capacidad de inhibición en la reacción.



Figura 25: Curvas cronoamperométricas de las muestras 0N1, 24M3 y la de control, obtenidas en el depósito del polipirrol.

III.1.2.1 Cargas de las muestras preparadas.

Después de obtener las curvas de depósito se calculó la carga (coulometría), que de acuerdo con la ley de Faraday es indicativo de la cantidad de material que se oxida durante la reacción de electrolisis. Para hacer estos cálculos se utilizó la ecuación 2, donde la carga se define como la integral de la corriente respecto al tiempo de depósito. En la tabla I mostramos la carga para cada muestra preparada en este trabajo. En dicha tabla se observa que para 1, 2 y 3 mL de metiltrimetoxisilano (MTMS) la carga está siendo influenciado por el tiempo de hidrólisis, a mayor tiempo de hidrólisis la carga va disminuyendo, se puede decir que el tiempo de hidrólisis está influyendo en la velocidad de oxidación del pirrol. Por otro lado, para la muestra con 1 mL de N-[3-(trimetoxisilil)propil]anilina (TMSPA) se observa una cantidad muy pequeña de la carga, esto se debe a que el TMSPA actúa como inhibidor, impidiendo el proceso de oxidación del pirrol, por lo que se impide el depósito de polipirrol, a diferencia de la muestra de control y la de MTMS.

Muestra	Tiempo de	mL de organosilano			
	hidrólisis (h)	0 (Control)	1	2	3
PPy-MTMS	0	397.31	465.40	408.19	293.04
PPy-MTMS	2		363.73	296.35	315.28
PPy-MTMS	24		192.92	176.37	213.27
PPy-TMSPA	0		69.46		

Tabla I: Coulometría de las muestras preparadas, variando el tiempo de hidrólisis y la cantidad de organosilano preparado.

III.2 Perfilometría.

Se obtuvieron perfiles de algunas muestras para observar como se comportaba la superficie después de los depósitos del polipirrol. En la figura 26 se ilustran los perfiles de las muestras 24M3, 0N1, las cuales presentaron buena adherencia (ver sección III.5), además de la muestra de control que fue usada como comparación. Algo interesante que se observó es un pico muy grande aproximadamente de 3 µm para las muestras de control y la 24M3 (figura 26a y 26b), mientras que para la muestra 0N1 (figura 26c) el tamaño del pico es de 175 nm. Este pico puede ser debido al efecto del oxígeno que hay en nuestra celda, ya que la zona evaluada por el perfilómetro fue la interfase entre la superficie del líquido y el medio de depósito.



Figura 26. Continua.



Figura 26: Perfiles de alturas de las muestras: a) control, b) 24M3 y c) 0N1.

Las mediciones de perfilometría realizadas a las muestras de este trabajo fueron utilizadas para estimar el grosor de los depósitos de polipirrol, estos resultados se encuentran en la tabla II. Algo interesante que se puede observar en la tabla II es que a mayor carga el grosor aumentó, por lo cual se puede inferir que la carga es directamente proporcional al grosor de las muestras. Ésto es importante ya que indica que la interferencia del silano se da durante la oxidación del pirrol y no durante el crecimiento de la película sobre el sustrato y que la reacción se inhibe por la presencia del silano. Se observa que esta interferencia es similar para los dos silanos, donde la muestra de control tiene mayor espesor que la muestras que contienen metiltrimetoxisilano, mientras que para la muestra con N-[3-(trimetoxisilil)propil]anilina sus espesores es mucho mas pequeño. En la figura 27 se muestra una gráfica de la carga en función del espesor, la relación entre la carga y el espesor puede aproximarse a una línea recta en donde se tiene la siguiente relación

Muestra	Carga (mC)	Grosor (nm)
Control	397.31	484
2M1	363.73	452
2M2	296.35	446
24M3	213.27	338
24M1	192.92	258
24M2	176.37	254
0N1	69.46	36

Tabla II. Cargas y grosor de las muestras preparadas.



Figura 27: Relación de grosor-carga de las muestras analizadas en el perfilómetro.

III.3 Microscopio electrónico de barrido (SEM).

III.3.1 Morfología.

Las imágenes de la microestructura de los materiales estudiados se obtuvieron a través de microscopía electrónica de barrido (SEM). En la figura 28 se presentan las micrografías obtenidas por SEM de las siguientes muestras: la de control, la 24M3 y la 0N1. Las micrografías de la columna de la derecha son imágenes que tienen una escala de 2 µm y las micrografías de la izquierda son imágenes que tienen una escala de 20 µm. En la muestra de control (figura 28a y 28b) se observó que la morfología superficial de las películas es muy irregular pero característica del polipirrol depositado (Martins J.I. *et al.,* 2006 y Nakashima

T. *et al.*, 2005), pero en las micrografías de la muestra 24M3 (figura 28c y 28d) se observa como las irregularidades disminuyen, posiblemente se debe a la influencia del metiltrimetoxisilano (MTMS) en el depósito ya que el grosor disminuye, y ésto se puede observar en la tabla II. En las micrografías de la muestra 0N1 se observó como esas irregularidades no se ven con tanta claridad (figura 28e), pero en la micrografía con la escala de 2 µm se pueden apreciar como esas irregularidades permanecen en la muestra (figura 28f). Ésto también se debió a la influencia que tiene el N-[3-(trimetoxisilil)propil]anilina (TMSPA) en el depósito del polipirrol, en cuanto a que inhibió la oxidación del monómero, y por lo tanto, se deposita menor cantidad de material. En todos los casos, se observó que a menor velocidad de depósito, menor fue la rugosidad en la superficie, lo cual fue consistente con un crecimiento más ordenado.





Figura 28. Continua.



Figura 28. Micrografías de las muestras: control (a-b), la 24M3 (c-d) y la 0N1 (e-f); las escalas que se manejaron fueron de 20 μ m al lado izquierdo y 2 μ m al lado derecho.

III.3.2 Composición química elemental por EDS.

En la figura 29 se muestra el espectro por dispersión de energía de la muestra de control, en este espectro se puede observar sólo los picos correspondientes a los elementos constituyentes del polímero y el sustrato, tales como el carbono que es característico del polímero; el oxígeno y el indio que son característico del sustrato de ITO y el cloro por contaminación del electrolito (ácido clorhídrico).



Figura 29. Espectro EDS de la muestra de control. Los picos están etiquetados con el elemento y la energía en KeV.

En la figura 30a y 30b se muestra el espectro EDS de las muestras 24M3 y la 0N1. En este espectro se observó que sólo aparecieron los picos correspondientes a los elementos constituyentes del compuesto, el carbono que es característico del polipirrol, el oxígeno y el indio que son característico del sustrato de ITO, el cloro que es por contaminación del electrolito y a diferencia de la muestra de control, se observa el silicio característico de los compuestos MTMS y TMSPA, que fueron utilizados en cada una de estas películas. Resultados semejantes se observa en el trabajo de Martins *et al*, donde ellos obtienen en un espectro EDS los picos del carbono, oxígeno, aluminio que fue por el sustrato que se utilizó y el del silicio que fue por el organosilano que ellos usaron.





Figura 30. Espectros EDS de la muestra a) 24M3 y la b) 0N1. Los picos están etiquetados con el elemento y la energía en KeV.

III.4 Espectroscopía de electrones fotoemitidos (XPS).

III.4.1 Composición química elemental por XPS.

La composición química elemental superficial de las muestras se analizó por espectroscopía de electrones fotoemitidos. Inicialmente se realizó el análisis cualitativo para la identificación de los elementos presentes. Posteriormente, se cuantificó la concentración atómica (%) de estos elementos en las muestras analizadas mediante el uso de un factor de sensibilidad relativo teórico para cada pico y una función de transmisión apropiada al espectro utilizado.

La figura 31 presenta los espectros típicos de baja resolución (energía de paso de 200 eV) de las muestras analizadas en este trabajo, 24M3, 0N1 y la de control. En estos espectros se observó la presencia de N (N1s), Cl (Cl2p) y el O (O1s). En el pico XPS del carbono (C1s) a 284.5 eV fue tomado como referencia para corregir los efectos de carga, que en algunos casos fue del orden de 3 eV. Para las muestras 24M3 y 0N1 aparecieron los picos antes mencionados, además de la presencia del silicio (Si2p), que se atribuyó a los organosilanos utilizados en este trabajo. Resultados semejantes se obtuvo en el trabajo de Cossement *et al.*, donde se observó el pico del carbono, oxigeno, estaño, cloro, silicio y el del nitrógeno en espectros XPS.



Figura 31. Espectros XPS de las muestras: a) control, b) 24M3 y c) 0N1.

III.4.2 Cuantificación por XPS.

El análisis de alta resolución de la región de cada uno de los picos XPS (O1s, N1s, C1s, Cl2p y Si2p), permitió la cuantificación de los elementos presentes en las muestras. En la tabla III se presentan las concentraciones atómicas (%) obtenidas a partir de estas mediciones. Para obtener esas concentraciones atómicas se calculan los factores de sensibilidad de todos los elementos encontrados en los espectros XPS. Se observó que las concentraciones atómicas obtenidas de los factores de sensibilidad, no coincidieron con la estequiometría propia del polipirrol (C₄N), por lo que el cálculo del factor de sensibilidad del nitrógeno fue hecho tomando como base el factor de sensibilidad del carbono, de tal forma que fuese posible obtener la estequiometría esperada. Esta automatización se hizo para la muestra de control porque se conocía su composición, que era polipirrol sin ningún modificador. Para las muestras: 0M3, 24M3 y la 0N1 se tomaron los mismos factores de sensibilidad antes calculados que para la muestra de control. La estequiometría de las muestras anteriores cambió en relación a la de control, lo cual se atribuyó a la formación de un nuevo material y/o también a que en la superficie se estén formando cúmulos de organosilanos. El silicio se incorporó en este material como silano debido a que la transición de Si2p se presentó a una energía de 102.4 eV que es característica de estos tipos de materiales, también por la relación que existe entre el silicio y el oxigeno que fue de 1 a 2 en la cuantificación de este trabajo.

Muestra	0 1s	C 1s	Si 2p	N 1s	Cl 2p	
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
Control	10	69.89		17.52	2.59	
0M3	42.36	32.21	21.34	4.09		
24M3	40.58	30.73	21.05	3.95	3.69	
0N1	25.22	50.08	13.39	8.54	2.77	

Tabla III. Cuantificación de las muestras: 0M3, 24M3, 0N1 y la de control. Obtenidas a partir de mediciones XPS.

III.5 Prueba de adherencia.

En la figura 32 se muestran los electrodos y cintas adhesivas después de realizar las pruebas de adherencia. Durante esta caracterización se observó que para la muestra de control la película de polipirrol se desprendió completamente del electrodo (Fig. 32a), lo que indicó una muy mala adherencia. Para la muestra 24M3 se observó que se adhirió aproximadamente un 90 % de la película de polipirrol sobre el electrodo (Fig. 32b), lo cual indicó una mejora notable en adherencia. Para la muestra 0N1 se observó que no se desprendió nada de la película de polipirrol del electrodo de ITO (Fig. 32c), lo cual indicó una adherencia

del 100%. Resultados de buena adherencia, se reportaron en los trabajos de Richard *et al.*, donde usaron el N-(3-(trimetoxisilil)propil)pirrol con éxito, adhiriendo en polipirrol sobre un sustrato de platino y en el de Cossement *et al.*, donde usaron el 6-(10-pirrol)-n-hexiltriclorosilano como agente promotor de la adherencia, adhiriendo el polipirrol sobre un sustrato de ITO.



Figura 32. Imágenes de las 3 muestras analizadas: a) de control, b) 24M3 y c) 0N1. La cinta adhesiva está marcada con color verde por toda la orilla para poder visualizarla.

III.6 Depósito de platino.

Para realizar el depósito del platino se utilizó un potencial negativo con la finalidad de reducir el ácido cloroplatínico hexahidratado a platino metálico. En la figura 33 podemos observar las curvas típicas de depósito del platino sobre las muestras de control con platino, 24 horas de hidrólisis con 3 mL de metiltrimetoxisilano con platino (24M3P) y la de 0 horas de hidrólisis con 1 mL de N-[3-(trimetoxisilil)propil]anilina con platino (0N1P). Se observa que para la muestra 0N1P la corriente estuvo más cercana a cero que las muestras de control y la 24M3P, ésto nos indica que la cantidad de platino depositado es menor (ver tabla V) ya que a una menor corriente negativa se tiene más material reducido, es decir, menos platino. Una posible explicación es que la película 0N1P es muy compacta y poco porosa, por lo que su área efectiva de reducción es muy baja.



Figura 33. Curvas de depósito del platino de las siguientes muestras: de control, 24M3P y la 0N1P.

III.7 SEM de los depósitos de platino.

III.7.1 Morfología.

En la figura 34 se presenta las micrografías obtenidas por SEM por electrones secundarios de las siguientes muestras: control, 24M3P y 0N1P, las micrografías de la izquierda tienen una escala de 2 µm, mientras que para las de la derecha se tiene una escala de 20 µm. En la muestra de control (figura 34a y 34b) y la 24M3P (figura 34c y 34d) se observaron pequeñas partículas, las cuales se asociaron a la presencia del platino. En las micrografías de la muestra 0N1P (figura 34e y 34f) no es posible observar este mismo tipo de partículas, esto

posiblemente se deba a que la escala utilizada no permiten la observación de ellas, es decir, que posiblemente se tenga partículas de tamaño nanométrico.



Figura 34. Micrografías de las muestras: de control (a-b), la 24M3P (c-d) y la 0N1P (e-f); las escalas que se manejaron fueron de 2 μ m al lado izquierdo y 20 μ m al lado derecho.

III.7.2 Composición química elemental por EDS de las muestras con platino depositado.

En la figura 35 se muestra el espectro por dispersión de energía (EDS) de la muestra de control. En este espectro se puede observar que sólo aparecen los picos correspondientes a los elementos constituyentes del compuesto, el carbono que es característico del polímero, el oxígeno y el indio que son característico del ITO y el cloro que es por contaminación del electrolito (ácido clorhídrico). Además aparece la señal del platino, el cual es indicativo de que hay depósito de este elemento.



Figura 35. Espectro EDS de la muestra de control con platino. Los picos están etiquetados con el elemento y la energía en KeV.

En la figura 36 se muestra el espectro EDS de las muestras 24M3P y la 0N1P que fueron las que dieron buena adherencia. En este espectro se observó que sólo aparecen los picos correspondientes a los elementos constituyentes del compuesto, el carbono que es característico del polipirrol, el oxígeno, indio y el estaño que son característico del ITO, el cloro que es por contaminación del

electrolito y el silicio que es característico del MTMS y TMSPA que fueron los organosilanos que se utilizaron en este trabajo, además aparece el pico del platino, lo que nos indicó que se depositó el platino sobre estas muestras.



Figura 36. Espectros EDS de la muestra a) 24M3P y la b) 0N1P. Los picos están etiquetados con el elemento y la energía en KeV.

IV.8 XPS de los depósitos de platino.

IV.8.1 Composición química elemental por XPS de las muestras con platino depositado.

La figura 37 presenta los espectros típicos de baja resolución (energía de paso de 200 eV) de las muestras analizadas en este trabajo, 24M3P, 0N1P y la de control. Para la muestra de control se observó las transiciones de XPS de Indio (In3d), Nitrógeno (N1s), Cloro (Cl2p), Oxigeno (O1s) y el Platino (Pt4f); el pico XPS del carbono (C1s) a 284.5 eV que fue tomado como referencia para corregir los efectos de carga. Además, para la muestras 24M3P y 0N1P aparecen los picos antes mencionados y el pico principal del Silicio (Si2p), que se atribuye a los organosilanos utilizados en este trabajo.



Figura 37. Espectros XPS de las muestras: a) control, b) 24M3P y c) 0N1P.

III.8.2 Deconvolución del pico principal del platino.

En la figura 38 se realizó una deconvolución del pico experimental del platino $4f_{7/2}$ y el $4f_{5/2}$ de la muestra 0N1 usando gaussianas-lorentzianas (Cano E. *et al.*, 2004) para hacer un buen ajuste de la curva, donde se observó una posible señal atribuida al platino metálico por una reducción de Pt⁺⁴ a Pt⁰, y la otra señal se la atribuimos a especies de platino oxidadas PtO_x, debido a que se depositó platino en un sistema totalmente independiente al que se utilizó para la medición por XPS, por lo tanto el platino formó un óxido nativo característico de este metal al estar en contacto con el ambiente. En este tipo de metales se forma pequeñas capas de óxido sobre su propia superficie (Vincent Crist, 2001). Esa misma deconvolución se realizó para las muestras de control y la 24M3P, sus resultados son mostrados en la tabla IV.



Figura 38. Deconvolución del pico del platino 4f_{7/2} de la muestra 0N1P.

Muestra	Contribución	Energía de amarre (eV)	Cantidad (%)
Control	Pt	71.90	79.94
	PtO _x	73.50	20.06
24M3P	Pt	71.87	64.10
	PtO _x	72.84	35.90
0N1P	Pt	71.80	61.74
	PtO _x	73.00	38.26

Tabla IV. Contribución del tipo de señal, posición de los picos y proporción de Pt en relación al PtO_x de las muestras depositadas con platino.

III.8.3 Cuantificación por XPS.

En la tabla V se presentan las concentraciones atómicas (%) obtenidas a partir de las mediciones de los picos de alta resolución de XPS, para las siguientes muestras: control, 24M3P y la 0N1P. Cabe mencionar que en los cálculos de las concentraciones atómicas para cada elemento en las muestras estudiadas, se utilizaron los mismos factores de sensibilidad que se calcularon para la tabla III para así tener el mismo parámetro de comparación de un experimento con el otro. Para la muestra de control y 24M3P se observó que la cantidad de platino en la superficie de las muestras son casi iguales, pudiera ser que cuando se realizó la reducción (figura 33) se utilizó la misma corriente en el momento de que se deposita el platino, sin embargo para la muestras 0N1P, la mayor cantidad de platino depositado fue por el uso de una mayor corriente al momento de hacer el depósito del mismo. También es posible observar que la relación del C-N se cumple para la muestra de control y la 0N1P.

Muestra	O 1s	C 1s	Si 2p	N 1s	Cl 2p	In 3d	Pt 4f
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Control	12.63	57.14		14.34	11.64	3.58	0.67
24M3	27.87	40.66	12.21	15.74	2.86		0.66
0N1	15.98	59.74	4.39	13.80	4.47	0.43	1.17

Tabla V. Cuantificación de las muestras: 24M3P, 0N1P y la de control.

Conclusiones

- Se logró la modificación y el depósito de las películas de polipirrol en el electrodo de ITO en un solo paso a diferencia, de otros métodos de modificación empleados que requieren múltiples pasos.
- El metiltrimetoxisilano favorece la adherencia, de las películas de polipirrol en el sustrato de ITO, cuando el tiempo de hidrólisis previo al depósito electroquímico es de 24 horas y la concentración de 3 mL (24M3).
- El N-[3-(trimetoxisilil)propil]anilina mejora la adherencia, de las películas de polipirrol en el sustrato de ITO, sin embargo, la adherencia no depende del tiempo de hidrólisis y la concentración (0N1).
- Los análisis de perfilometría muestran que la carga total (Q) es proporcional al espesor de la película de polipirrol.
- La caracterización por SEM y perfilometría, mostraron que los silanos actúan como inhibidores durante la oxidación del pirrol, pero no inhiben la polimerización del mismo en el sustrato de ITO.
- Se obtuvieron depósitos homogéneos de platino, mediante métodos electroquímicos, utilizando como soporte películas de polipirrol modificado.
En este trabajo se logró una buena adherencia entre la peliculas de polipirrol y un sustrato de ITO con el metiltrimetoxisilano y el N-[3- (trimetoxisilil)propil]anilina como agentes promotores de adherencia, y lo nuevo fue que se logro en un solo paso en comparación con otros trabajos que se hicieron en múltiples pasos. Estas características nos permiten utilizarlo en celdas de combustibles para así aumentar el tiempo de vida de estos dispositivos.

Una de las perspectivas que se tienen para este trabajo es hacer la caracterización óptica para observar como se comporta este tipo de material para otras posibles aplicaciones.

Literatura Citada

- **Brett Christopher** y Oliveira Brett Ana Maria. 1993. Electrochemistry. Principles, Methods, and Applications. Oxford University Press, Oxford. 464 p.
- **Bose C.S.C**. y K. Rajeshwar. 1992. Efficient electrocatalyst assemblies for proton and oxygen reduction: the electrosynthesis and characterization of polypyrrole films containing nanodispersed platinum particles. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 333: 235-256 p.
- **Bouzek K.,** K.M. Mangold y K. Juttner. 2001. Electrocatalytic activity of platinum modified polypyrrole films for the methanol oxidation reaction. *Journal of Applied Electrochemistry*. 31: 501-507 p.
- Cabeza C., M. Salvatella Anzo y Roser. 2007. Estudio experimental de generación y propiedades físicas de polímeros conductores. <u>http://hdl.handle.net/2099.1/4887</u>. Febrero de 2009.
- **Carquigny S.,** J.B. Sanchez, F. Berger, B. Lakar y F. Lallemand. 2009. Ammonia gas sensor based on electrosynthesized polypyrrole films. *Talanta*. 78: 199–206 p.
- Cano E., J. Simancas, L. Narváez y J.M. Bastidas. 2004. Estudio de la corrosión del cobre por vapores de ácido acético al 40 y 80% de humedad relativa. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*. 43 (2): 212-215 p.
- Carvajal Tinoco M.D. 2000. Plásticos que conducen electricidad. *Premio novel en ciencia*. 20: 43-46 p.
- Chiang C.K., C.R. Fincher, Y. W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau y A.G. MacDiarmid. 1977. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* 39:1098-1101 p.

- **Chun Guey W.,** H. Hsia Tsai y Y. Yuh Ruey. 2001. Electroless surface polymerization of polyaniline films on aniline primed ITO electrodes: a simple method to fabricate good modified anodes for polymeric light emitting diodes. *J. Mater. Chem.* 11: 2287–2292 p.
- Chun Guey W. y C. Ching Yuh. 1997. Chemical deposition of ordered conducting polypyrrole films on modified inorganic substrates. *J. Mater. Chem.* 7(8): 1409–1413 p.
- **Cossement D.,** F. Plumier, J., Hevesi L. Delhalle y Z. Mekhalif. 2003. Electrochemical deposition of polypyrrole films on organosilane-modified ITO substrates. *Synthetic Metals*. 138: 529–536 p.
- Emeléus H.J. y K. Sterwart. 1935. The oxidation of the silicon hydrides. Part I. J. Chem. Soc. 1182.-1189 p.
- Garfias García E., M. Romero Romo, M.T. Ramírez Silva, J. Morales y M. Palomar Pardave. 2008. Mechanism and kinetics of the electrochemical formation of polypyrrole under forced convection conditions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 613: 67–79 p.
- **Garnier F.,** G. Tourillon, M. Gabard y J.M. Dubois. 1983. Organic conducting polymer derived from substituted thiophenes as electrochromic material. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 148: 299-303 p.
- **Genies E.M.** y J.M. Pernaut. 1984. Spectroelectrochemical studies of the redox and kinetic behaviour of polypyrrole film. *Synthetic Metals*. 10: 117-129 p.
- **Guillén C.** y J. Herrero. 2006. Polycrystalline growth and recrystallization processes in sputtered ITO thin films. *Thin Solid Films*. 510: 260–264 p.
- Heinze J., M. Stoerzbach y J. Mortensen. 1987. Experimental and theoretical studies on the redox properties of conducting polimers. *Phys. Chem.* 91: 960-967 p.
- **Higuchi M.,** S. Uekusa, R. Nakano y K. Yokogama. 1994. Postdeposition annealing influence on sputtered indium tin oxide film characteristics. *J. Appl. Phys.* 33: 302-306 p.
- **Hinojosa Rivera Moisés** y Reyes Melo Martín Edgar. 2001. La rugosidad de las superficies: Topometría. *Ingeniería*. 4(11): 27-33 p.

- Koda S. 1992. Kinetic aspects of oxidation and combustion of silane and related compounds. *Progress in energy and combustion science*. 18: 513-528 p.
- Li C.M., C.Q. Sun, W. Chen y L. Pan. 2005. Electrochemical thin film deposition of polypyrrole on different substrates. *Surface & Coatings Technology*. 198: 474–477 p.
- Luzinov I., D. Julthongpiput, A. Liebmann Vinson, T. Cregger, D. Mark Foster, y V. Vladimir Tsukruk. 2000. Epoxy-Terminated Self-Assembled Monolayers: Molecular Glues for Polymer Layers. *Lamgmuir*. **16**: 504-516 p.
- **MacDiarmid A.G.** 1949. Preparation of Mono-Halogen Substituted compounds of sulphur nitride. *Nature*. 164: 529-536 p.
- **MacDiarmid A.G.,** C.M. Mikulski, P.J. Russo, M.S. Saran, A.F. Garito y A.J. Heeger. 1945. Synthesis and structure of the polymeric metal, (SN)_x and precursor S₂N₂. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 476-477 p.
- **Markovich I.** y D. Mandler. 2001. Preparation and characterization of octadecylsilane monolayers on indium–tin oxide (ITO) surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 500: 453–460 p.
- **Martins J.I.,** S.C. Costa, M. Bazzaoui, G. Goncalves, E. Fortunato y R. Martins. 2006. Electrodeposition of polypyrrole on aluminium in aqueous tartaric solution. *Electrochimica Acta*. 51: 5802–5810 p.
- **Mekhalif Z.,** J. Delhalle, P. Lang, F. Gamier y J.J. Pireaux. 1998. Comparative study of the electrodeposition of polybithiophene films on titanium electrodes: bare and modified with aromatic and aliphatic thiols. *Synthetic Metals*. 96: 165-175 p.
- **Mittal K.L.** 2009. Silanes and other coupling agents. Publisher academic brill. Los paises bajos. 450 p.
- Nakashima T., D. Kumar, W. Takashima, T. Zama, S. Hara, S. Sewa y K. Kaneto. 2005. Enhanced electrochemical strain in polypyrrole films. *Current Applied Physics*. 5: 202–208 p.
- **Restrepo H.F.,** J. Geoffrey Cervera y B. Alonso Hoyos. 2005. Síntesis de polianilina por oxidación electroquímica. *Dyna*. 147: 57-63 p.

- Richard A.S., J.R. Antonio y S.W. Mark. 1982. Synthesis and characterization of a new surface derivatizing reagent to promote the adhesion of polypyrrole films to N-type silicon photoanodes: N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)pyrrole. *J. Am. Chem. Soc.* 104 (7): 2031-2034 p.
- Sutapa Roy Ramanan. 2001. Dip coated ITO thin-films through sol-gel process using metal salts. *Thin Solid Films*. 389: 207-212 p.
- Tiffany A.M., J.I. Franklin y A.C. Jorge. 2009. Electrodeposition of Polypyrrol/Platinum Films. *Portugaliae Electrochimica Acta*. 27(3): 397-407 p.
- Timms P.L. 1999. The chemistry of volatile waste from silicon water processing. J. Chem. Soc. 815-822 p.
- Valencia H. Y., L. C. Moreno y A. M. Ardila. 2006. Producción de capas conductoras transparentes por el método de sol-gel. *Revista colombiana de Física*. 38(2): 521-524 p.
- Vante N.A. 2003. Electroquímica y electrocatálisis. E-libro.net. Ciudad Educativa. 429 p.
- Vante N.A., P. Borthen, M. Fieber Erdmann, H.H. Strehblow y E. Holub Krappe. 2000. An in situ grazing incidence X-ray absorption study of ultra thin Ru_xSe_y cluster-like electrocatalyst layers. *Electrochimica Acta*. 45: 4227-4236 p.
- Vassos Basil H. y W. Ewing Galen. 1987. Electroquímica analítica. Limusa. México. 303 p.
- Vincent Crist B. 2001. Handbook of monochromatic XPS spectra. The elements and native oxides. John Wiley & sons, LTD. New York. 519 p.
- Wang Y. y D.O. Northwood. 2008. An investigation into the nucleation and growth of an electropolymerized polypyrrole coating on a 316L stainless steel surface. *Thin Solid Films*. 516: 7427–7432 p.
- Web Sigma Aldrich. 2009. <u>http://www.sigmaaldrich.com/mexico.html</u>. Agosto del 2009.

APENDICE A

Microscopio electronico de barrido (SEM).

La microscopía electrónica es una técnica de caracterización utilizada en la catálisis para conocer y estudiar la microestructura de un catalizador. Se dirige principalmente a determinar el tamaño y la forma de partículas soportadas, aunque también permite obtener información sobre su composición química, estructura interna y localización de las partículas.

Los electrones tienen longitudes de onda menores que los rayos X (para 200 kV, $\lambda = 0.025$ Å) por lo que pueden interaccionar más fuertemente con los átomos. En la figura 39, se observan las señales más comunes producidas cuando un haz de electrones interacciona con una muestra. Existen tres tipos de electrones transmitidos, denominados: (1) electrones no dispersados, (2) electrones dispersados elásticamente o difractados y (3) electrones dispersados inelásticamente. Los electrones de tipo 1 y 2 son utilizados para crear imágenes de la muestra analizada, de campo claro y de campo oscuro, respectivamente. También existen tres tipos de señales electrónicas emitidas de la superficie de una muestra expuesta a un haz incidente: (I) electrones retrodispersados con energía cercana a la de los electrones incidentes, (II) electrones secundarios de baja energía (50 eV) los cuales han sufrido diversos procesos de perdida de energía y (III) electrones Auger producidos por la excitación de los átomos. Las señales I y II son utilizadas en el microscopio electrónico de barrido.



Figura 39. Interacción del haz de electrones incidentes sobre una muestra sólida.

Las imágenes de SEM se obtienen en un microscopio electrónico de barrido, el cual posee un cañón donde los electrones son acelerados por una diferencia de potencial de 1 a 30 kV. Este haz de electrones es enfocado por las lentes condensadoras y objetiva, cuya función es obtener un haz lo mas fino posible. Las bobinas deflectoras barren este haz sobre la muestra siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. En el SEM las interacciones fundamentales entre el haz incidente y la muestra son: los electrones secundarios y los retrodispersados. Los electrones secundarios son de baja energía y resulta de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados, son electrones del haz incidente que han interaccionado (colisionado) con los núcleos de los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varia en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra. La señal emitida por los electrones y radiación resultante del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica por cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica amplificada de la muestra.

Con los electrones secundarios se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra, mientras que la imagen originada por los electrones retrodispersados revela diferencias en la composición química por diferencia de contraste. Debido a que la intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, así los átomos pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados.

Los análisis de EDS (Espectrómetro de Dispersión de energía de Rayos X) se obtienen por la interacción de electrones con la muestra, también pueden ser detectados en un MEB equipado con un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X. La detección de rayos X se lleva a cabo con un detector de silicio dopado con litio. Este material tiene la característica de que produce pares de electrón-hueco cuando un rayo X pasa por otro material. Los electrones son atraídos por un electrodo de oro de potencial positivo que está colocado al frente del detector, y los huecos por una respectiva placa de potencial negativo en la parte posterior del detector. Si los rayos X tienen mucha energía, entonces produce gran cantidad de electrones y huecos y por lo tanto se detecta una corriente alta. Si los rayos x tienen poca energía, la corriente detectada será mínima. De esta manera, y con la ayuda de la electrónica asociada, se detectan los rayos X de acuerdo con la energía que inciden. El análisis de rayos X (EDS) identifica los elementos presentes en la muestra y en que proporciones se encuentran. Los elementos químicos detectados mediante el EDS se pueden rastrear en un área o en una línea sobre la muestra, obteniéndose un mapa o perfil químico de esa zona que revelará las posibles concentraciones de dicho elemento.

El poder de penetración de los rayos es muy alto y todos los fotones que provienen del volumen de interacción contribuyen a la imagen de este tipo,

limitando su resolución a 1 µm. La eficiencia de colección es baja puesto que los rayos X no pueden ser enfocados con las lentes produciendo velocidades de barrido lentos y tiempos de conteo largos para los análisis cuantitativos.

Espectroscopía de electrones fotoemitidos (XPS).

La espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) es una técnica que se sitúa dentro de la familia de técnicas de espectroscopía fotoelectrónica. Mide la energía cinética de los electrones que son fotoemitidos desde el material cuando se irradia con un haz de rayos X. Es muy utilizada en la caracterización superficial ya que tiene un bajo poder de penetración, típicamente de 1 a 3 nm. Esta técnica fue desarrollada en los años 50 y 60, desde entonces se ha utilizado en el estudio y caracterización de muchos sistemas electrónicos, catalíticos, electroquímicos, etc.

Cuando una muestra sólida es irradiada con un haz monocromático de rayos X puede dar lugar el proceso de emisión de un fotoelectrón, como se esquematiza en la figura 40. El más sencillo es removiendo un electrón de la capa de valencia o de una capa interna del átomo. Solo una fracción de esos electrones excitados abandona la muestra y pasan al vacío. La energía cinética de los electrones fotoemitidos elásticamente es:

$$E_c = E_{hv} - E_B - \Phi \tag{6}$$

Donde E_c es la energía cinética del electrón emitido, E_{hv} es la energía de la fuente de rayos X utilizada, E_B es la energía de enlace del electrón excitado relativo al nivel de Fermi y Φ es la función de trabajo, que depende fundamentalmente del espectrómetro y de la muestra.

Para un determinado átomo se pueden encontrar distintas energías de enlace para los diferentes electrones, que depende del orbital del que proceda, así como del estado de valencia del átomo en cuestión. Por lo que mediante esta técnica podemos obtener tanto información de la composición elemental como del

estado químico de los átomos en al superficie. Como norma general cabe indicar que la energía de enlace se incrementa al aumentar el estado de oxidación del átomo.



Figura 40. Proceso generado por la fotoexcitación y emisión del electrón en XPS.

Los electrones no son emitidos únicamente de forma elástica, también se pueden producir perdidas de energías en el proceso, por ejemplo por el choque inelástico con átomos antes de abandonar la muestra. Este efecto puede producir que el pico principal tenga una deformación en la región de baja energía cinética.

El sistema de la fuente de rayos X y el analizador de energía de electrones se encuentra en una cámara donde se hace alto vacío. El sistema, además, cuenta con un sistema de introducción y manipulación de la muestra s, y un sistema informático que se encarga de controlar el espectro y de procesar los datos adquiridos.

Es necesario trabajar en alto vacío para facilitar que los electrones alcancen el analizador sin que colisionen con moléculas gaseosas residuales, en nuestro cosa se trabajo a una presión de 10⁻⁹ Torr. La cámara de análisis se suele construir en acero inoxidable debido a que es un material con alto coeficiente de permeabilidad, lo que ayuda a mantener el vacío.

Los espectros de XPS se obtienen con un espectrómetro de electrones, equipado con una fuente de rayos X de aluminio (E = 1486.6 eV) o de magnesio (E = 1253.6 eV). Los rayos X son generados bombardeando un ánodo con electrones de alta energía procedente de un filamento caliente. La emisión generada está compuesta por diferentes líneas, resultado de las diferentes transiciones electrónicas que pueden sufrir los niveles electrónicos. La más intensa es la K $\alpha_{1,2}$, aunque también existen otras como K α_3 y K α_4 de menor energía. Normalmente solo se emplean dos materiales como ánodo, Al y Mg, debido a que cumplen los siguientes requisitos:

- Mínima anchura de banda en el espectro de fotones de rayos X para minimizar a su vez la contribución a la anchura de los picos obtenidos, en XPS.
- Energía suficiente para excitar la fotoemisión de al menos un nivel electrónico de todos los elementos, excepto H y He, debido a la deficiencia de electrones del nivel 1s de estos elementos.
- Fabricación sencilla del ánodo.
- Alta conductividad térmica para una disipación de calor eficiente. Hay que tener en cuenta que la diferencia de potencial entre el ánodo y el filamento puede situarse alrededor de 15 kV.

El analizador de energía de electrones mide la distribución de los electrones emitidos desde la muestra. El analizador utilizado por estos equipos es del tipo CMA, el cual consta de dos cilindros concéntricos cada uno de ellos con un potencial negativo diferente, con una superficie equipotencial media entre ellos. De forma que según la energía de los electrones, estos sufren una menor o mayor deflexión a lo largo de la trayectoria entre los dos hemisferios. Los electrones de alta energía moviéndose a velocidades relativamente altas chocan con el hemisferio externo, mientras que los electrones de baja energía son desviados y chocan con el hemisferio interno. Esto permite la cuantificación de los electrones de una determinada energía mediante los detectores de electrones situados a tal efecto en la zona de impacto.

Cuantificación del espectro XPS

En un espectro XPS, el área bajo la curva de la transición se relaciona con el porcentaje de cada elemento presente. Al medir al área bajo la curva se determina la concentración atómica relativa para cada elemento. La intensidad o número de fotoelectrones emitidos en una transición esta dado por:

$$I_{ij} = n_{ij} f \sigma_{ij} \theta y \lambda A T \tag{7}$$

Donde I_{ij} = área del pico *j* del elemento *i*, n_{ij} = concentración del elemento *i* a una distancia z dentro de la superficie (átomos/cm³), *f* = flujo de rayos X (fotones/cm²-s), σ_{ij} = sección eficaz de fotoionización del pico *j* del elemento *i*, θ = ángulo de salida de los fotoelectrones medidos respecto a la normal de la superficie, *y* = probabilidad de emisión de fotoelectrones normal a la superficie, λ = camino libre medio de los fotoelectrones (nm), *A* = área de detección de electrones provenientes de la muestra, *T* = eficiencia en la detección de electrones.

De la ecuación anterior se tiene que:

$$n_{ij} = \frac{I_{ij}}{f\sigma_{ij}\theta y \lambda AT}$$
(8)

El denominador de la ecuación anterior se define como el factor de sensibilidad S.

La expresión general para determinar la fracción atómica de elementos presentes es la siguiente:

$$C_x = \frac{n_x}{\sum n_i} = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum \frac{I_i}{S_i}}$$
(9)

Donde la suma se realiza sobre todos los elementos detectados.

Curvas de electro-oxidación



Figura 41. Curvas de electro-oxidación en metanol de las siguientes muestras: de control, 24M3 y la 0N1.



Figura 42. Curvas de electro-oxidación en metanol de las siguientes muestras: de controlp, 24M3P y la 0N1P.



Figura 43. Curvas de electro-oxidación en ácido fórmico de las siguientes muestras: de control, 24M3 y la 0N1.



Figura 44. Curvas de electro-oxidación en ácido fórmico de las siguientes muestras: de controlp, 24M3P y la 0N1P.

Deconvolución del pico principal del platino



Figura 45. Deconvolución del pico del platino $4f_{7/2}$ de la muestra de controlp.



Figura 46. Deconvolución del pico del platino $4f_{7/2}$ de la muestra 24M3P.