

UCH-FC
SOC-a
P127
c.1

**REGULACION DE PROPIEDADES FISICAS EN
COMPUESTOS DE INTERCALACION HIBRIDOS
ORGANICOS / INORGANICOS**



**Tesis
Entregada a la
Universidad de Chile
en Cumplimiento Parcial de los Requisitos
para optar al Grado de
Doctor en Química**

Facultad de Ciencias

Por

JAIME PAEZ CARREÑO

2005

Director de Tesis: Dr. Guillermo González Morága

**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS**



**INFORME DE APROBACION
TESIS DE DOCTORADO**

Se informa a la comisión de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato

JAIME PAEZ CARREÑO

Ha sido Aprobada por la comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 09.de Junio de 2004.

Director de Tesis.

Dr. Guillermo González Moraga

A large, stylized handwritten signature in blue ink, appearing to be "G. González Moraga".

Comisión de Evaluación de Tesis

Dr. José Zagal (Presidente).

Dr. Víctor Manríquez.

Dr. Galo Cárdenas Triveño.

Dr. Maria Teresa Garland.

Dr. Jaime Retuert de la Torre.

Three handwritten signatures in blue ink, each written over a set of horizontal dashed lines. The signatures are stylized and difficult to read.



AGRADECIMIENTO

Agradezco a mi profesor Dr. Guillermo González, por enseñarme lo que debo hacer y también lo que no debo hacer en este increíble mundo de la química.

Agradezco también a los profesores Nicolas Yutronic y Carlos Díaz, por invaluable apoyo en toda la trayectoria de mis estudios.

En forma muy especial agradezco a mi gran amigo Vladimir Lavayen, por su invaluable ayuda al termino de este camino.

También agradezco a mi familia, padres y hermanos por su incondicional apoyo en todos los proyecto de mi vida.

También agradezco a todos y cada uno de los integrantes de mi comisión, por el aporte entregado a este trabajo.

Finalmente agradezco a las personas anónimas que siempre me ayudaron en este camino.

Laboratorio Microeletronica
Depto de Engenharia de Sistemas Eletrônicos,
Escola Politécnica,
Universidade de São Paulo, psi-epusp.
Dr. Marcelo N. P. Carreño
Dra. Ines Pereira.

Debo agradecer el financiamiento parcial de mis estudios a Fondecyt 2980040 Proyecto PG/041/97 y a los proyectos Fondecyt, 1981082, 1970730, Beca Luis Sepúlveda.

A MI HIJO SEBASTIAN

Capítulo 2

MATERIALES Y METODOS

2.1. Materiales	32
2.2. Técnicas Instrumentales Utilizadas	33
2.2.1. Difracción de Rayos X	34
2.2.2. Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico	34
2.2.3. Microanálisis Elemental	34
2.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido	35
2.2.5. Espectroscopia FT-IR	35
2.2.6. Espectroscopia de Impedancia Compleja	35
2.2.7. Método de las Cuatro Puntas	36

Capítulo 3

INTERCALACIÓN DE LITIO Y POLIACRILONITRILO EN TRIÓXIDO DE MOLIBDENO

3.1 MATRIZ DE MoO ₃	36
3.1.1 SÍNTESIS	37
3.1.2 CARACTERIZACIÓN DE LA MATRIZ MoO ₃	37
3.1.2 .1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	37
3.2 INTERCALACIÓN DE ION Li EN MoO ₃	38
3.2.1 SÍNTESIS	38
3.2.2 CARACTERIZACIÓN	39
3.2.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYO X	39
3.2.2.2. ANALISIS DE ABSORCIÓN ATÓMICA	40
3.3 COINTERCALACIÓN DE LITIO Y POLIACRILONITRILO	40
3.3.1 SÍNTESIS	40
3.3.2 CARACTERIZACIÓN	41
3.3.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	41

3.3.2.2. TERMOGRAVIMETRÍA	41
3.3.2.3. ANÁLISIS ELEMENTAL	42
3.3.2.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	43
3.4 CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA	44
3.5. REFERENCIAS	48

Capítulo 4

INTERCALACION DE LOS COMPUESTOS ANILINA Y PIRROL Y DE LOS POLIMEROS BEMBE Y BEMTE EN PENTOXIDO DE VANADIO

4.1. Síntesis Y Caracterización De La Matriz De V_2O_5	49
4.1.1. Síntesis	49
4.1.2. Caracterización	50
4.1.2.1. Difracción De Rayos X	50
4.1.2.2. Espectroscopía Infrarrojo	51
4.1.2.3. Termogravimetría	53
4.2. Intercalación de Anilina	54
4.2.1. Síntesis	54
4.2.2. Caracterización	54
4.2.2.1. Espectroscopía Infrarrojo	54
4.2.2.2. Difracción de Rayos X	59
4.2.2.3. Termogravimetría	60
4.2.2.4. Análisis Elemental	62
4.3. Intercalación de Pirrol	63
4.3.1. Síntesis	63
4.3.2. Caracterización	63
4.3.2.1. Espectroscopia Infrarrojo	63

4.3.2.2. Difracción de Rayos X	67
4.3.2.3. Termogravimetría	68
4.3.2.4. Análisis Elemental	71
4.4. Intercalación de Bemte	72
4.4.1. Síntesis	72
4.4.2. Caracterización	72
4.4.2.1. Espectroscopía Infrarrojo	72
4.4.2.2. Difracción De Rayos X	75
4.4.2.3. Termogravimetría	76
4.4.2.4. Análisis Elemental	78
4.4.2.5. Microscopía Electrónica de Barrido	79
4.5. Intercalación de Bembe	79
4.5.1. Síntesis	79
4.5.2. Caracterización	80
4.5.2.1. Difracción de Rayos X	80
4.5.2.2. Espectroscopía Infrarrojo	82
4.5.2.3. Termogravimetría	84
4.5.2.4. Análisis Elemental	85
4.5.2.5. Microscopía Electrónica de Barrido	86
4.6. Intercalación de Tetraciano Platinato (II) de Potasio $K_2[Pt(CN)_4]$ en V_2O_5	87
4.6.1. Síntesis	87
4.6.2. Caracterización	87
4.6.2.1. Difracción de Rayos X	87
4.6.2.2. Termogravimetría	89
4.6.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido	90
4.7. Referencias	91

Capitulo 5

DISCUSIÓN

5.1. Polimerización de los Huéspedes Intercalados en V_2O_5 Xerogel	93
5.1.1. Polimerización de Anilina	93
5.1.2. Polimerización del Pirrol en V_2O_5	96
5.2. Análisis Estructural	100
5.2.1. Distancias Interlaminares y Tasas de Intercalación	100
5.2.2. Cálculos Semiempíricos de los Nanocompositos	108
5.2.3. Mecanismo de Intercalación	111
5.3. Referencias	112

Capitulo 6

CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

6.1. Condición Experimental	114
6.1.1. Método Impedancia Compleja	114
6.1.2. Resultados Impedancia Compleja	116
6.1.3. Resultados Método 4 Puntas	121
6.1.4. Método de Pulso y Relajación	127
6.1.5. Consideraciones Generales	129
6.2. Referencias	131

Capítulo 7

CONCLUSIONES

Conclusiones	133
7.1 Intercalación, Polimerización	133
7.2 Análisis Estructural	134
7.3 Conductividad Eléctrica de Compuestos a Base de V_2O_5	136

APÉNDICES

Apéndice A	138
Apéndice B	145
Apéndice C	148
Apéndice D	150

ÍNDICE FIGURAS

Figura. 1.1 Representación esquemática de la reacción de intercalación	10
Figura. 1.2 Representación esquemática de los óxidos laminares	12
Figura. 1.3 Coordinación del catión metálico en las matrices de MoO_3 y V_2O_5	13
Figura. 1.4 Estructura del trióxido de molibdeno	15
Figura 1.5 Modelo planteado por J. Livage	19
Figura 1.6 Modelo planteado por Oka	19
Figura 3.1 Difractograma de compuesto MoO_3	38
Figura 3.2 Difractograma de compuesto $\text{Li}_{0.4}\text{MoO}_3$	39
Figura 3.3 Difractograma del compuesto $\text{Li}_{0.6}\text{PAN}_{1.1}\text{MoO}_3$	41
Figura 3.4 Termograma del compuesto $\text{Li}_{0.6}\text{PAN}_{1.1}\text{MoO}_3$	42
Figura 3.5 Micrografía SEM de la muestra $\text{Li}_{0.6}\text{PAN}_{1.1}\text{MoO}_3$	43
Figura 3.6 Variación del coeficiente de difusión en función de la temperatura	44
Figura 3.7 esquema de retrodonación entre la matriz y el huésped	45
Figura 3.8 Valores de capacidad incremental en función de la cantidad de litio en Li_xMoO_3 .	47
Figura 4.1 Difractograma de V_2O_5 Xerogel	50
Figura 4.2 Espectro infrarrojo de la matriz V_2O_5	52
Figura 4.3 Termogravimetría de V_2O_5 Xerogel	53
Figura 4.4 Espectros infrarrojo de $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, polianilina y del compuesto $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_{0.66}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N})_{0.33}]_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.56 \text{H}_2\text{O}$	56
Figura 4.5 Detalle de las bandas del compuesto de intercalación polianilina / V_2O_5	57
Figura 4.6 Difractograma de (polianilina)/ V_2O_5	58
Figura 4.7 Termograma del compuesto de (polianilina)/ V_2O_5	60
Figura 4.8 Integración del área bajo la curva del Tg de polianilina/ V_2O_5 .	60
Figura 4.9 Espectros Infrarrojo del monómero pirrol y del Compuesto de intercalación (Polipirrol)/ V_2O_5	65
Figura 4.10 Detalle de espectro infrarrojo para el compuesto (polipirrol)/ V_2O_5	66

Figura 4.11 Difractograma del Pirrol/ V_2O_5	67
Figura 4.12 Termograma y derivada del compuesto de intercalación pirrol / V_2O_5	68
Figura 4.13 Integración del área bajo la curva del Tg (Polipirrol) V_2O_5	69
Figura 4.14 Espectro infrarrojo bemte y (bemte) en V_2O_5	74
Figura 4.15 Difractograma del compuesto (bemte) V_2O_5	75
Figura 3.16 Termograma y derivada del compuesto de intercalación bemte / V_2O_5	77
Figura 4.17 Micrografías del compuesto $(C_{20}H_{16}N_2O_2)_{0.15}V_2O_5 \cdot 0.51 H_2O$	79
Figura 4.18 Difractogramas de rayos X para V_2O_5 Xerogel y para el compuesto de intercalación bembe V_2O_5 Xerogel	81
Figura 4.19 Espectro infrarrojo bembe y (bembe) en V_2O_5	83
Figura 3.20 Termograma y su derivada de bembe V_2O_5	84
Figura 4.21 Micrografía SEM de $(C_{26}H_{20}N_2O_2)_{0.22}V_2O_5 \cdot 0.38 H_2O$	86
Figura 4.22 Difractograma del producto de intercalación $K_2[Pt(CN)_4]V_2O_5$ y de la matriz de V_2O_5 Xerogel	88
Figura 4.23 Termograma y derivada de $(K_2[Pt(CN)_4])V_2O_5$	89
Figura 4.24 Micrografía del compuesto de intercalación de $K_2[Pt(CN)_4]/V_2O_5$	90
Figura 5.1 Esquema de intercalación de anilina en V_2O_5 Xerogel	94
Figura 5.2 (a) Alargamiento de cadena, de oligómeros de polianilina y (b) la posible participación del oxígeno	95
Figura 5.3 Esquema de la polimerización de pirrol por vía radicalaria	97
Figura 5.4 Protonación y deprotonación de polipirrol	99
Figura 5.5 Esquema de la orientación del huésped de anilina en la matriz de V_2O_5	102
Figura 5.6 Esquema de las dimensiones del huésped de anilina considerando una unidad de repetición de tres unidades monoméricas	104
Figura 5.7 Dimensiones de la matriz De V_2O_5	105
Figura 5.8 Comparación de las tasas de intercalación teóricas experimentales	107
Figura 5.9 Rotación del huésped en torno al eje B	109
Figura 5.10 Estructura de PANi en V_2O_5	110
Figura 5.11 Dimensiones de la polianilina	110

Figura 6.1 Esquema de una celda simétrica con terminales para determinar conductividad	115
Figura 6.2 Representación de protonación de polianilina	118
Figura 6.3. Conductividades medidas por el método de impedancia compleja de nanocompositos intercaladas con litio	120
Figura 6.4. Conductividad por impedancia compleja de nanocompositos sin litio	120
Figura 6.5. Esquema de las películas utilizadas para medición por método de las cuatro puntas.	121
Figura 6.6. Micrografía SEM del borde del compuesto de intercalación $(C_{26}H_{20}N_2O_2)_{0.22}V_2O_5$ prensado a 50 Mpa	123
Figura 6.7. Curva de difusión de la muestra $Li_{0.1}(Ani)_{0.9}V_2O_5$	128
Figura 6.8. Comparación de conductividad método 4 puntas vs Impedancia valores de $\text{Log}(\sigma)$, para muestras del compuesto sin litio a 26 °C	129
Figura 6.9. Comparación de conductividad método 4 puntas V/S Impedancia valores de $\text{Log}(\sigma)$, de muestras del material con litio A 26 °C	130

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Matrices laminares para reacciones de intercalación	9
Tabla 1.2 Esquema y cronología de polímeros conductores electrónicos	21
Tabla 2.1 Reactivos de partida	33
Tabla 2.2 Parámetros utilizados en la determinación de conductividad electrónica con la técnica EIS	36
Tabla 3.1 Análisis elemental del compuesto PAN _{1.1} MoO ₃	42
Tabla 4.1 Comparación de las bandas de absorción del espectro FT-IR del V ₂ O ₅ Xerogel obtenido, con aquéllas informadas en la literatura	51
Tabla 4.2 Comparación de las bandas de absorción seleccionados de los espectros FT-IR, para el compuesto de anilina / V ₂ O ₅	55
Tabla 4.3 Relación de áreas bajo la curva de la derivada del TG del compuesto de (polianilina)V ₂ O ₅	61
Tabla 4.4 Análisis elemental del compuesto [(C ₆ H ₅ N) _{0.66} (C ₆ H ₆ N) _{0.33}] _{0.7} V ₂ O ₅ + 0.56 H ₂ O	62
Tabla 4.5 Comparación de las bandas de absorción seleccionados de los espectros FT-IR para el compuesto de intercalación de pirrol / V ₂ O ₅	64
Tabla 4.6 Relación de áreas bajo la curva de la derivada del TG del compuesto de (polipirrol)V ₂ O ₅	70
Tabla 4.7 Análisis elemental del compuesto [(C ₄ H ₃ N) _{0.64} (C ₄ H ₅ N) _{0.36}] _{1.33} V ₂ O ₅ + 0.41 H ₂ O	71
Tabla 4.8 Comparación de las bandas de absorción seleccionados de los espectros FT-IR para el compuesto de intercalación de bernte / V ₂ O ₅	72
Tabla 4.9 Análisis elemental del compuesto (C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₂) _{0.15} V ₂ O ₅ + 0.51 H ₂ O	78

Tabla 4.10 Comparación de las bandas de absorción seleccionados de los espectros FT-IR para el compuesto de intercalación de bembé / V_2O_5	82
Tabla 4.11 Análisis elemental del compuesto $(C_{26}H_{20}N_2O_2)_{0.22}V_2O_5 \cdot 0.38 H_2O$	85
Tabla 5.1 Dimensiones del huésped	104
Tabla 5.2 Relación de áreas entre la matriz y el huésped, Tasas de intercalación teórica y experimental	106
Tabla 5.3 Variación experimental de la distancia d para los compuestos de intercalación	107
Tabla 6.1 Resultados de mediciones por impedancia compleja a 26 °C	117
Tabla 6.2 Resultados de mediciones por método 4 puntas a 26 °C	122

RESUMEN

En este trabajo se estudia la utilización de la química de intercalación como herramienta para diseñar y preparar materiales orgánicos-inorgánicos con propiedades especiales. Específicamente, se estudió la síntesis y caracterización, así como la determinación de algunas propiedades estructurales y eléctricas, de compuestos obtenidos por la intercalación de polímeros conductores electrónicos — polianilina, polipirrol — y otros comúnmente considerados como componentes principales de conductores iónicos (poliacrilonitrilo), y copolímeros como Bembe (bencidina + dibenzoilo) y Bemte (bencidina + tereftaldehido) — en matrices laminares del tipo V_2O_5 y MoO_3 . Con ello se pretende aprovechar algunas características de la química de intercalación — por ejemplo, el generar compuestos en los que existan dos o más fases que estén compatibilizadas a nivel nanométrico — para obtener compuestos con propiedades nuevas, diferentes de cada una de las fases por las que están constituidos. Interesan principalmente propiedades relacionadas a su comportamiento como conductores eléctricos y/o iónicos.

Los productos se obtienen en algunos casos, como en el V_2O_5 , por la inserción directa del huésped; en otras, como en el MoO_3 , a través de una reacción de intercambio con un catión metálico previamente intercalado. En el caso de los polímeros, se utiliza la intercalación del monómero, seguida de un proceso de polimerización *in situ*.

La caracterización de los productos se realiza en general por análisis elemental, análisis térmico y difracción de rayos X de muestras policristalinas. Así se establece tanto la composición como el grado de pureza de las fases obtenidas así como también la variación de las distancias interlaminares de los compuestos de intercalación. Los productos descritos en este trabajo presentan las siguientes estequiometrías; para el derivado de Bemte $(C_{20}H_{16}N_2O_2)_{0.15}V_2O_5 \cdot 0.51H_2O$, para el derivado de Bembe $(C_{26}H_{20}N_2O_2)_{0.22}V_2O_5 \cdot 0.38H_2O$ para el derivado de polipirrol $[(C_4H_3N)_{0.64}(C_4H_5N)_{0.36}]_{1.33} V_2O_5 \cdot 0.41H_2O$ y para el derivado de polianilina $[(C_6H_5N)_{0.66}(C_6H_6N)_{0.33}]_{0.7}V_2O_5 \cdot 0.56 H_2O$

Para los correspondientes compuestos litados la caracterización se complementa con análisis del contenido de litio por absorción atómica. Las estequiometrías de los compuestos obtenidos corresponden a las siguientes fórmulas $Li_{0.1}[(C_6H_5N)_{0.66}(C_6H_6N)_{0.33}]_{0.7}V_2O_5 \cdot 0.56 H_2O$ y $Li_{0.1}[(C_4H_5N)_{0.12}(C_4H_2N)_{0.49}]_{0.5}V_2O_5$

La caracterización estructural de los productos se realizó esencialmente por difracción de rayos X, espectroscopía FT-IR y microscopía electrónica de barrido. Todas ellas corroboran que los procesos son del tipo topotáctico. Es decir, que mantienen la estructura cristalina laminar del anfitrión modificándose solo el eje perpendicular al plano de las láminas (eje c).

Las características de los productos como conductores eléctricos se estudió determinando su conductividad eléctrica. Las medidas se realizaron utilizando corriente alterna, mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), así como corriente continua, utilizando el método de las cuatro puntas. Para las medidas con EIS se utilizaron pastillas prensadas de polvos policristalinos y para las mediciones por el método de las cuatro puntas se utilizaron láminas ordenadas de los productos. De esa manera, las primeras corresponden a una medida del seno del sólido (bulk), mientras las segundas reflejan mejor las propiedades de la superficie. Los resultados obtenidos, que muestran que la conductividad a lo largo de la superficie es alrededor de dos órdenes de magnitud mayor que aquella en el seno de sólidos, son acordes con anisotropía intrínseca de los productos así como con la facilidad con que éstos pueden originar muestras macroscópicamente anisotrópicas.

ABSTRACT

The aim of this work was to use the intercalation chemistry as a tool for designing new organic-inorganic materials with special properties such as ionic and electronic conductors. Specifically, we studied the synthesis and characterisation, so as the determination of some structural and electric properties, of compounds obtained by the intercalation of electronic conductive polymers — polyaniline, polypyrrol — and others commonly considered as the main component of ionic conductors — polyacrylonitrile, and copolymers such as Bembe (bencidine + dibenzoilo) and Bemte (bencidine + tereftaldehido) — in lamillar matrices of the type V_2O_5 xerogel and MoO_3 . In this work, we pretend to use some characteristics of the intercalation chemistry — for example the generation of compounds where there are more than one phase to the nanometric level — for obtaining new products with properties different to those of the individual components. We are at most interested in the properties related to the behaviour of these materials as ionic or/and electronic conductors.

The V_2O_5 products are obtained in some cases by the direct insertion of the guest, in others, such in the case of MoO_3 , though an exchange reaction with a previously intercalated metallic cation. In the case of polymers, the intercalation of a monomer followed by a polymerization process *in situ* has been used.

The characterization of the products was in general achieved by elementary and thermal analysis as well as by X ray diffraction analysis of polycrystalline samples. Thus, both the composition and the purity degree of the obtained phases as well as the variation of the interlaminar distances of the intercalation compounds are determined. The compounds described in this work present the following stoichiometry: For Bemte $(C_{20}H_{16}N_2O_2)_{0.15}V_2O_5 \cdot 0.51H_2O$; for Bembe $(C_{26}H_{20}N_2O_2)_{0.22}V_2O_5 \cdot 0.38H_2O$; for the polypyrrol $((C_4H_3N))_{0.64}(C_4H_5N)_{0.36})_{1.33} V_2O_5 \cdot 0.41H_2O$; and for the polyaniline $((C_6H_5N))_{0.66}(C_6H_6N)_{0.33})_{0.7}V_2O_5 \cdot 0.56H_2O$.

For the following lithiated compounds, the characterization is complemented with the analysis of the Lithium content by atomic absorption. The stoichiometries of the obtained products are the following:
 $Li_{0.1}((C_6H_5N)_{0.66}(C_6H_6N)_{0.33})_{0.7}V_2O_5 \cdot 0.56H_2O$,
 $Li_{0.1}((C_4H_5N)_{0.12}(C_4H_2N)_{0.49})_{0.5}V_2O_5$.

The structural characterization of the products was performed by using X-ray diffraction (XRD) of both powders and films, FT-IR Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM). All of these techniques confirm the hypothesis, that the processes are fopotatic; this means that the lamellar crystalline structure of the host is retained, while the perpendicular axe to plane of the films the interlayer (axe c) is modified.

The characteristics of the products as electrical conductors were studied by determining their electrical conductivity. The measurements were achieved using altern current (ac) by Impedance Complex Spectroscopy (EIS), as well as using direct current (dc) by the four-point-probe methods. In the EIS measurements, pressed pellets of the polycrystalline powder coated with gold contacts. For the four-point-probe method, ordered films were used. Thus, it was possible to compare the measurements in the bulk (EIS) with those on the surface (four probe). Results show that the electrical conductivity the surface is about two orders of magnitude higher than that in the bulk, that agreeing with the intrinsic anisotropy and the macroscopic plasticity of these materials.

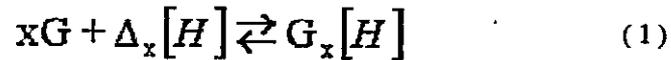
CAPITULO 1

CONCEPTOS GENERALES DE COMPUESTOS LAMINARES

1.1 Reacciones de intercalación en compuestos laminares

Las reacciones de intercalación son reacciones en las que una especie huésped (molécula o ion) es insertada en una red sólida laminar sin afectar mayormente el arreglo de la estructura sólida. A diferencia de procesos de estado sólido normales, las reacciones de intercalación no involucran rompimientos importantes de enlaces y por lo tanto requieren de una química y características estructurales especiales para que ocurra. En particular, la intercalación requiere que la especie huésped tenga una estructura fuertemente covalente de átomos que no cambie en la reacción y que, además, posea sitios vacantes en la estructura que estén interconectados y tengan un tamaño apropiado para permitir la difusión de la especie huésped en el sólido. Las reacciones pueden ocurrir a temperatura ambiente pero, en general, la temperatura de reacción necesita ser lo suficientemente alta para facilitar la difusión de la especie huésped, pero no tan alta como para afectar los enlaces de la estructura de la matriz o permitir la ocurrencia de reacciones químicas no deseadas. Los requerimientos para que la estructura del sólido se mantenga prácticamente sin cambios durante la reacción implica que los compuestos de intercalación se comporten con frecuencia como fases metaestables. La

reacción general puede ser descrita esquemáticamente siguiendo la notación usada por Schoellhorn [1]:



donde G es la especie huésped, Δ sitios vacantes de red y H la especie anfitrión. Como se indica en la expresión (1) las reacciones de intercalación son usualmente reversibles.

A pesar de las restricciones estructurales y químicas en las reacciones de intercalación, diferentes tipos de compuestos satisfacen los requerimientos para al menos alguna especie huésped.

Los diferentes tipos de matrices laminares se pueden clasificar por la carga neta existente en la estructura laminar, como se ilustra en la Tabla 1.1 [1]

Tabla. 1.1 Matrices Laminares para Reacciones de Intercalación

<u>Matriz Neutra</u>		
Grafito		
MX_2	(M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W;	X = S, Se, Te)
MPX_3	(M = Mg, V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, In;	X = S, Se)
MoO_3, V_2O_5		
$MOXO_4$	(M = V, Nb, Ta, Mo;	X = P, As)
MOX	(M = Ti, V, Cr, Fe;	X = Cl Br)
<u>Matriz carga negativa</u>		
AMX_2	(A = grupo Al; M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni;	X = O, S)
Arcilla y Silicatos		
Titanatos	Ej. $K_2Ti_4O_{16}$	
Niobatos	Ej. $K[Ca_2Na_{n-3}Nb_nO_{3n+1}]$	$3 < n < 7$
$M(HPO_4)$	(M = Ti, Zr, Hf, Ce, Sn)	
<u>Matriz carga positiva</u>		
Hidrotalcitas	$LiAl_2(OH)_6OH \cdot 2H_2O, Zn_2Cr(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$	

Todos estos compuestos se caracterizan por fuertes uniones intralaminares y enlaces interlaminares relativamente débiles. Ello es específicamente válido para los compuestos neutros en que los enlaces interlaminares son predominantemente del tipo van der Waals, existiendo en el espacio interlaminar una red de sitios vacíos conectados entre si. En los sistemas laminares cargados, las láminas están retenidas por fuerzas electrostáticas y los espacios interlaminares están parcial o completamente llenos por iones o por una combinación de iones y moléculas de solvente. Los compuestos de la Tabla 1 pueden ser, además, clasificados de acuerdo al tipo de interacción química que presentan. En las reacciones de intercambio iónico o molecular, el fragmento laminar mantiene la carga: Tales reacciones se

encuentran por ejemplo en arcillas, silicatos laminares, titanatos ternarios de metales alcalinos así como en fosfatos ácidos. En muchas reacciones de compuestos de metales de transición, sin embargo, la red sólida es reducida u oxidada y el balance de carga total se mantiene por la intercalación o deintercalación de especies cargadas hacia o desde el espacio interlaminar respectivamente. Los compuestos de metales de transición de la Tabla 1 que muestran un comportamiento redox constituyen nuestro principal foco de interés.

En la Figura 1.1 se ilustra esquemáticamente una reacción de intercalación de un compuesto laminar. La reacción comienza en el borde del cristal y transcurre a través del mismo hasta obtenerse el producto final; al término de la reacción éste presenta una estructura expandida en dirección perpendicular a las láminas.

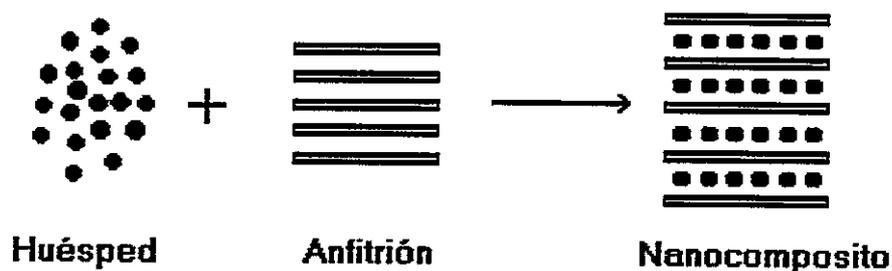


Figura. 1.1 Representación esquemática de la una reacción de Intercalación

El proceso de intercalación redox puede ser descrito en forma general por una extensión de la ecuación (1)



Los compuestos formados por intercalación vía ecuación (2) pueden, además, reaccionar por intercambio iónico e intercalación de solvente. Las reacciones anteriores corresponden a la intercalación de cationes; sin embargo, la intercalación de aniones también es posible [1]. Las reacciones definidas por la ecuación (2) han sido llamadas reacciones redox reversibles topotácticas y son comúnmente de interés por variadas razones. Entre ellas porque las reacciones de intercalación proporcionan nuevas rutas para la síntesis de sólidos metaestables, estabilizados sólo cinéticamente; ello permite controlar sistemáticamente cambios en las propiedades físicas, particularmente las propiedades electrónicas y magnéticas de las redes anfitrionas.

1.2 Óxidos de metales de transición laminares

Estructuras laminares simples con un "gap" o brecha de van der Waals simple se encuentran solo en los óxidos con cationes de metales de transición con altos estados de oxidación capaces de formar múltiples enlaces covalentes fuertes con el oxígeno, como MoO_3 , V_2O_5 y $MOXO_4$ ($M = V, Nb, Ta$ y $X = P, As$). En ausencia de estos enlaces covalentes fuertes, la estructura laminar del óxido es desestabilizada por las repulsiones electrostáticas entre las cargas

negativas de los iones oxígeno que no son suficientemente compensadas por las fuerzas atractivas de van der Waals. Las matrices de óxidos de metales de transición pueden estabilizarse cuando la repulsión electrostática disminuye por la presencia de cationes o por enlaces de hidrógeno. Los tres tipos de situaciones que pueden encontrarse están ilustrados en la Figura 1.2. Los óxidos del tipo I muestran el mismo tipo de química de reducción topotáctica que presentan los dicalcogenuros; mientras que las reacciones del tipo II involucran principalmente intercambio de iones y la intercalación es oxidativa.

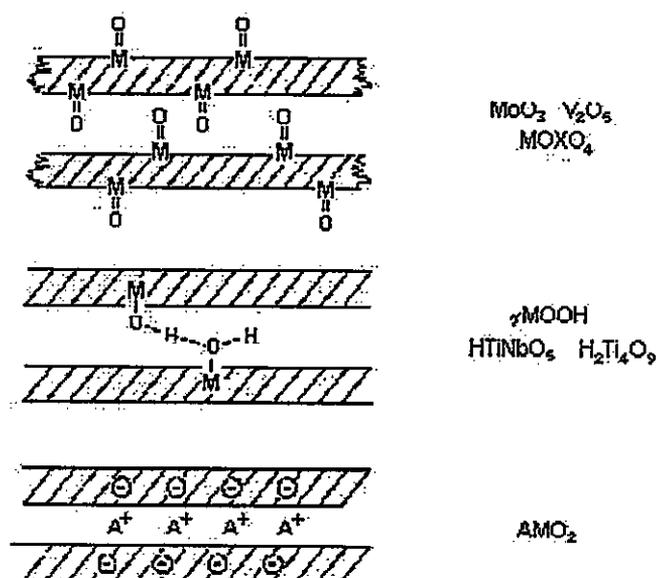


Figura. 1.2 Representación esquemática de los óxidos laminares

1.3 Óxidos de Metales de Transición con altos Estados de Oxidación

En esta sección se discutirán los compuestos de MoO_3 y V_2O_5 . Cada compuesto contiene un ion de metal de transición en un entorno octaédrico fuertemente distorsionado, derivado del enlace $d_\pi - p_\pi$ entre los átomos de oxígeno y el ion catiónico. La coordinación del catión metálico en los dos óxidos se muestra en la Figura 1.3; en cada caso el enlace M-O más corto es perpendicular al plano de las láminas.

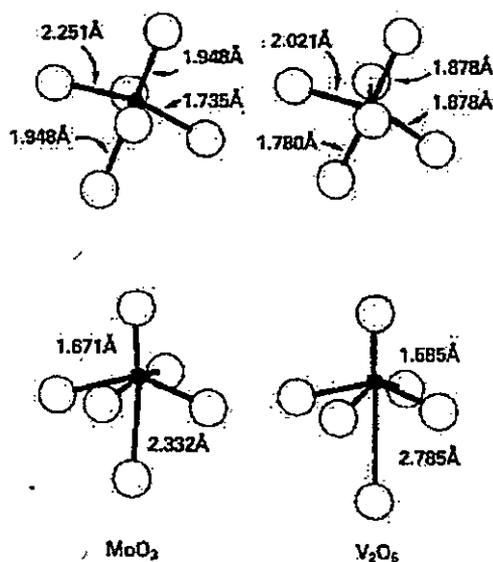


Figura. 1.3 Coordinación del catión metálico en las matrices de MoO_3 y V_2O_5



1.3.1 Trióxido de Molibdeno

Las láminas individuales de MoO_3 están separadas por un "gap" de van der Waals y, consecuentemente, el óxido puede participar en reacciones redox topotácticas. Véase Figura 1.4. El trióxido de molibdeno puro es de un color blanco cuando está completamente oxidado; pero las intercalaciones reductivas producen tanto un incremento en la conductividad eléctrica así como un cambio de color pasando de blanco a un azul oscuro metálico, aún ante un pequeño grado de reducción

La intercalación de hidrógeno en MoO_3 es la reacción redox más extensamente estudiada. La química correspondiente a la reducción de MoO_3 en ácidos acuosos muestra que los productos son especies que pueden ser formuladas como H_xMoO_3 [1]. Estudios posteriores han mostrado que los "Hidruros Bronzes" pueden ser preparados tanto por reducción electroquímica en solución ácida como por reducción química (en exceso de hidrógeno) empleando como catalizador un metal noble (platino).

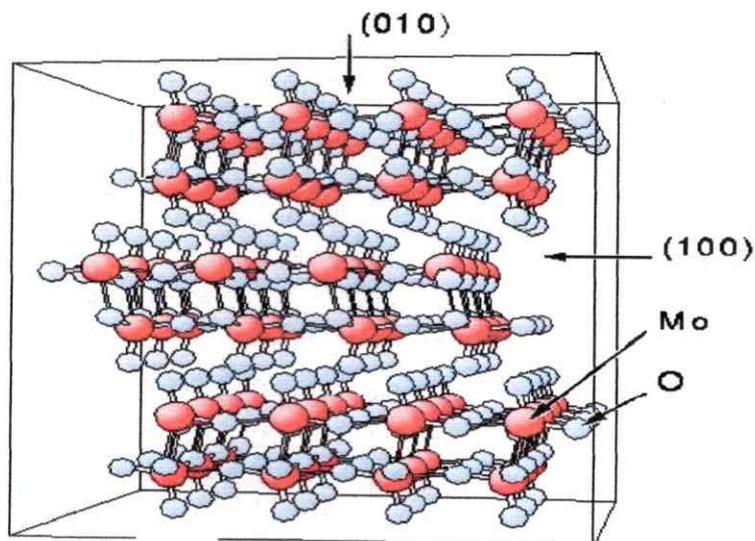


Figura. 1.4 Estructura del Trióxido de Molibdeno

Los compuestos de intercalación de hidrógeno son ácidos de Brønsted y reaccionan con bases de Lewis, L, para formar compuestos de intercalación de composición general $\text{L}_y\text{H}_x\text{MoO}_3$. Así por ejemplo el $\text{H}_{0.5}\text{MoO}_3$ reacciona con piridina para dar una fase de composición $(\text{piridina})_{0.3}\text{H}_x\text{MoO}_3$ con una separación interlaminar cercana a los 5.8 Å [1,2]. Sólo algunas de las moléculas de piridina intercaladas están protonadas quedando esos cationes de piridina estabilizados por enlaces de hidrógeno con moléculas de piridina neutra. Tales arreglos habrían sido primeramente propuestos para compuestos de dicalcogenuros con piridina [2]. Contrariamente a lo que se conoce con dicalcogenuros, la intercalación redox de piridina en MoO_3 no ocurre cuando el agua se remueve totalmente.

En otros aspectos la intercalación química de MoO_3 se asemeja a la de los dicalcogenuros. Reducciones en electrólitos acuosos neutros conducen a la formación de compuestos de intercalación de cationes hidratados que pueden intercambiar fácilmente iones o moléculas de solvente. Las diferencias en el comportamiento relacionado con el de los dicalcogenuros está relacionado a la importancia relativa del enlace de hidrógeno con las láminas de óxido y la alta estabilidad de las fases hidrogenadas. Así por ejemplo, el compuesto $\text{Na}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoO}_3$ se convierte en $\text{Na}_{0.5-x}\text{H}_x(\text{H}_2\text{O})\text{MoO}_3$ al lavarlo con agua. El tratamiento con ácido diluido produce $\text{H}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoO}_3$ y, tras un proceso de deshidratación irreversible, se obtiene la forma $\text{H}_{0.5}\text{MoO}_3$. Reacciones de intercambio catiónico en solución acuosa ocurren con rapidez a temperatura ambiente. La separación interlaminar en estos compuestos es dependiente de la energía de hidratación de los cationes interlaminares; sin embargo en este caso no existe una correlación simple entre el espaciamiento interlaminar, la carga y el radio del catión como la que se observa en el caso de los dicalcogenuros.[3]

1.3.2 PENTÓXIDO DE VANADIO

El $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ha inspirado innumerables investigaciones en los últimas décadas debido a la versatilidad de sus reacciones de oxidación y reducción y de intercalación, así como a la capacidad de expandir sus capas y variar sus propiedades eléctricas [4]. Esto último ha generado una intensa búsqueda que

apunta a su potencial aplicación en baterías de litio de alta energía reversibles [5,6]. El xerogel ha sido usado como material anfitrión para la intercalación de una gran variedad de especies atómicas y moleculares, incluyendo polímeros conductores eléctricos y aislantes. A pesar de décadas de investigación con $V_2O_5 \cdot nH_2O$, su estructura atómica no ha sido comprendida enteramente debido a que no forma cristales y solo existe como partículas tipo cinta de 10 nm de ancho y aproximadamente 1 μm de longitud [4]. No obstante, el xerogel no es amorfo, presentando un ordenamiento laminar como lo indican las intensas reflexiones 00l observadas en su difractograma, Figura 3.3. La limitación de los parámetros de difracción, que no son picos de Bragg agudos, hace imposible determinar una estructura tridimensional (3D) por métodos cristalográficos tradicionales. Sin embargo, los difractogramas muestran un número de reflexiones tipo Bragg pequeño, indicando un rango intermedio de orden, y un pronunciado componente difuso, que le da características de un material nanocristalino [7]; esto es, con un buen ordenamiento en la estructura local. La coherencia estructural está limitada a longitudes en la escala nanométrica. [8] La estructura del $V_2O_5 \cdot nH_2O$ es un tema científico importante debido a que su elucidación es la llave para mejorar la comprensión y explotación de las propiedades de sus derivados.

Dos modelos estructurales han sido propuestos para el $V_2O_5 \cdot nH_2O$. En el primero Livage y colaboradores proponen que el xerogel es un

empaquetamiento de monolaminas corrugadas formadas por unidades de VO_5 con una separación de aproximadamente 2.9 Å, con las laminas en una distribución relacionada estrechamente con la que se observan en el cristal de V_2O_5 [4,7,9].

Por otro lado, Oka y colaboradores [10,11,12] proponen que el $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ está compuesto de bilaminas de V_2O_5 de acuerdo a la estructura cristalina del $\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (A = Na, K) [13,14]. Este modelo está fuertemente soportado por estudios de absorción de rayos X polarizados y AXFS (X-ray Absorption Fine-Structure) en películas de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [15]. Aquí se utiliza como modelo comparativo el encontrado en $\text{Na}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$. Esta estructura caracteriza un empaquetamiento bilaminar de V_2O_5 a lo largo del eje c en una celda unitaria monoclinica (grupo espacial $C2/m$) con parámetros de $a = 11.663\text{Å}$, $b = 3.653\text{Å}$ y $c = 8.92\text{Å}$ y $\beta = 90.91^\circ$

Sin embargo ningún modelo puede explicar completamente los patrones de rayos X observados; ninguno entrega una descripción de la estructura atómica en términos de parámetros significativos tales como celda unitaria y coordinaciones atómicas.

La estructura 3D del $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se ha descrito por la técnica de "Función de Distribución de Pares Atómicos" (PDF) [7]. Por otra parte la estructura de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ xerogel puede ser descrita como un ensamble bilaminar bien

definido de monolaminas de V_2O_5 formadas por unidades pirámide cuadradas de VO_5 con moléculas de agua residiendo entre ellas. Los modelos de Livage y Oka, se ilustran en las figuras 1.5 y 1.6 respectivamente. [7]

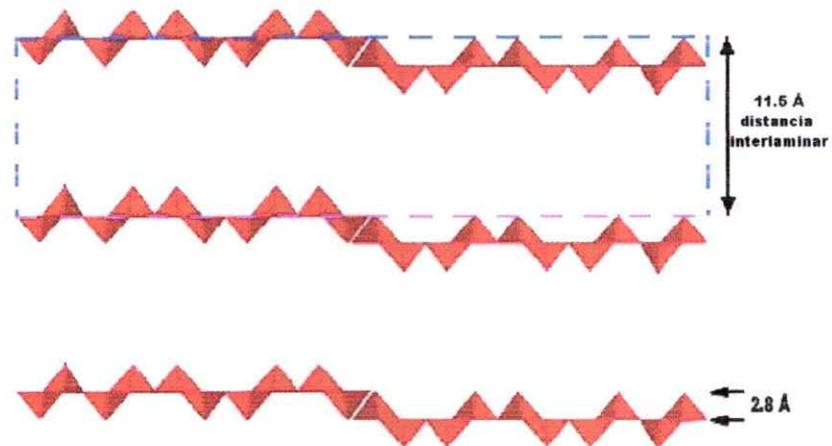


Figura 1.5 Modelo planteado por Livage

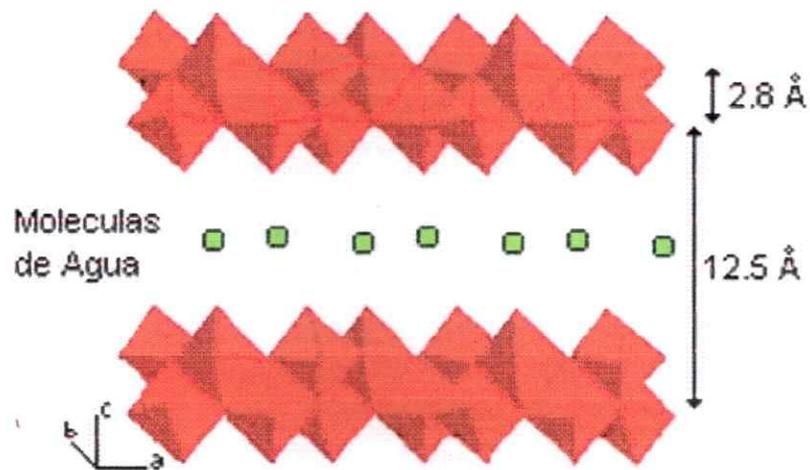


Figura 1.6 Modelo planteado por Oka

1.4 POLÍMEROS ORGÁNICOS CONDUCTORES

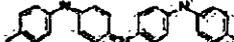
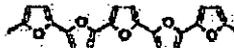
Como para muchos otros sistemas químicos complejos, el origen de los POC se remonta muchos años atrás, antes de que su naturaleza química fuera fehacientemente establecida. Para ilustrar esta evolución podemos tomar la polianilina como ejemplo. El primer antecedente fue establecido en 1835 cuando se informó por primera vez la anilina negra [16]. Durante el resto del siglo XIX y la primera mitad del siglo XX varios trabajos de investigación determinaron la naturaleza química de estos compuestos, así como la manera de obtenerlos mediante la oxidación electroquímica [17]. Estos trabajos básicos fueron fundamentales en ese tiempo en que la única aplicación de la Pani estaba relacionada a la industria de la pintura. [18]

En 1975 ocurre un cambio revolucionario con el descubrimiento que el poli(sulfunitruro) $([SN]_x)$ se convierte en un superconductor a baja temperatura (0.3 K) [19]. Este fue el primer ejemplo de una buena caracterización de un polímero conductor. Dos años mas tarde se informaron altas conductividades, tipo metálicas, para el poliacetileno dopado (PAC), que rápidamente se convirtió en el paradigma de los POC. [20]

Estos descubrimientos marcaron el inicio de una expansión notoria de la investigación de síntesis y propiedades de transporte de polímeros orgánicos conjugados. La química de muchos miembros de esta familia fueron

redescubiertos y reinterpretados permitiendo luego la síntesis de nuevos compuestos. La Tabla 1.2 resume la estructura y la cronología de algunos de los ejemplos más representativos de esta química.

Tabla 1.2 Esquemas Estructurales y Cronología de Polímeros Conductores Electrónicos

Nombre	Rotulo	Año	Estructura
Poliacetileno	PAC	1977	
Polí (p-ferileno)	PPP	1979	
Polí (p-ferilvinileno)	PPV	1979	
Polipirrol	PPi	1979	
Pollanilina	PAni	1980	
Politiofeno	PT	1981	
Polifurano	PF	1981	

Las primeras investigaciones en POC se centraron en los aspectos de síntesis y propiedades conductoras intrínsecas de ese tipo de polímeros.

Las síntesis de estos compuestos están basadas generalmente en la polimerización oxidativa de los correspondientes monómeros [21]. Estas reacciones pueden ser realizadas en presencia de un adecuado agente oxidante en ambiente ácido. En muchos casos la polimerización se puede

realizar por métodos electroquímicos, por ejemplo para PAni, PPy, PT, PPP, Pac. [22]

La caracterización estructural de los sólidos es una tarea difícil debido a su naturaleza amorfa. Análisis químico, de peso molecular, además de espectroscopia IR, han sido las principales técnicas para caracterizar estos productos.

Por otro lado, las propiedades conductoras de estos polímeros, obtenidas por mediciones de resistividad, muestran una marcada dependencia de los parámetros de síntesis, desde la naturaleza del dopaje utilizado hasta la temperatura de la reacción [22]. Ciertamente, la estructura de los polímeros obtenidos es en muchos casos bastante más compleja que las cadenas lineales idealizadas presentadas en el esquema de la Tabla 1. Las complicaciones son muchas y de variados orígenes; a continuación se detallan algunas de las más comunes.

La unión de monómeros en posición meta, en vez de la preferente que es en para, origina en polímeros tales como el PAni efectos drásticos en la conductividad, conduciendo incluso a la formación de derivados aislantes [23].

El comportamiento originado por ramificaciones y crecimiento de estructuras bidimensionales en lugar de cadenas lineales ha sido bien documentado para derivados de polipirrol [24].

Aún si se obtuvieran cadenas lineales, su longitud y, consecuentemente, su peso molecular son altamente dependientes de las condiciones de reacción.

Finalmente, en polímeros heterocíclicos tales como la PANi es posible la protonación. De esa manera el pH de la reacción afecta la carga final del polímero y las reacciones ácido – base dan una riqueza adicional a su comportamiento.

En lo concerniente a las características físicas y químicas de los POC, se han hecho contribuciones tanto teóricas como experimentales. Especialmente determinante fue el interés inicial por las novedosas propiedades como conductores electrónicos. Los POC hicieron que se derrumbara el prejuicio de considerar a los polímeros orgánicos como aislantes genéricos. En relación a sus propiedades de transporte, los POC llamaron la atención de muchos investigadores, químicos, físicos y especialistas en ciencias de los materiales, también por su naturaleza semiconductor. Así fotoconductividad, fotoconversión o emisión de luz fueron propiedades que han llevado a una expansión del campo y a la aplicación de los POC [13]. Especialmente fructífero

en esta etapa de la historia de los POC ha sido el desarrollo de diodos emisores de luz (LED) basados en esos polímeros [25].

Otra propiedad que aumenta el interés de los POC es su reversibilidad electroquímica y su aplicación al desarrollo de las baterías de ion litio como electrodos de inserción [26]. En una reciente publicación Novak y colaboradores [27] compilan un gran número de trabajos con aplicación de POC para baterías recargables.

1.5 INTERCALACIÓN DE POLÍMETROS CONDUCTORES

Es conocida la polimerización en el espacio interlaminar inducida por la intercalación oxidativa de los monómeros orgánicos precursoras con la correspondiente reducción de la matriz [17]. Así, se ha informado la intercalación y posterior polimerización de pirrol en el espacio de van der Waals del sólido laminar FeOCl [16,17]; medidas de rayos X revelan una alta cristalinidad como también un incremento en el espacio interlaminar [16]. También se han tratado otras moléculas que generan buenos conductores como la anilina generadora de polianilina PANi, que es, a su vez, un polímero conductor cuya conductividad puede ser controlada reversiblemente tanto por cambios en su estado de oxidación como también en el grado de protonación [17]; su forma conductora es estable al ambiente.

Los estudios de especies conductoras eléctricas se han enfocado principalmente a moléculas orgánicas tales como anilina, pirrol y tiofeno, entre otras, capaces de originar buenos polímeros conductores eléctricos por oxidación química o electroquímica; sin embargo, una caracterización completa de sus estructuras no ha sido posible debido a su naturaleza amorfa y a su insolubilidad en solventes comunes. Además, debido a limitaciones en su procesamiento, se han dedicado pocos estudios a indagar sus propiedades anisotrópicas [17].

Resultados análogos a los obtenidos con FeOCl se han informado para la intercalación y posterior polimerización de anilina en la matriz $V_2O_5 \cdot nH_2O$ xerogel [6,7] que originan películas del polímero conductor como parte de un composito molecular. También se ha realizado la intercalación y polimerización de estireno en MoS_2 [8,9,10]. En el caso que el poder oxidante de la matriz no es suficiente para inducir la polimerización, ésta puede ser lograda por acción de un agente químico externo [17].

La oxidación de una solución acuosa de pirrol en presencia de MoS_2 lleva a la intercalación y polimerización *in situ* de polipirrol (Ppy). El nanocomposito $(Ppy)_x MoS_2$ muestra una expansión interlaminar de 4,5 Å consistente con una monolamina de polipirrol; este sólido presenta una conductividad de aproximadamente unos tres ordenes de magnitud mayor que el MoS_2 que es un semiconductor tipo p [24].

Los conductores iónicos sólidos más usados consisten en un compuesto de un polímero mezclado con una sal de un anión poco coordinante. El polioxietileno POE ha sido ampliamente investigado como solvente para sales iónicas [27]. El mayor problema que presenta este polímero a ese respecto es su morfología cristalina a temperatura ambiente.

Se conocen algunos trabajos en los que se describe la intercalación de polímeros conductores iónicos, tales como polioxietileno (POE) y polietilenglicol (PEG), en matrices MPS_3 ($M = Mn, Cd$); ello considerando su potencial uso como electrodos en baterías de litio de alta capacidad [23]. Tales intercalaciones se realizan generalmente por reacciones de intercambio con cationes metálicos hidratados.

También se conocen algunos trabajos en los que se describe la intercalación de polioxietileno POE en matrices del tipo MoS_2 , TiS_2 , $MoSe_2$ [28]. En cada caso se origina un aumento significativo del espaciamiento interlaminar, lo cual indica que los oligómeros o polímeros se han intercalado dentro de las galerías. Las intercalaciones se han desarrollado por distintos métodos entre los que se encuentran las reacciones de intercambio de un ión de metal alcalino por el huésped de interés. Por último, Nazar y colaboradores han impulsado la incorporación de un precursor soluble en agua en una matriz de MoO_3 donde la fuerza para la reacción de intercalación surge de la solvatación de los cationes por el POE, al tiempo que el incremento de la

entropía resulta del desplazamiento de moléculas de agua desde la región interlaminar [23].

También se ha informado la caracterización fisicoquímica de los productos de intercalación de POE en V_2O_5 . La síntesis se realiza por la mezcla simple en solución acuosa de POE y V_2O_5 seguida de la evaporación lenta del solvente [24].

1.6 HIPÓTESIS

1. En la intercalación de huéspedes orgánicos monoméricos estos sufren un proceso de oxidación-reducción con la matriz que produce la polimerización *in-situ* de los monómeros para originar polímeros orgánicos conductores (POC), tales como la anilina y pirrol.
2. La capacidad oxidativa de la matriz en su reacción con los monómeros orgánicos genera la formación de huecos que aumenta la conductividad eléctrica de los nanocompositos.
3. La naturaleza laminar del producto facilita la orientación macroscópica por medios mecánicos, por ejemplo, mediante la formación de películas delgadas o la compactación de los sólidos, lo que regula las propiedades anisotrópicas de los productos.

1.7 OBJETIVOS GENERALES

- Contribuir al conocimiento de procesos de intercalación como herramienta para regular las propiedades microscópicas y macroscópicas de los productos.
- Preparación de materiales híbridos orgánicos–inorgánicos con propiedades de conductores eléctricos.

1.8 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntesis y caracterización de productos de intercalación de polímeros conductores electrónicos y conductores iónicos en matrices laminares de óxidos de metales de transición (MoO_3 y V_2O_5).
- Estudio de las relaciones entre las propiedades estructurales con propiedades conductoras y espectroscopicas de los productos.

1.9 REFERENCIAS

- [1] (a) Solid State Chemistry: Compounds, Peter Day, A. K. Cheetham., Editor Day, A. K. Cheetham., Editorial clarendon Press, Oxford, (1993). (b) Basic Solid State Chemistry Anthony R. West, Wiley Editor. Alemania.
- [2] R. Bissessur, J.L. Schindler, C.R. Kannerwurf, M.G. Kanatzidis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **245**, 249 (1994).
- [3] R. Schollhorn, T. Schulte-Nolle and G. Steinhoff, *Journal of the Less-Common Metal* **71**, 71 (1988)
- [4] J. Livage, *J. Chem. Mater.* **3**, 579 (1991)
- [5] M. Lira-Cantu, P. Gomez-Romero, *J Electrochem. Soc.* **146**, 4139 (1999)
- [6] G G Goward, F. Leroux, L. F. Nazar, *Electrochim Acta* **43**, 1307 (1998)
- [7] V. Petkov, P. N. Trikalitis, E. S. Bozin, S. J. L. Billinge, T. Vogt, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 10157 (2002)
- [8] V. Petkov, S. J. L. Billinge, P. Larson, S. D. Mahanti, T. Vogt, K. K. Rangan, M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* **65**, 092 (2002)
- [9] J. Livage, O. Pelletier, P. Davidson, *J. Sol.-Gel Sci. Technol.* **19**, 275 (2000)
- [10] T. Yao, Y. Oka, N. Yamamoto, *J. Mater. Chem.* **2**, 337 (1992)
- [11] T. Yao, Y. Oka, N. Yamamoto, *Mater. Res. Bull.* **27**, 669 (1992)
- [12] T. Yao, Y. Oka, N. Yamamoto, *J. Mater. Chem.* **2**, 331 (1992)
- [13] Y. Kanke, K. Kato, E. Takayama-Muromachi, M. Isobe, *Acta Crystallogr.* **C46**, 536 (1990)

- [14] Y. Kanke, K. Kato, E. Takayama-Muromachi, M. Isobe, *Acta Crystallogr.* **C46**, 1590 (1992)
- [15] M. Giorgetti, S. Passerini, W. H. Smyl, *Inorg. Chem.* **39**, 1514 (2000)
- [16] P. Gomez-Romero, M Lir-Cant. N. Casa-Pastor *Solid State Ionics.* **875**, 101 (1997)
- [17] C.-G. Wu, D. C. Degroot, H.O. Marcy, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, Y.-J. Liu, W. Hirpo, M. G. Kanatzidis. *Chem. Mater.* **8**, 1996 (1992)
- [18] P. Gomez-Romero, *Adv. Mater.* **13**, 5,163 (2001)
- [19] Z. F. Li, E. Ruckenstein, *Langmuir*, **18**, 6956 (2002)
- [21] D. B. Le. S- Passerini, F. Coustier, J. Gou, T. Soderstrom, B.B. Owens, W. H. Smryl. *Chem. Mater.* **10**, 682 (1998)
- [22] P. Gomez-Romero, *Adv. Mater.* **13**, 5, 163 (2001)
- [23] P. Gomez-Romero, M Lir-Cantú, *J. Inogr. Mat.* 111 (1999)
- [24] P. Gomez-Romero, M Lir-Cantú. *Recent. Res. Devel. In Physical Chem.* 1 (1997). Trivandrum, India.
- [25] P. Gomez-Romero, M Lir-Cant. *Adv. Mater.* **9**, 2, 144 (1997)
- [26] J.S. Miller, *Adv. Mater*, 5, 671 (1993), J.S. Miller, *Adv. Mater* **5**, 587 (1993).
- [28] C. Arbizzani, M Mastrogostino, L. Meneghello, *Electrochim. Acta* **21**, 125 (1996), J. Brenner, C. Marshall, L. Ellis, N. Tomczyk, J. Heising, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **10**, 1244 (1998)
- [29] B. M. Novak, *Adv. Mater.* **5**, 422. (1993)
- [30] M.A. Santa Ana, E. Benavente, J. Paez, G. González. *Bol. Soc. Chil. Quim.* **45**, 491 (2000)

CAPITULO 2

MATERIALES Y METODOS

2.1. MATERIALES

En esta sección nos limitamos esencialmente a describir los materiales utilizados en los experimentos descritos mas adelante. Considerando que las reacciones de intercalaciones mismas pueden tener una gran incidencia en las propiedades de los productos resultantes, ellas serán descritas y analizadas como resultados en los dos capítulos siguientes.

Los reactivos usados en la síntesis de los compuestos se pueden apreciar en la tabla 2.1; los solventes usados fueron secados utilizando métodos convencionales descritos en la literatura.

Tabla 2.1 Reactivos de Partida

Reactivo	Calidad	Origen
n-Butil Litio	p.a.	Merck
Bromuro de potasio	Grado espectroscopía	Merck
Agua	nanopura	Lab. Biología Molecular
Etanol	99%	Winkler
Hexano	99%	Merck
Cloruro de litio	99%	Merck
Nitrato de litio	99%	Merck
Pentóxido de Vanadio	99.6%	Aldrich
Oxido de Molibdeno	>99%	Aldrich
Hidróxido de Sodio	>99%	Merck
Ácido Clorhídrico	Fumante 17 %	Merck

2.2 TÉCNICAS INSTRUMENTALES UTILIZADAS

En esta sección se describen brevemente los principales instrumentos y métodos utilizados en los experimentos analizados en capítulos siguientes.

2.2.1- DIFRACCION DE RAYOS X

Los difractogramas de muestras policristalinas y laminares se obtuvieron en un difractómetro Siemens D500 con radiación Cu-K α y monocromador de grafito de 1.5418 Å. Las muestras, ya sea pulverizadas o como películas, se colocaron en un porta-muestras convencional sellado con una película de polipropileno.

2.2.2- ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMETRICO

Los análisis termogravimétricos, TG, fueron realizados en un analizador STA 409 NETZCH. Las muestras se calentaron en atmósfera de nitrógeno en crisoles de alúmina. Los parámetros utilizados fueron: velocidad de calentamiento 10 ° C/min, sensibilidad 500 μ V, y un rango de temperatura 25 °C a 600 °C y 25 °C a 800 °C

2.2.3- MICROANÁLISIS ELEMENTAL

Análisis de metal alcalino. La determinación de litio se realizó por espectroscopía de absorción atómica con un espectrómetro Perkin Elmer 360. Las muestras sólidas (10 mg) se disgregaron en agua regia, evaporando a sequedad para después llevarlas a un volumen final de 50 ml. La curva de

calibración se construyó en el rango de 2-10 $\mu\text{g/ml}$ usando como patrón Li_2CO_3 (Merck p.a) . Sensibilidad del método 0.0035 $\mu\text{g/ml}$.

2.2.4- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Las microfotografías se obtuvieron en un equipo PHILIPS EM300. Las muestras se prepararon en soporte de aluminio y se metalizaron con una capa de oro.

2.2.5- ESPECTROSCOPIA FT IR

La espectroscopía infrarroja se realizó con un equipo Perkin Elmer 2000. Las muestras sólidas se prepararon en KBr al 1% y midieron en el rango de 450 a 4000 cm^{-1}

2.2.6- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA

Para las medidas de conductividad se empleó un equipo analizador electroquímico de impedancia PAR modelo 6310 con un programa EIS modelo 398. Para la realización de las medidas se utilizaron pastillas prensadas a 2.5 toneladas métricas; el espesor de la pastilla fue de 1 mm con un diámetro de 6 mm. Los contactos eléctricos fueron laminas de oro de aproximadamente 900 Å

de espesor utilizando un equipo de Deposición Física de Vapor (PVD) en un equipo Pelco SC-6 a intensidad de 0.50 mA.

Los parámetros utilizados en la evaluación de la conductividad se indican en la tabla siguiente:

Tabla 2.2 Parámetros Utilizados en la Determinación de Conductividad Electrónica con la Técnica EIS

Parámetro	Intervalo
Rango de frecuencia	10 ⁵ Hz– 10 Hz
Amplitud de la onda	0.05 V
Puntos por década	15
Rango de temperatura	30-70°C
Condiciones ambientales	atmósfera inerte

2.2.7 MÉTODO DE LAS CUATRO PUNTAS

Las mediciones de conductividad se realizaron en un equipo Four Point Probe modelo FPP-100 Veeco Instruments Inc. a temperatura ambiente. Para la medición de la conductividad se utilizaron películas con espesor de 2-5 μm , medidas en un perfilómetro Alpha-Step 500,

CAPÍTULO 3

INTERCALACIÓN DE LITIO Y POLIACRILONITRILO EN TRIÓXIDO DE MOLIBDENO

3.1 MATRIZ DE MoO₃

3.1.1 SÍNTESIS

La matriz MoO₃ se obtuvo comercialmente (Aldrich 99,5%) así como también por la oxidación de MoS₂ (Aldrich 99%) por calentamiento a 750 °C durante 24 hrs en un horno tipo horizontal marca Heraeus Hanau [1].

3.1.2 CARACTERIZACIÓN DE LA MATRIZ MoO₃

3.1.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El difractograma mostró picos en $d = 6.9 \text{ \AA}$, 3.4 \AA y 2.3 \AA , correspondientes a las reflexiones (020), (040), (060) respectivamente, mostrando un buen grado de cristalinidad, véase Figura 3.1

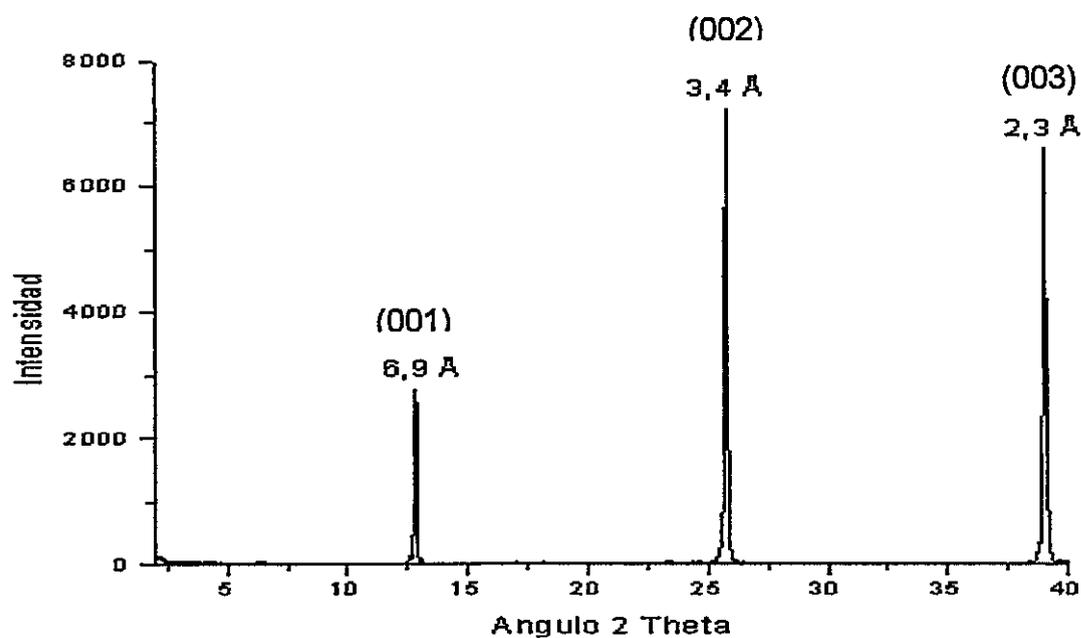
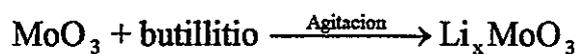


Figura 3.1 Difractograma de compuesto MoO₃

3.2 INTERCALACIÓN DE LI EN MoO₃

3.2.1 SÍNTESIS

Los compuestos litiados se lograron mezclando estequiométricamente *n*-butil litio 1.6 M en *n*-hexano con una suspensión de la matriz en el mismo solvente, con un tiempo de agitación de 24 horas a temperatura ambiente [2].



3.2.2 CARACTERIZACIÓN

3.2.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El difractograma del compuesto $\text{Li}_{0.4}\text{MoO}_3$, veáse Figura 3.2, mostró un pico a 7.08 Å Indicando un corrimiento de 0.18 Å; la pequeña variación del corrimiento de la reflexión (020) se debe a la expansión de la matriz debida a la intercalación del ión litio.

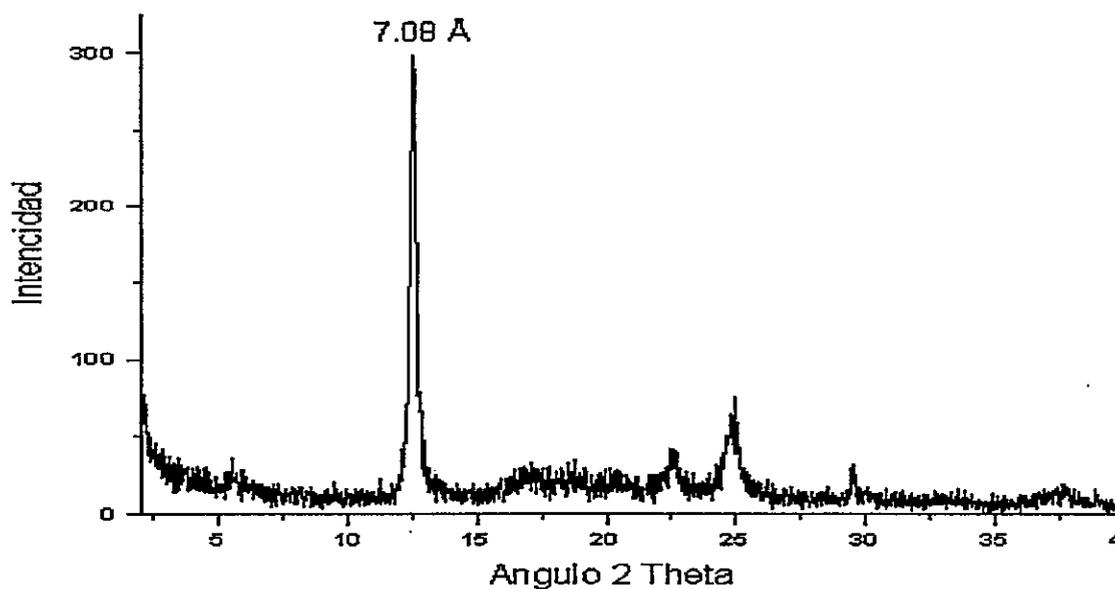


Figura 3.2 Difractograma de compuesto $\text{Li}_{0.4}\text{MoO}_3$

3.2.2.2. ANÁLISIS DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La cantidad de litio presente en la matriz se determinó por absorción atómica, veáse sección 2.2.3, encontrándose que la cantidad de litio es 0.6 mol por mol de óxido de molibdeno, correspondiendo esto a una relación $\text{Li}_{0.6}\text{MoO}_3$

3.3 COINTERCALACIÓN DE LITIO Y POLIACRILONITRILO

3.3.1 SÍNTESIS

Se mezclaron en forma estequiométrica, 1:1, poliacrilonitrilo (PAN) de fórmula $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}$, disuelto en benceno, con la muestra $\text{Li}_{0.6}\text{MoO}_3$; se mantuvo bajo agitación en atmósfera de argón durante 48 horas a temperatura ambiente; el producto fue lavado y separado por centrifugación y posteriormente secado al vacío a temperatura de 50°C .

3.3.2 CARACTERIZACIÓN

3.3.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los difractogramas del compuesto $\text{Li}_{0.6}\text{PAN}_{1.1}\text{MoO}_3$ mostraron un pico en $d = 14.1 \text{ \AA}$ (020) que corresponde a un aumento de 7.5 \AA en la distancia interlaminar; también se observa un pico en $d = 7.4 \text{ \AA}$ (040), veáse Figura 3.3.

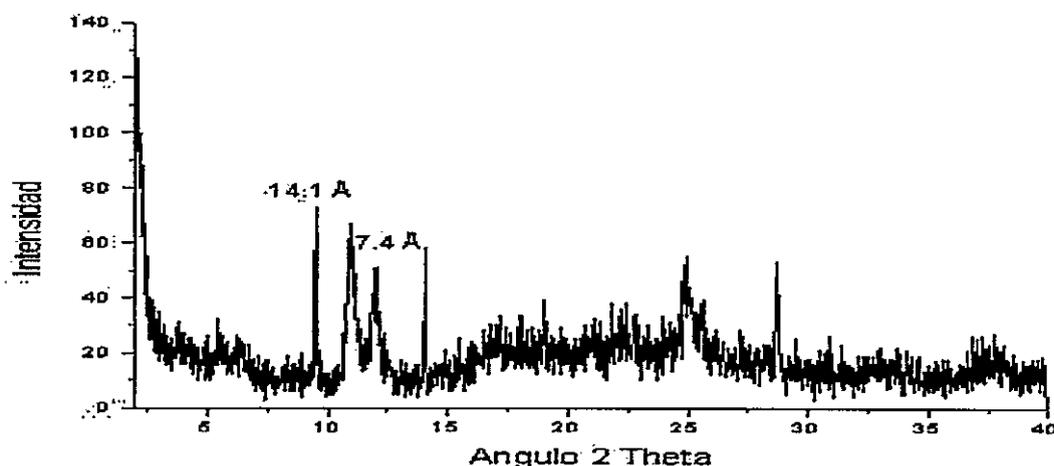


Figura 3.3 Difractograma del compuesto $\text{Li}_{0.6}\text{PAN}_{1.1}\text{MoO}_3$

3.3.2.2. TERMOGRAVIMETRÍA

El análisis termogravimétrico de la muestra $\text{Li}_{0.6}\text{PAN}_{1.1}\text{MoO}_3$, presentó una pérdida total de 21.2 %, lo que da una relación huésped (litio, polímero), matriz de 0.76:1, correspondiendo esto a una fórmula $\text{Li}_{0.6}\text{PAN}_{0.76}\text{MoO}_3$.

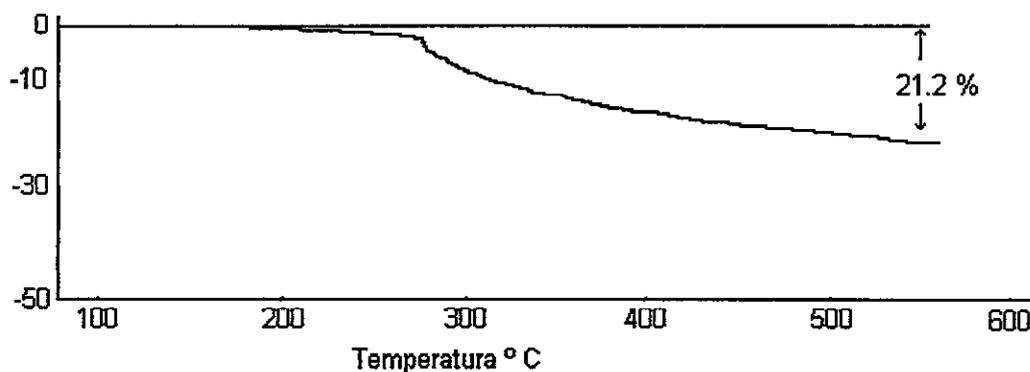


Figura 3.4 Termograma del compuesto $\text{Li}_{0.6}\text{PAN}_{1.1}\text{MoO}_3$

3.3.2.3. ANÁLISIS ELEMENTAL

El resultado del análisis elemental, veáse Tabla 3.1, mostró que existe una buena correlación entre los valores de porcentaje de carbono y nitrógeno; para esta muestra no se determinó la cantidad de litio.

Tabla 3.1 Análisis elemental del compuesto $\text{PAN}_{1.1}\text{MoO}_3$

	% C	% N	% H
Experimental	19.95	7.76	1.79
Calculado	19.94	7.56	2.10

3.3.2.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

La Figura 3.5 muestra una vista del borde del material prensado de la muestra $\text{Li}_{0.6}\text{PAN}_{1.1}\text{MoO}_3$, en la que se observa una estructura laminar.

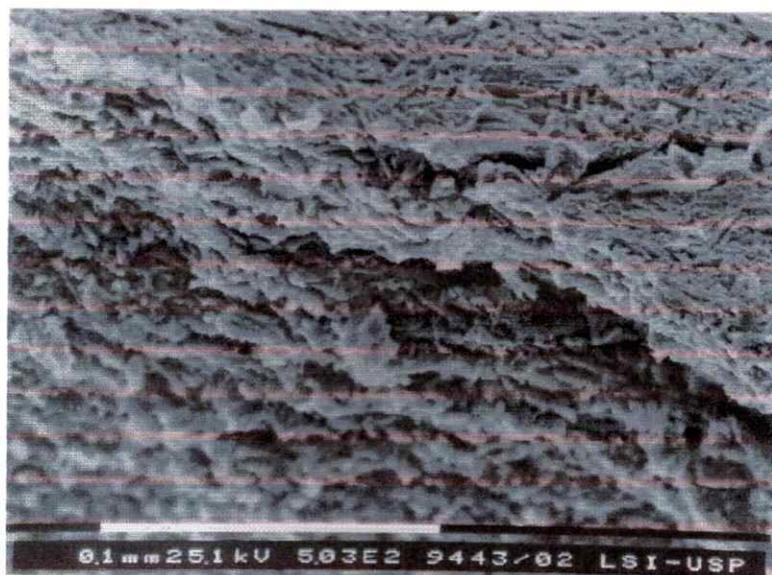


Figura 3.5 Micrografía SEM de la muestra $\text{Li}_{0.6}\text{PAN}_{1.1}\text{MoO}_3$

3.4 CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA

Se determinó el coeficiente de difusión del ión litio en MoO_3 utilizando el método de pulso y relajación galvanostática (ver apéndice D); los resultados se describen en la Figura 3.6. La difusión de litio en la muestra de partida, $\text{Li}_{0.1}\text{MoO}_3$, indica una energía de activación de 0.6 eV [5].

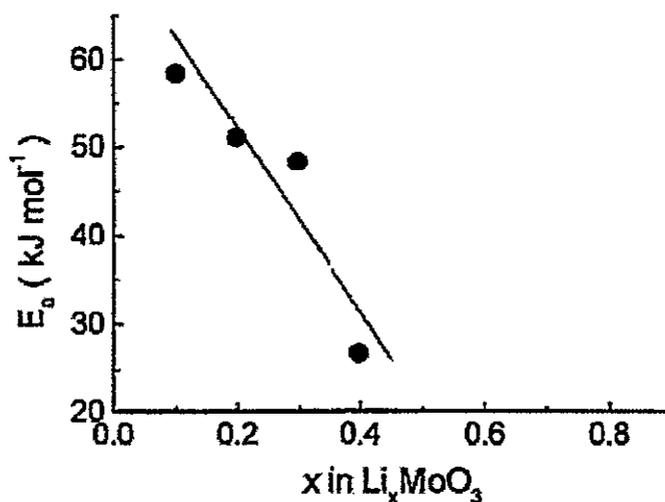


Figura 3.6 Influencia de la concentración de litio en la E_a para la difusión de litio en Li_xMoO_3

Se observa una disminución de la E_a de difusión en el rango de $x = 0.1$ a 0.4.

Contrariamente a lo recién comentado, por ejemplo en el caso de MoS_2 , las energías de activación para la difusión de litio en compuestos de Li_xMoS_2 con $0.1 < x < 0.6$ son prácticamente independientes de la concentración de litio [5]. Ello se ha atribuido a que el efecto de la transferencia de carga desde el litio a la matriz se ve contrareestado por un fenómeno de retrodonación matriz–litio a través de los átomos de azufre. Esto último no es sin embargo posible en el caso del MoO_3 debido a la dureza del oxígeno relativo a la del azufre [5]. Como consecuencia se produciría una acumulación de carga negativa en los oxígenos de la matriz afectando en distinto grado el potencial químico del litio tanto en el estado basal como en el estado activado, veáse Figura 3.7.

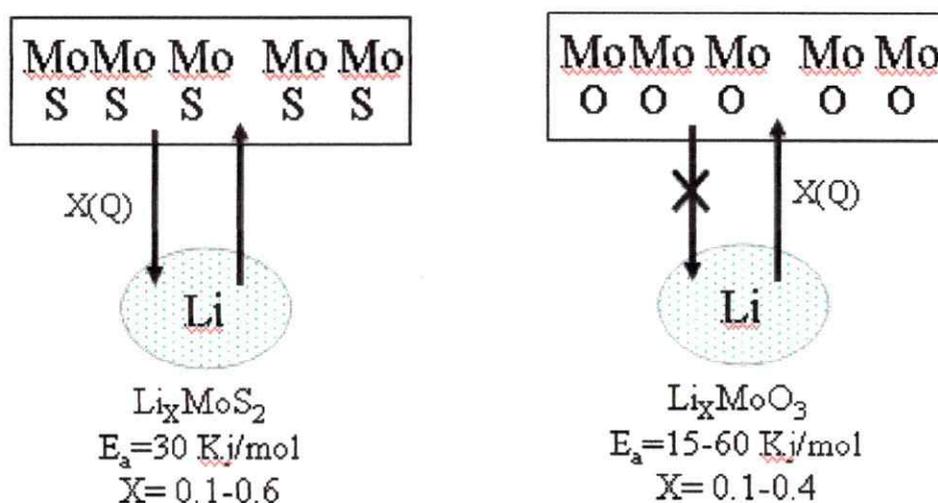


Figura 3.7 Esquema de retrodonación entre la matriz y el huésped.

Una forma de visualizar este fenómeno es analizar la "capacidad de carga", entendida ésta como la tendencia de un átomo o grupo de átomos para admitir carga eléctrica. Este concepto ha sido de hecho utilizado para comprender el efecto de la intercalación de litio sobre el potencial químico del sistema [6,7].

Teóricamente la capacidad de carga K puede ser expresada como la relación entre la carga Q transferida al átomo o grupo de átomos y el correspondiente cambio de potencial químico electrónico [8]

$$K = Q / (\mu_{el}^0 - \mu_{el})$$

donde μ_{el}^0 es el potencial químico antes de la transferencia de carga.

Experimentalmente, K puede ser representada por la "capacidad diferencial" definida como la derivada inversa de la curva del potencial-composición de quasi equilibrio vs. el grado de intercalación, conocida comúnmente como "capacidad incremental" [5,8]. En la Figura 3.8 se muestran los valores de capacidad incremental obtenidos para nuestro sistema Li_xMoO_3 .

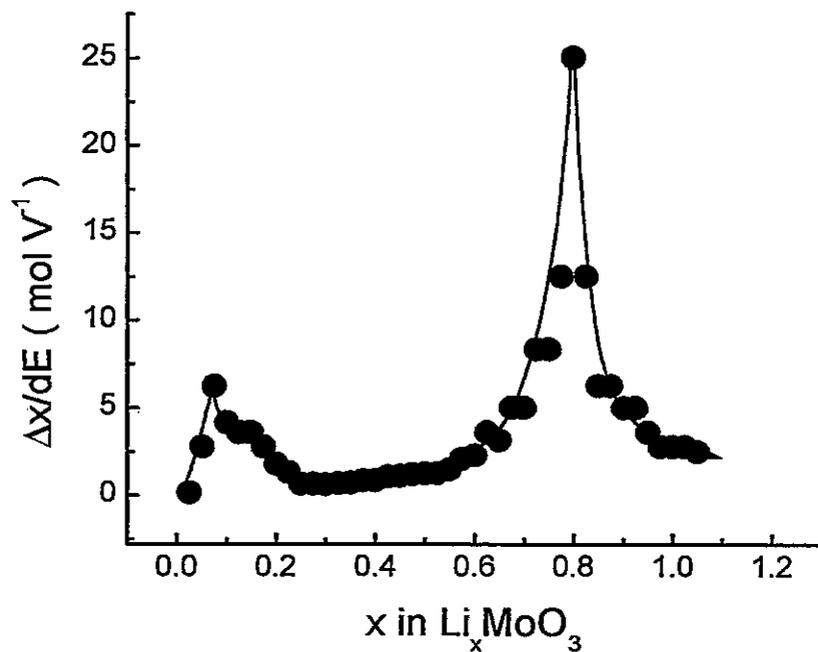


Figura 3.8 Valores de capacidad incremental en función de la cantidad de litio en $Li_x MoO_3$.

En la Figura 3.8 se puede observar que se produce un marcado cambio de la energía potencial del litio a una concentración de litio cercana a 0.8, que podría ser asociada a un cambio en la geometría de los sitios ocupados por el litio.

3.5. REFERENCIAS

- [1] G. Brauer "Química Inorgánica Preparativa", Editorial Reverte, 1956, Primera Edición, España.
- [2] (a) J. P. Pereira, N. Kumagai, N. Kumagai, *J. of Power Sources*. **56**, (1995). (b) C. Julien, I. Ivanov, A. Gorestein. *Mat. Sci. Eng.* **B33**, 168 (1995). (c) J. Khelfa, J. P. Guesdon, A. Gorestein, *Appl. Phys. A.*, **59**, 173 (1994). (d) C. Julien, L. El-Farh, M. Balkanski. *Appl. Surf. Sci.*, **65/66**, 325 (1993) (e) L. F. Nazar, Z. Zhang, D. Zinkweg, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6239 (1992). (f) L. F. Nazar, H. Wu, W. P. Power, *J. Mater. Chem.* **5**, 1985 (1995)
- [3] R. Bissessur, D. C. De Groot, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **15**, 687 (1993)
- [4]. M. B. Dines. *Science*, **188**, 1210 (1975)
- [5] M.A. Santa Ana, E. Benavente, J. Páez, G. González, *Bol. Soc. Chil. Quím.*, **45**, 491 (2000)
- [6] J.E. Huheey, *J. Org. Chem* **36**, 204 (1971)
- [7] J.E. Huheey, *J. Org. Chem* **69**, 3284 (1965)
- [8] F. Mendizábal, R. Contreras, A. Aizman, *Int. J. Quantum Chem.* **56**, 819 (1995).

CAPITULO 4

INTERCALACIÓN DE LOS COMPUESTOS ANILINA Y PIRROL Y DE LOS POLÍMEROS BEMBE Y BEMTE EN PENTÓXIDO DE VANADIO

4.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA MATRIZ DE V_2O_5

En esta sección se describen algunos hechos importantes de la síntesis y caracterización del gel de V_2O_5 , una especie laminar del V_2O_5 que constituye el anfitrión de parte importante de los compuestos de intercalación descritos en este trabajo.

4.1.1. SÍNTESIS

El sol del V_2O_5 se obtiene refluendo por 6 hrs 5g de V_2O_5 ortorrómbico (Aldrich 99.6%) en 50 ml de *t*-butanol (Merck p.a.). La solución sobrenadante se separa por centrifugación y luego se adicionan 100 ml de agua destilada; el *t*-butanol se elimina a presión reducida en un rotavapor. El gel formado luego de un secado lento se orienta, originando una estructura laminar con un alto grado de orden.

Resultados similares se obtuvieron haciendo la hidrólisis del V_2O_5 con *t*-butanol en microondas con pulsos de 30 s a 50 % de potencia (Horno

microondas SHARP R-450A de 1.55 kW con frecuencia de 2450 Mhz) durante 1h; con ello se disminuyó el tiempo de reflujó considerablemente.

4.1.2. CARACTERIZACIÓN

4.1.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La distancia basal para el material secado al vacío, que contiene agua que está fuertemente retenida ($V_2O_5 \cdot 0.5 H_2O$), es de 8.7 Å [1]; esta distancia resulta ser una función de la concentración molar de agua. La adición de aproximadamente 1 mol de agua ($V_2O_5 \cdot 1.5 H_2O$) causa la expansión de la estructura laminar y la distancia basal alcanza los 12.3 Å, Figura 4.1; la diferencia de 3.6 Å se debería así a una mono capa de agua entre las láminas de V_2O_5 xerogel.

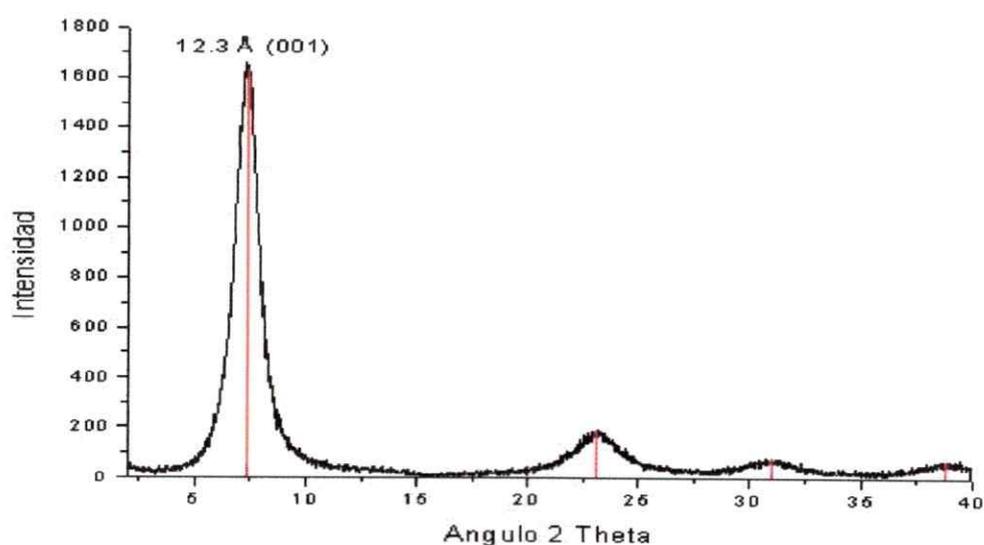


Figura 4.1 Difractograma de V_2O_5 xerogel

4.1.2.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

El espectro de infrarrojo de la matriz de V_2O_5 es mostrado en la Figura 4.2; en él se observa, en el rango de los 1000 cm^{-1} , el estiramiento $V=O$ y, por debajo de este valor, una zona difusa correspondientes a los estiramientos $V-O-V$, como se consigna en la Tabla 4.1. En la región de los $3000-3500$ y 1600 cm^{-1} aparece el estiramiento OH , indicando la presencia de agua en la matriz. Un pico importante en el espectro es aquel que se encuentra a 1010 cm^{-1} que nos está indicando que el vanadio se encuentra en un estado de oxidación V^{5+} ; si el vanadio estuviera coordinado en un estado más reducido, como V^{4+} , este pico debería observarse a 975 cm^{-1} [2].

Tabla 4.1 Comparación de las Bandas de Absorción del Espectro FT-IR del V_2O_5 Xerogel Obtenido, con aquéllas Informadas en la Literatura [2]

Pico	Xerogel Exp. [cm^{-1}]	Valores informados Xerogel [cm^{-1}]	Asignación
1	520	530 - 496	V V-O-V
2	750	852 - 750	V V-O-V
3	1000	990 - 1000	V V=O

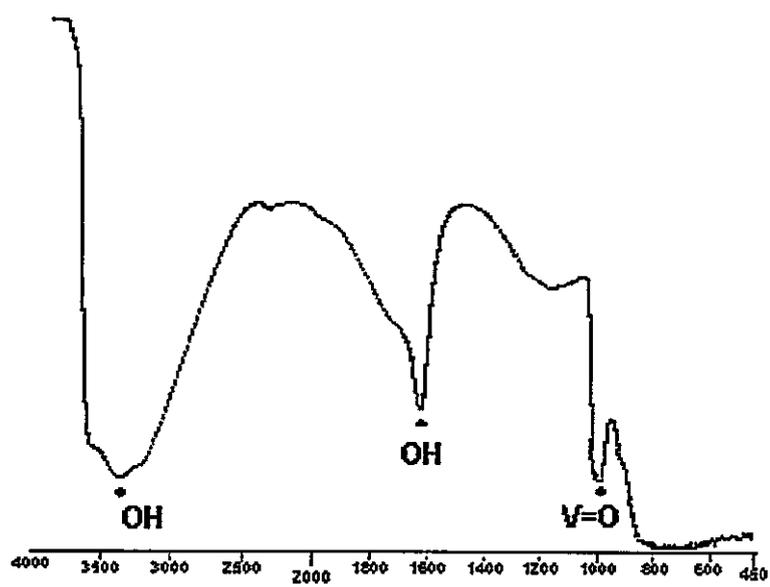


Figura 4.2 Espectro infrarrojo de la Matriz V_2O_5

4.1.2.3. TERMOGRAVIMETRÍA

El resultado termogravimétrico del V_2O_5 xerogel, Figura 4.3, muestra que a la temperatura de $131.6\text{ }^\circ\text{C}$ éste sufre una pérdida del 10.3%, lo que corresponde a la cantidad de 1.2 moléculas de agua y que son las que se asocian con el desplazamiento de las laminas en el difractograma de rayos X en función de la cantidad de agua discutida arriba, Figura 4.2. Al término del calentamiento se aprecia una pérdida del 12.9%, lo que corresponde a 1.52 mol de agua por mol de V_2O_5 , confirmando la estequiometría del compuesto original $V_2O_5 \cdot 1.5 H_2O$.

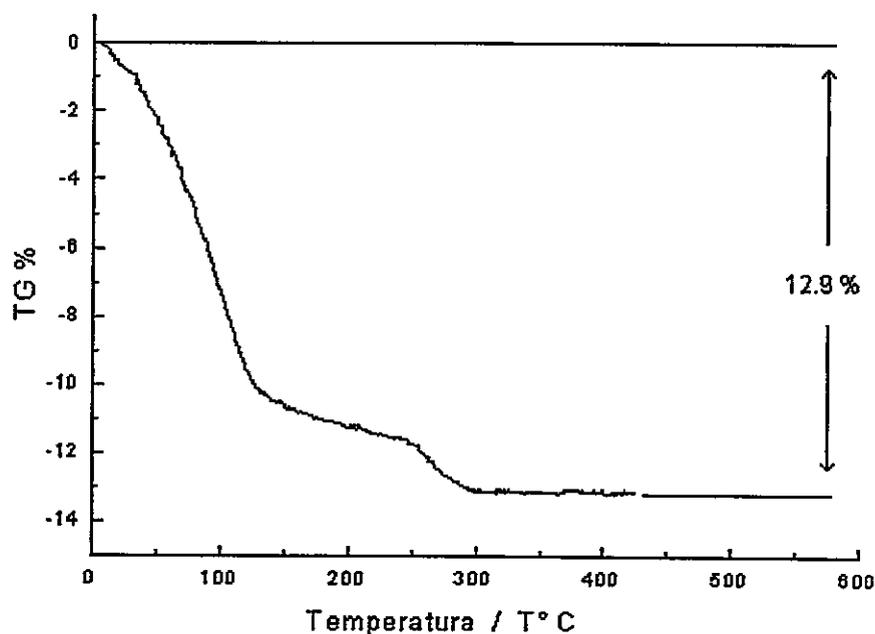


Figura 4.3 Termogravimetría de V_2O_5 xerogel

4.2. INTERCALACIÓN DE ANILINA

4.2.1. SÍNTESIS

La síntesis del compuesto de intercalación se realizó mezclando estequiométricamente una solución de monómero de la amina en metanol con una solución acuosa de la matriz pentóxido de vanadio a temperatura ambiente; se obtiene un precipitado verde oscuro de aspecto escamoso.

4.2.2. CARACTERIZACIÓN

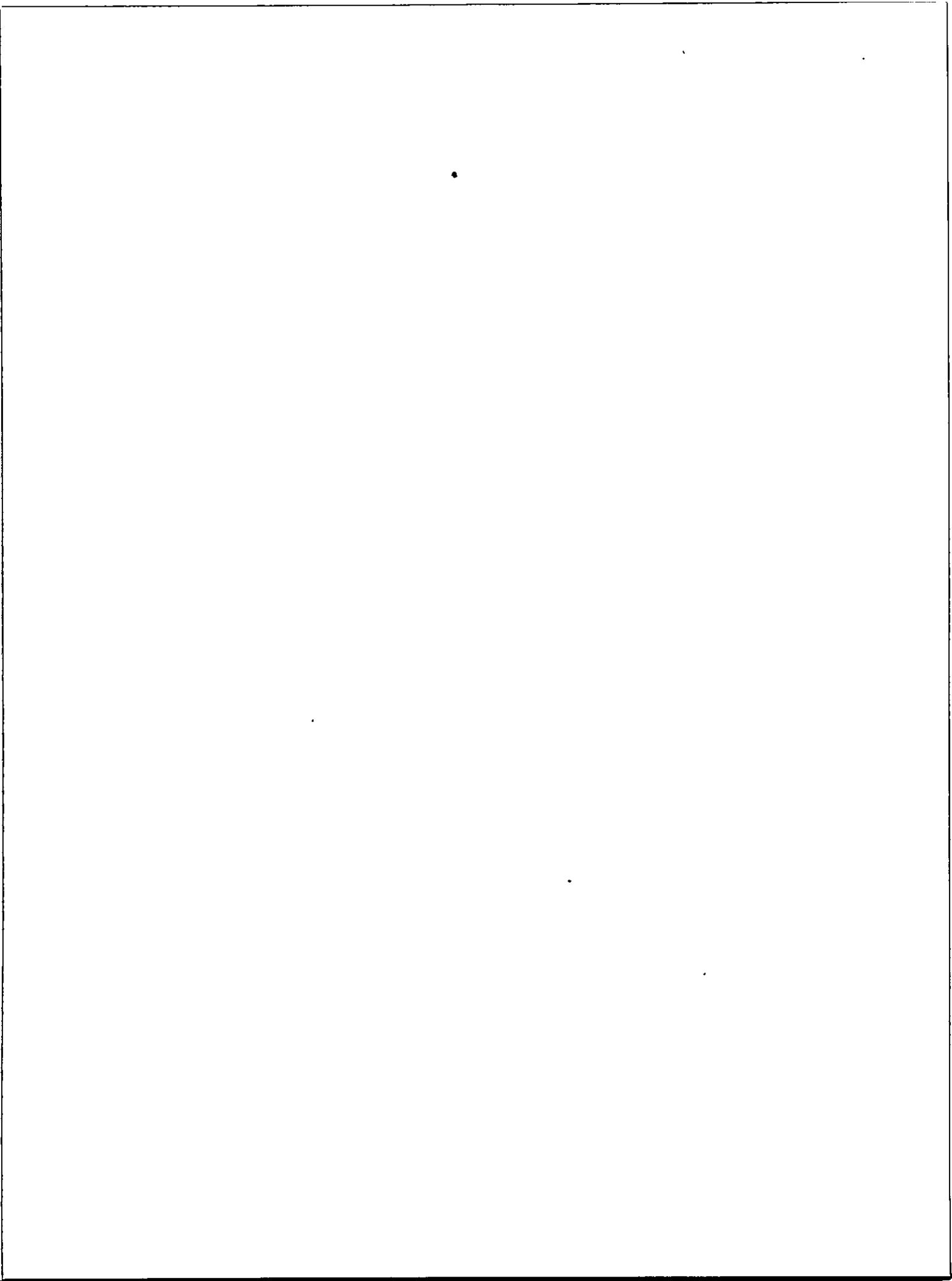
4.2.2.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

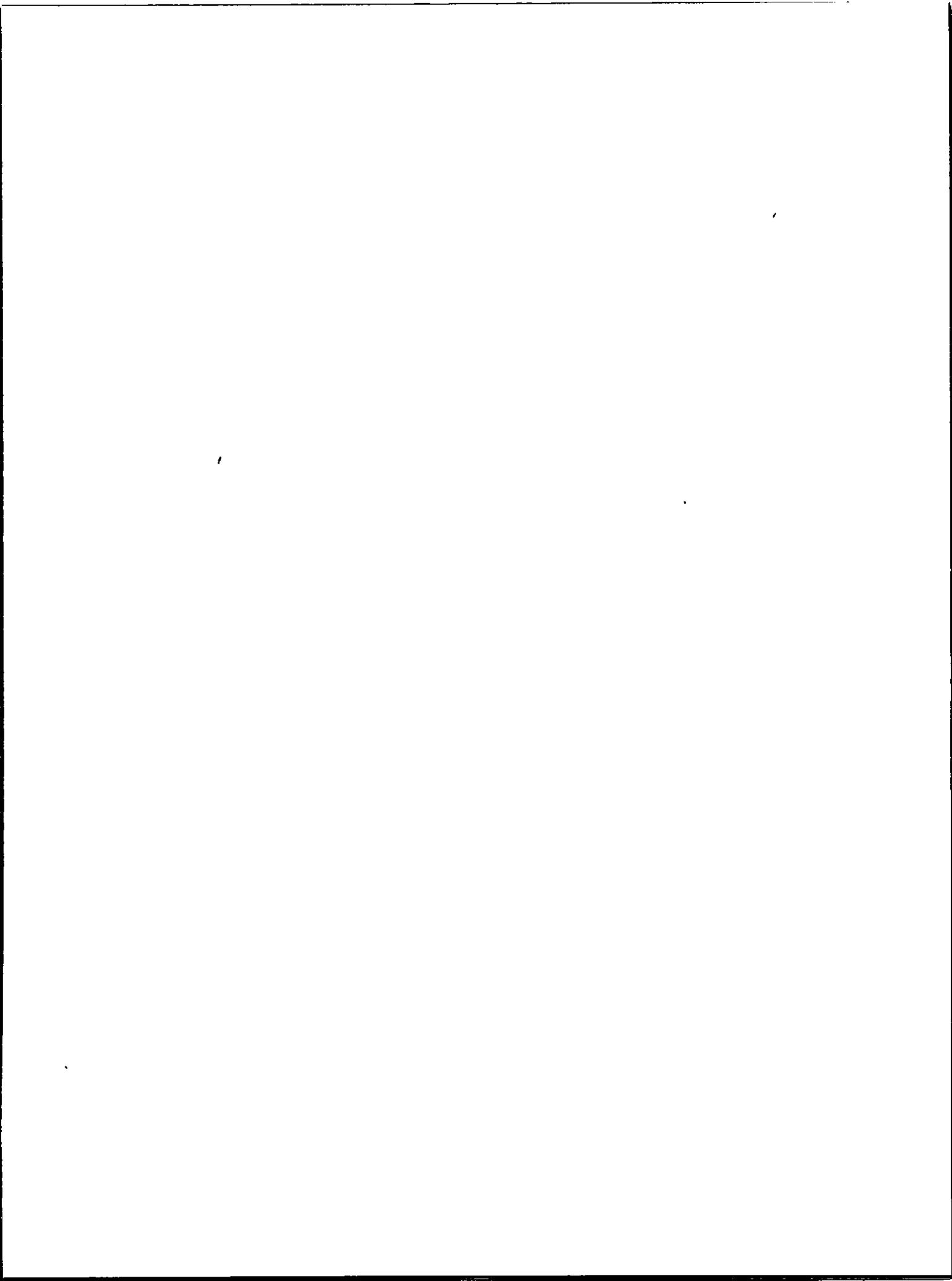
En la tabla 4.2 se resumen y comparan las bandas más importantes de los espectros de la polianilina con las del producto de intercalación de la misma, extraídas de los espectros ilustrados en la Figura 4.4. Las vibraciones más importantes y que permiten identificar a la polianilina son aquellas que se observan a 1165 cm^{-1} para los enlaces -C-N-C- aromáticos, a 1304 cm^{-1} para estiramientos -C=N- y C-NH-, a 1493 cm^{-1} para el enlace doble C=C aromático[3,4] y a 1590 cm^{-1} para el enlace C-N-C entre dos anillos aromáticos uno del tipo benzoico y el otro del tipo quinoídeo respectivamente [5]. Son estas últimas dos bandas las que indican la presencia de la polianilina en el

compuesto de intercalación; la banda a 995 cm^{-1} puede ser asignada al modo de vibración stretching $\nu(\text{V})=\text{O}$, debido a que las vibraciones del $\nu(\text{V})=\text{O}$ aparecen a valores por encima de los 1000 cm^{-1} [1]. En la figura 3.5 se muestra un detalle de las bandas características del huésped polianilina en la matriz de V_2O_5 .

Tabla 4.2: Comparación de las Bandas de Absorción Seleccionados de los Espectros FT-IR, para el Compuesto de Anilina / V_2O_5

Pico	Anilina	Polinilina	Polinilina en V_2O_5	Asignación
1	--	1591	1590	ν C-N-C entre Anillo Benzoico y anillo Quinoideo
2	1490	1495	1493	ν C=C (Anillo Benzoico .)
3	1034	1034	1304	ν C=N ; C-NH-
4	--	1165	1165	δ C-N-C .
5	--	--	995	ν V=O
6	--	--	770	ν V-O-V
7	--	--	500	ν V-O-V





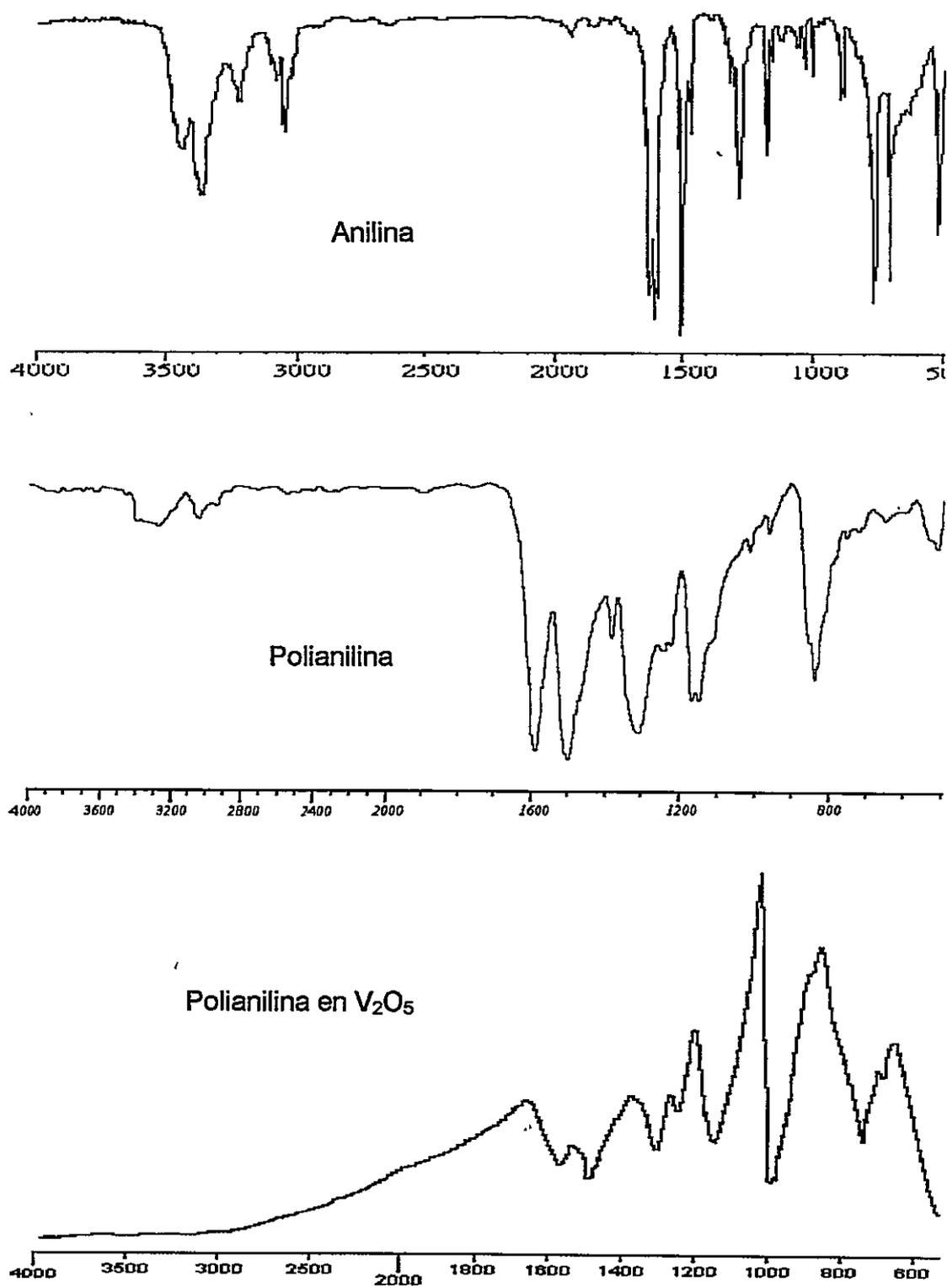


Figura 4.4 Espectros infrarrojo de C_6H_5N , de la polianilina, y del compuesto $[(C_6H_5N)_{0.66}(C_6H_6N)_{0.33}]_{0.7}V_2O_5 \cdot 0.56 H_2O$

Un detalle de las bandas características del huésped en la matriz se muestra en la figura 4.3.

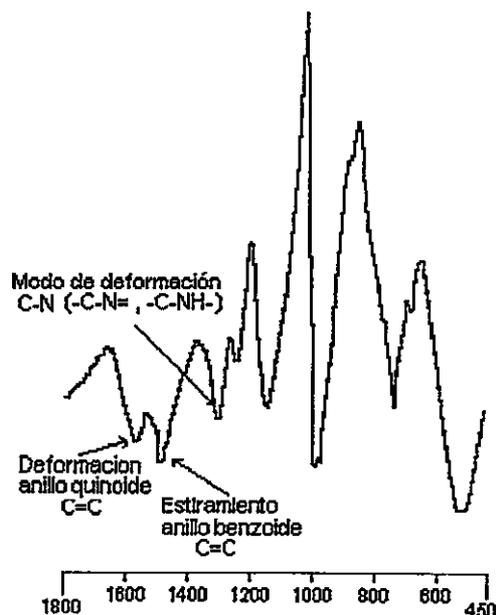


Figura 4.5 Detalle de las bandas del compuesto de intercalación polianilina / V_2O_5

La protonación de la base intercalada se ha explicado en ciertos casos como una consecuencia de la reducción parcial (aprox. 10%) del metal de transición incluido en la red del anfitrión, con la simultánea oxidación de la especie huésped, dando iones H^+ [1].

La formación de una polianilina parcialmente dopada se puede detectar también en los análisis elementales del producto de intercalación, así como en el análisis termogravimétrico que se comentarán más adelante.

4.2.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para el análisis de estos resultados se considera el difractograma de la matriz de V_2O_5 , de reconocida naturaleza laminar, tomándolo como base para evaluar la diferencia del espacio interlaminar que muestran otros compuestos. Como que se ilustra en Figura 4.1, el difractograma de la matriz de V_2O_5 presenta una distancia interlaminar de 12.3 Å ($2\theta = 7.34^\circ$). Para los efectos de comparación se debe sin embargo considerar cuanta agua contiene el xerogel de V_2O_5 que se está tomando como referencia y, también, si el producto contiene agua además de otros huéspedes. Esto por cuanto en muchas reacciones de intercalación de este tipo se trata de una reacción de intercambio en la que se reemplaza en forma parcial o total, el agua original por otro huésped.

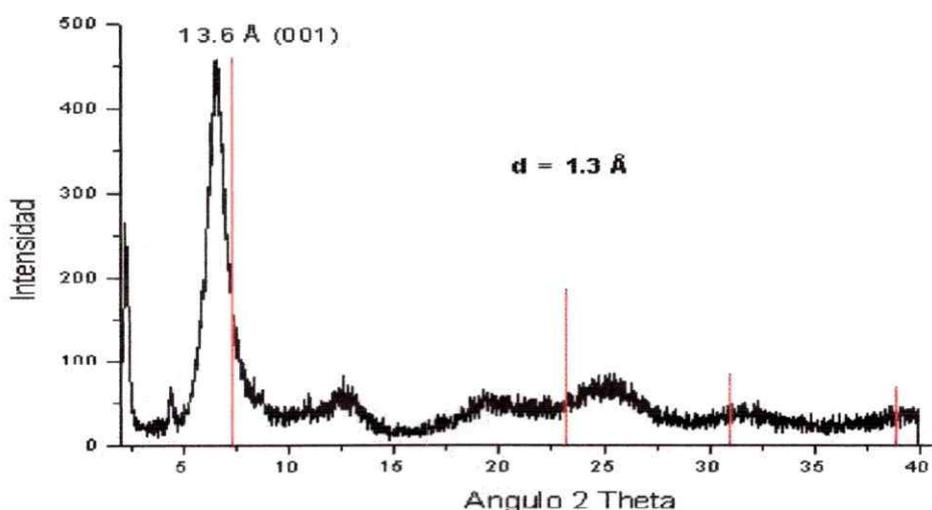


Figura 4.6 Difractograma de Polianilina/V₂O₅

La Figura 4.6 muestra el difractograma del compuesto de intercalación (polianilina)_xV₂O₅·0.3H₂O; en él se muestra un patrón característico que revela la intercalación: un pico a 13.6 Å ($2\theta = 6.6^\circ$) que corresponde a la reflexión (001) y otro a 6.9 Å ($2\theta = 12.6^\circ$) asociado a la reflexión (002). Lo anterior indica un desplazamiento de 1.3 Å respecto de la matriz hidratada. La observación de un difractograma típico de un producto laminar así como de los cambios en las distancias interlaminares es el primer paso en la caracterización de los compuestos de intercalación. En los difractogramas se puede apreciar, además, el grado de cristalinidad de los productos de intercalación obtenidos. Como se puede ver en la Figura 4.6 ésta última resulta en general baja. Sin embargo, los difractogramas muestran también que la estructura de la matriz se mantiene tras el proceso de intercalación.

Cabe destacar que la reacción de intercalación promueve el reemplazo de moléculas de agua que se encuentran en el interior de las láminas de la matriz. La distancia basal para el material secado al vacío, sólo con una pequeña cantidad de agua que está fuertemente retenida (V₂O₅ · 0.5 H₂O), es de 8.7 Å [8]. Así, la distancia interlaminar en estos compuestos es una función de la concentración molar de agua. La adición de aproximadamente 1 mol de agua (V₂O₅ · 1.5 H₂O) causa la expansión de la estructura laminar y la distancia basal alcanza los 12.3 Å, Figura 4.1; la diferencia de 3.6 Å se debería a una mono capa de agua entre las láminas de V₂O₅ xerogel.

4.2.2.3. TERMOGRAVIMETRÍA

Los termogramas muestran una pérdida constante de peso hasta cerca de 900°C. La pérdida total para Ani / V₂O₅ es del 39.1%.

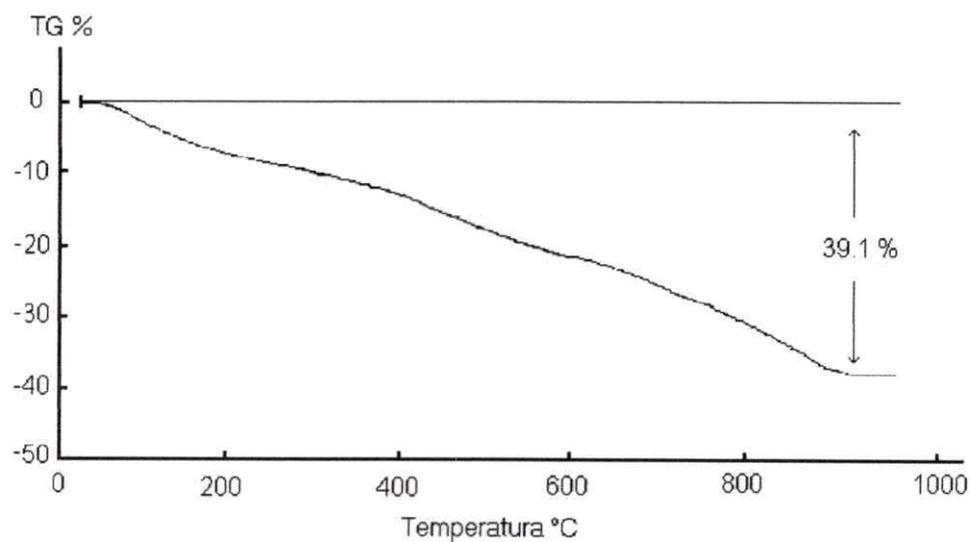


Figura 4.7 Termograma del compuesto de (polianilina)/V₂O₅.

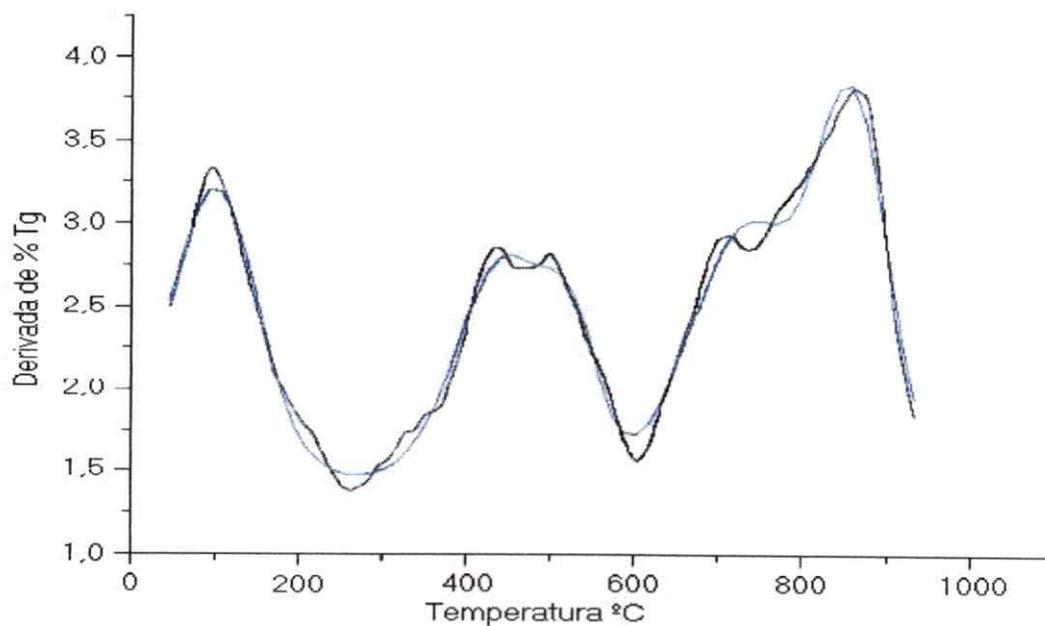


Figura 4.8 Integración del área bajo la curva del Tg de Polianilina/V₂O₅.

Tabla 4.3 Relación de áreas bajo la Curva de la Derivada del TG del Compuesto de (polianilina)V₂O₅

Pico	Area	Temperatura (°C)	Ancho	Alto
1	230.2 (24.3)	97.6	104.9	1.8
2	182.8	442.2	110.3	1.4
3	54.1 (25.1)	524.9	62.6	0.7
4	255.2	732.9	132.9	1.51
5	223.0 (50.5)	858.2	84.4	2.2

La pérdida de peso global observada en el termograma del producto de intercalación que se ilustra en la Figura 4.7, aproximadamente un 40% de la masa total de la muestra, coincide con el contenido orgánico y agua indicados por el análisis elemental. Para un análisis más detallado de estos resultados es sin embargo necesario recurrir a la curva de la derivada $d(\% \text{pérdida peso})/dT$ que se muestra en la Figura 4.8. Ahí se puede ver que el proceso de pérdida de masa es bastante complejo. Se observa primero el desprendimiento de especies volátiles, posiblemente agua y restos de anilina u oligómeros de bajo peso molecular. A temperaturas más altas se pueden identificar claramente dos procesos centrados en aproximadamente 480 y 790 °C respectivamente. Como lo indica una simulación de la curva, ambos procesos parecen tener también una cierta complejidad. La relación de áreas para esas curvas es de aproximadamente 2:1. Aunque esa razón es aproximadamente la misma que se determinó para las relaciones entre las formas benzoideas y quinoideas por

análisis elemental, ello es seguramente sólo una casualidad. Lo más probable es que las especies que se estabilizan a las temperaturas mas altas son especies grafíticas o tubulares de carbono [9]. En todo caso es interesante destacar la alta estabilidad que parece tener el compuesto de intercalación original. Se podría trabajar hasta temperaturas cercanas a los 400 °C.

4.2.2.4. ANÁLISIS ELEMENTAL

El resultado del análisis elemental se muestra en la tabla 4.4.

Tabla 4.4 Análisis elemental del compuesto
 $[(C_6H_5N)_{0.66}(C_6H_6N)_{0.33}]_{0.7}V_2O_5 \cdot 0.56 H_2O$

	% C	% H	% N
Anilina / V ₂ O ₅ (obs)	18.82	2.06	4.06
Anilina / V ₂ O ₅ (cal)	18.96	2.24	3.69

Como se puede apreciar, los valores encontrados para el componente orgánico del nanocomposito corresponden aproximadamente a una tasa de intercalación de aproximadamente 0.7 moles de polianilina (expresados como monómero) por mol de pentóxido de vanadio. De acuerdo a esos resultados un tercio de la anilina intercalada se encontraría en su forma protonada. Esos resultados concuerdan al menos cualitativamente con lo observado en los espectros infrarrojos (mostrados anteriormente) tanto en lo referente a la forma

quinoidinea de la anilina (absorción a 1590 cm^{-1}) como a la absorción a 995 cm^{-1} asignada a la presencia de vanadio(IV). La presencia de más de una forma de polianilina se detecta también en el análisis termogravimétrico discutido arriba.

4.3. INTERCALCIÓN DE PIRROL

4.3.1 SÍNTESIS

La síntesis del compuesto de intercalación se realiza mezclando estequiométricamente una solución de monómero de la amina en metanol con una solución acuosa de la matriz pentóxido de vanadio a temperatura ambiente; se obtiene un precipitado verde oscuro de aspecto escamoso.

4.3.2 CARACTERIZACIÓN

4.3.2.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los espectros infrarrojos para los compuestos sintetizados con pirrol reproducidos en la Figura 4.9 muestran una serie de bandas en la región de baja frecuencia, inferiores a 1050 cm^{-1} . Poniendo atención en las bandas características del modo de estiramiento del V_2O_5 , se observa que el estiramiento $\text{V}=\text{O}$ que aparece a 998 cm^{-1} , indicando la presencia de V^{+4} en el compuesto de intercalación. Este solo hecho muestra que la idea que la reacción de intercalación está asociada a la oxidación del huésped parece ser cierta. La presencia de V(IV) estaría en este caso indicándonos también que la

matriz está cargada negativamente neutralizando, posiblemente, la presencia del polipirrol en una forma policatiónica.

Las bandas correspondientes al huésped orgánico intercalado [6] aparecen en 1595 cm^{-1} y 1410 cm^{-1} asignables a enlaces C=C aromáticos, en 1110 cm^{-1} correspondientes a deformaciones C-H en el plano y a 1080 cm^{-1} que se pueden identificar con estiramientos correspondientes a los enlaces C-N del anillo [7]. Un listado de esas bandas se resume en la Tabla 4.5. Detalles de algunas bandas del compuesto de intercalación se muestran en la figura 4.10

Tabla 4.5: Comparación de las Bandas de Absorción Seleccionados de los Espectros FT-IR para el compuesto de Intercalación de Pirrol / V_2O_5

Pico	Polipirrol	Polipirrol en V_2O_5	Asignación
1	1600-1585	1595	ν C-C (Anillo)
2	1500-1400	1410	ν C-C (Anillo)
3	1000-1300	1120	δ C-H (en el plano)
4	1220-1020	1080	ν C-N
5	—	998	ν V=O
6	—	750	ν V-O-V
7	—	540	ν V-O-V

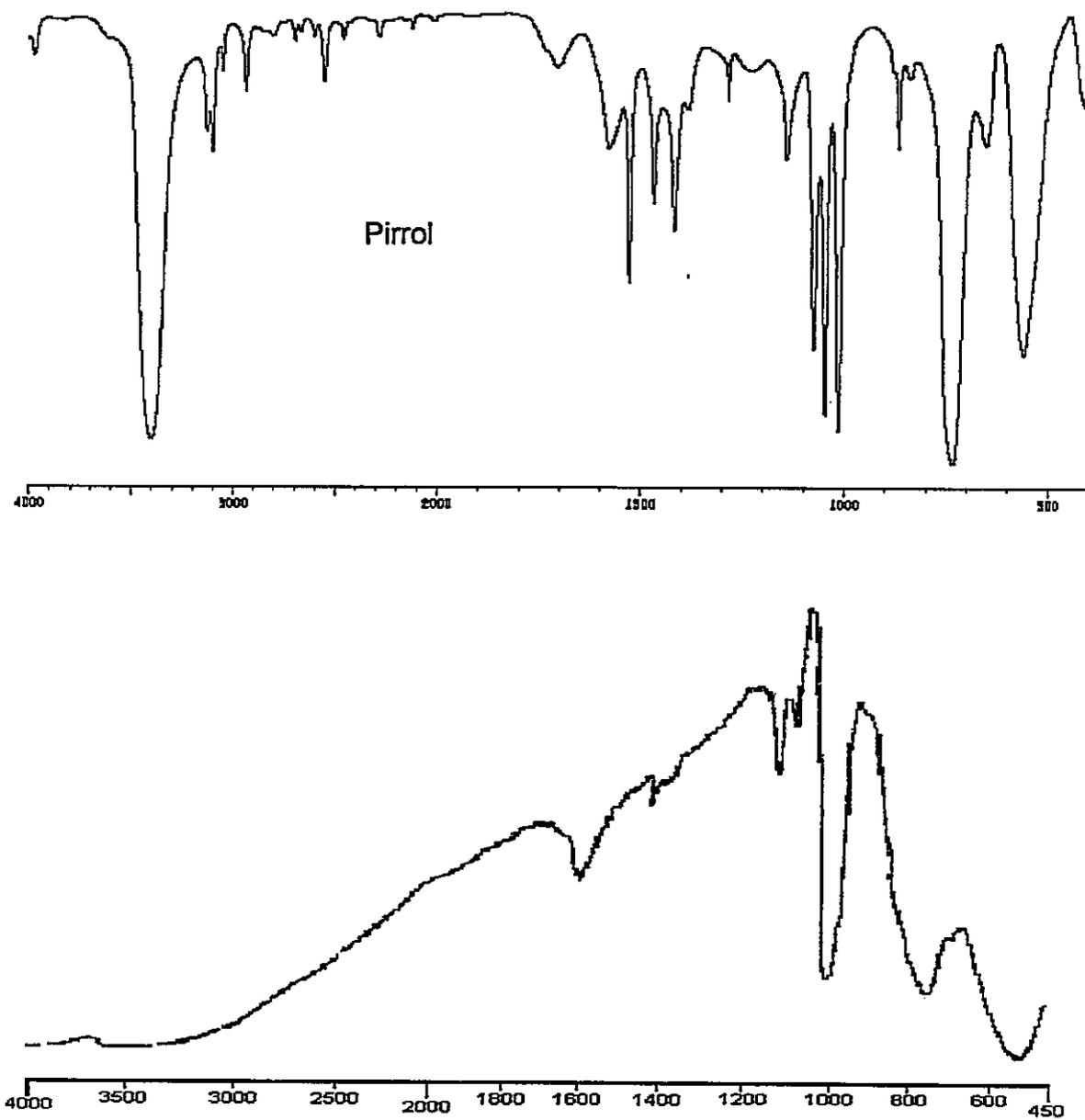


Figura 4.9 Espectros de infrarrojo del monómero pirrol y del compuesto de intercalación Polipirrol/V₂O₅

Detalles de las bandas características del huésped intercalado en la matriz se pueden observar en la figura 4.10.

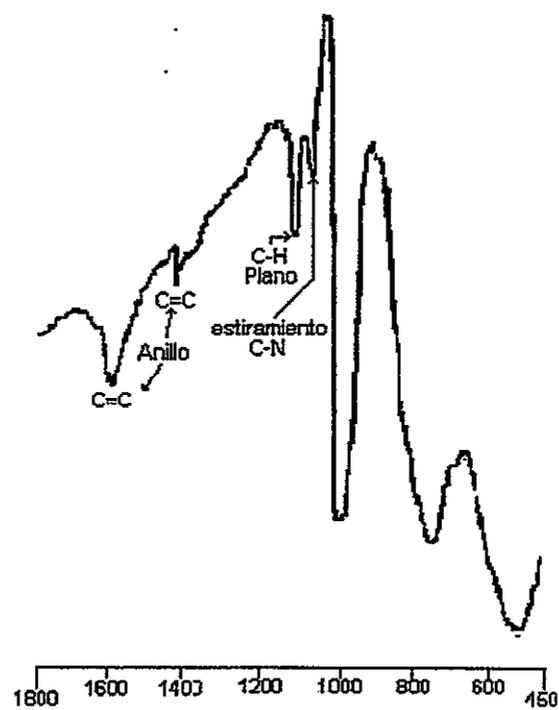


Figura 4.10 Detalles de espectro de infrarrojo para el compuesto Polipirrol/V₂O₅

4.3.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El difractograma del compuesto de intercalación Figura 4.11 presenta un pico a 13.5 Å (001) ($2\theta = 6.5^\circ$) indicando la sustitución de agua por amina. La diferencia en el espacio interlamilar entre el compuesto de intercalación y la matriz primitiva de V_2O_5 xerogel es de 1.21 Å

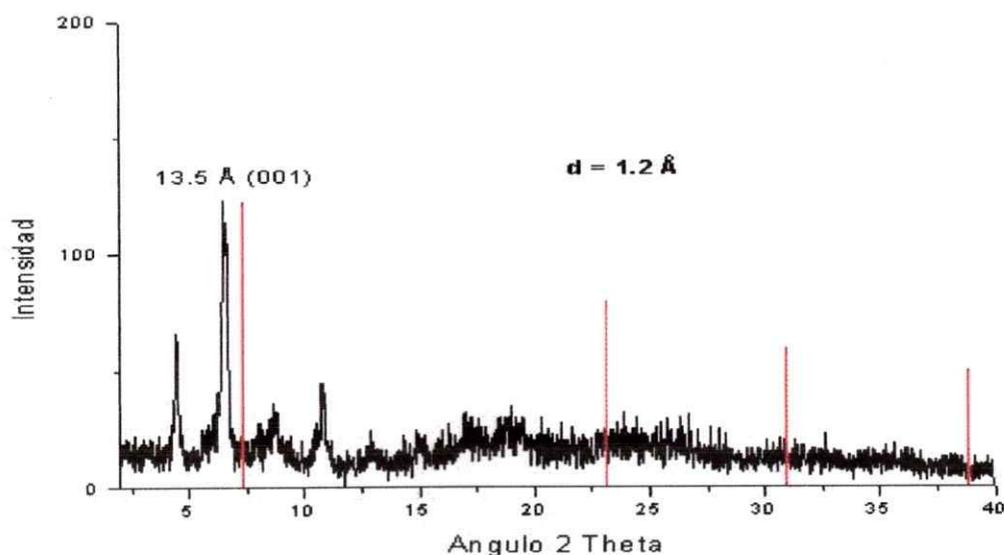


Figura 4.11 Difractograma del Pirrol/ V_2O_5

Los picos que se aprecian a ángulos de 4.5° y 11° se pueden atribuir a impurezas o a oligómeros de cadena corta que se encuentran en disposiciones más desordenadas dentro del espacio interlamilar de la matriz, produciendo una mezcla de fases de diferentes espaciamientos interlaminares; no obstante se puede observar que la integridad de la matriz se mantiene durante el proceso de intercalación.

4.3.2.3. TERMOGRAVIMETRÍA

En la Figura 4.12 se pueden observar el termograma del producto de intercalación de pirrol en V_2O_5 así como la derivada del compuesto de intercalación de polipirrol en V_2O_5 xerogel

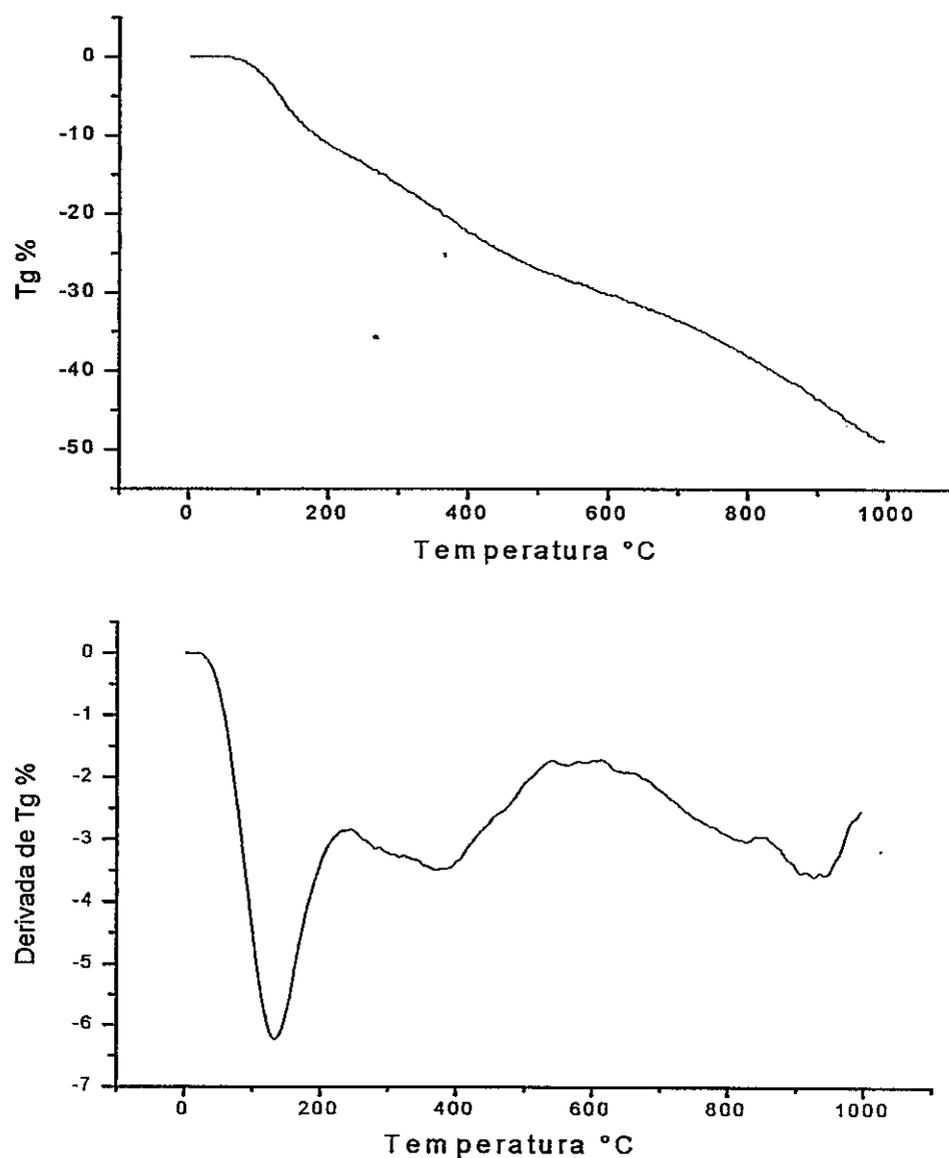


Figura 4.12 Termograma y derivada del Pirrol / V_2O_5

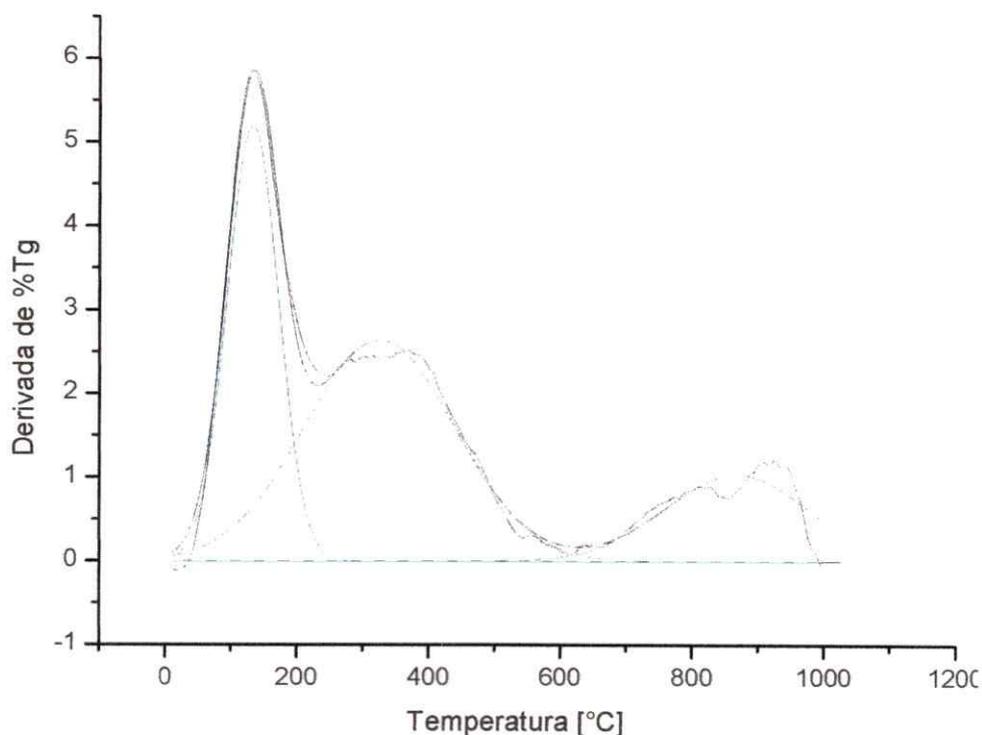


Figura 4.13 Integración del área bajo la curva del Tg Polipirrol/V₂O₅

Los termogramas del compuesto Pirrol/V₂O₅ muestran una pérdida constante de peso hasta cerca de 900°C, 45.1% del peso inicial. La primera pérdida de masa, 5-8% del peso total, que ocurre aproximadamente a los 130°, es atribuible en parte al agua contenida en el espacio interlamilar. Sin embargo, dado que ello ocurre a una temperatura muy superior a la que normalmente se observa la salida de agua, lo observado indicaría que en ese proceso también se pierden fracciones del huésped orgánico, posiblemente monómero u oligómeros de bajo peso molecular. A temperaturas próximas a los 380 °C se observa lo que sería la degradación total del huésped polimérico con

una pérdida de 21.9%. Llama la atención la gran estabilidad del polímero a esta temperatura [7]. Para este compuesto se observa un comportamiento parecido al de la anilina discutido arriba.

Las áreas bajo los picos observados en la Figura 3.13, así como las relaciones porcentuales de las mismas, y las temperaturas correspondientes se reproducen en la Tabla 3.6. Los valores observados concuerdan bastante bien con los obtenidos a partir de los resultados de los análisis elementales que se discuten a continuación.

Tabla 4.6 Relación de áreas bajo la curva de la derivada del TG del compuesto de (polipirrol)V₂O₅

Pico	Área	Temperatura (°C)
1	507.4 (33%)	132.7
2	754.4 (49%)	325.3
3	279.2 (18%)	867.2

4.3.2.4. ANÁLISIS ELEMENTAL

El resultado del análisis elemental arrojó los resultados que se presentan en la tabla 4.7

Tabla 4.7 Análisis elemental del compuesto
 $[(C_4H_3N)_{0.64} (C_4H_5N)_{0.36}]_{1.33} V_2O_5 \cdot 0.41 H_2O$

	% C	% H	% N
Pirrol / V_2O_5 (obs)	23.06	2.23	6.53
Pirrol / V_2O_5 (cal)	23.14	2.06	6.75

Los valores encontrados para el componente orgánico del nanocomposito corresponden aproximadamente a una tasa de intercalación de aproximadamente 1.4 moles de huésped (expresados como monómero) por mol de pentóxido de vanadio. De acuerdo a esos resultados cerca de un 40% del monómero intercalado no se ha polimerizado. Esos resultados concuerdan con los resultados obtenidos de los análisis termogravimétricos discutidos arriba. Lo anterior también explica algunas fases, detectadas en el análisis de difracción de rayos X, que estarían impurificando el producto principal.

4.4 INTERCALACIÓN DE BEMTE

4.4.1. SINTESIS

El producto de intercalación se obtuvo mezclando estequiométricamente una solución del huésped, Bemte (Bencidina + Tereftaldehido) de formula ($C_{20}H_{16}N_2O_2$) disuelto en metanol, en razones molares $C_{20}H_{16}N_2O_2$: xerogel desde 0.3 :1 hasta 6:1, trabajando finalmente con la relación 1:1.

4.4.2. CARACTERIZACIÓN

4.4.2.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los resultados de FTIR para el copolímero bembe y el compuesto de intercalación obtenido de la relación molar 1:1, se resumen en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8: Comparación de bandas de absorción seleccionadas de los espectros FT-IR del compuesto de Intercalación de Bemte / V_2O_5

Pico	Bemte	Bemte en V_2O_5	Asignación
1	1620	1615	V C-C (Anillo)
2	1570	1570	V C-C (Anillo)
3	1495	1500	V C-O (Carbonilo)
4	1420	1420	V C-N (Ar)
5	1200	1200	V C-H (Anillo)
6	—	1005	V V=O
7	—	750	V V-O-V
8	—	540	V V-O-V

Al efectuar un estudio comparativo de los espectros de ambos compuestos, Figura 4.14, se observa la presencia de bandas características de los dos constituyentes. En la zona comprendida entre los 1100 y los 1700 cm^{-1} aparecen las señales correspondientes al huésped; a 1615 y 1570 cm^{-1} aparecen las señales correspondientes a los enlaces C=C; a 1495 cm^{-1} está la señal del C=O del carbonilo; a 1420 cm^{-1} , aparece la señal de estiramientos C-N aromáticos; y a 1200 cm^{-1} están los estiramientos C-H en el plano del anillo. Las variaciones en las intensidades de las bandas se pueden atribuir a un enmascaramiento por parte de la matriz. Además, se aprecian en la región de los 1005 cm^{-1} estiramientos V=O que son asociados a un estado de oxidación (V^{+5}) del metal de transición, así como también las restantes bandas correspondientes a estiramientos O-V-O de la matriz de V_2O_5 .

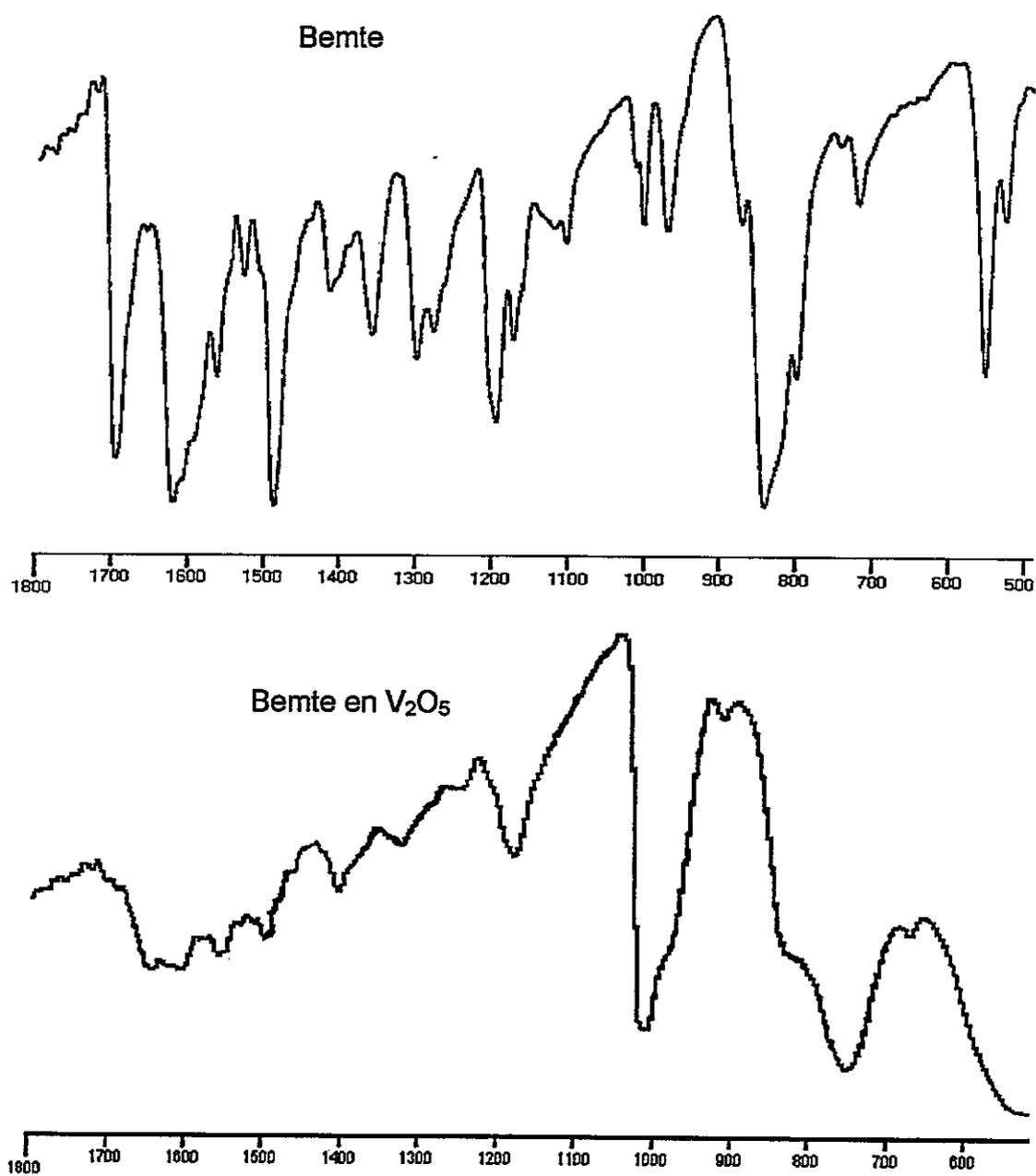


Figura 4.14 Espectro de infrarrojo Bemte/V₂O₅ y Bemte/V₂O₅

4.4.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La diferencia de las distancias interlaminares entre el compuesto de intercalación y la matriz de V_2O_5 xerogel es 2.1 Å. En el difractograma, Figura 4.15, se aprecia una señal que corresponde a una distancia $d = 14.5$ Å ($2\theta = 6.8^\circ$). La variación de la distancia interlaminar entre el compuesto de intercalación y la matriz secada al vacío, es de 5.8 Å. Ello corresponde a una sustitución parcial del agua interlaminar de la matriz.

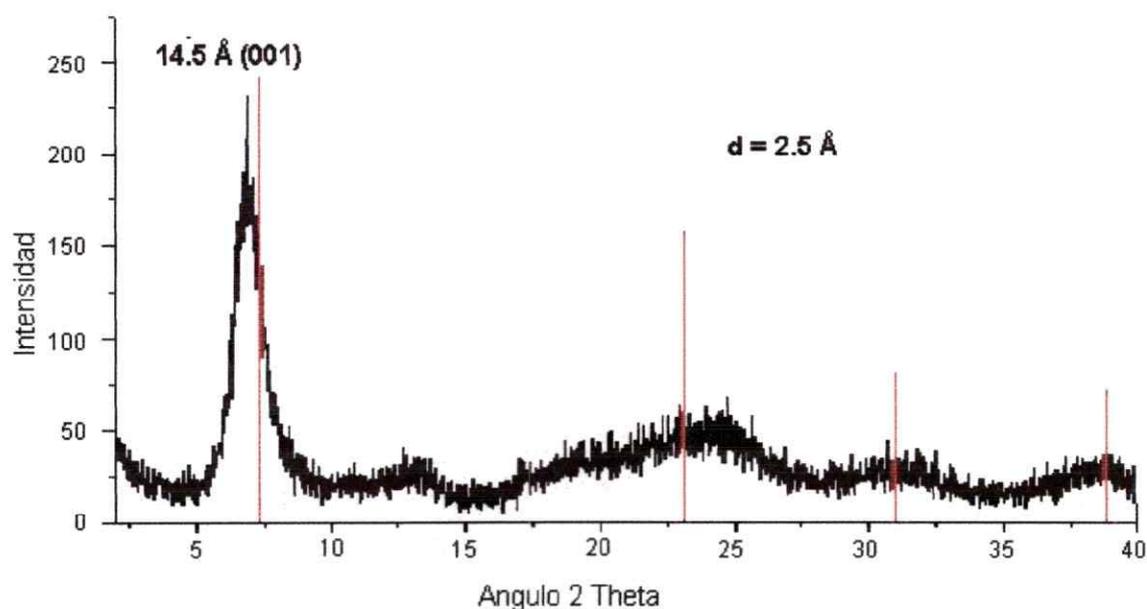


Figura 4.15 Difractograma del compuesto Bemte/ V_2O_5

4.4.2.3. TERMOGRAVIMETRÍA

La pérdida en masa de H₂O residual, no sustituida por el polímero, comienza a ocurrir alrededor de los 40 °C con una pérdida de 3.3% en masa a los 90 °C llegando a un total de 4.7% a los 104° aproximadamente después, a una temperatura superior, ocurre una disminución gradual y constante en masa, Figura 4.16, llegando a un 21.2% de pérdida atribuible al polímero intercalado Bemte. Lo observado corresponde a una relación huésped-matriz de $(\text{Bemte})_{0.16}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.6 \text{H}_2\text{O}$

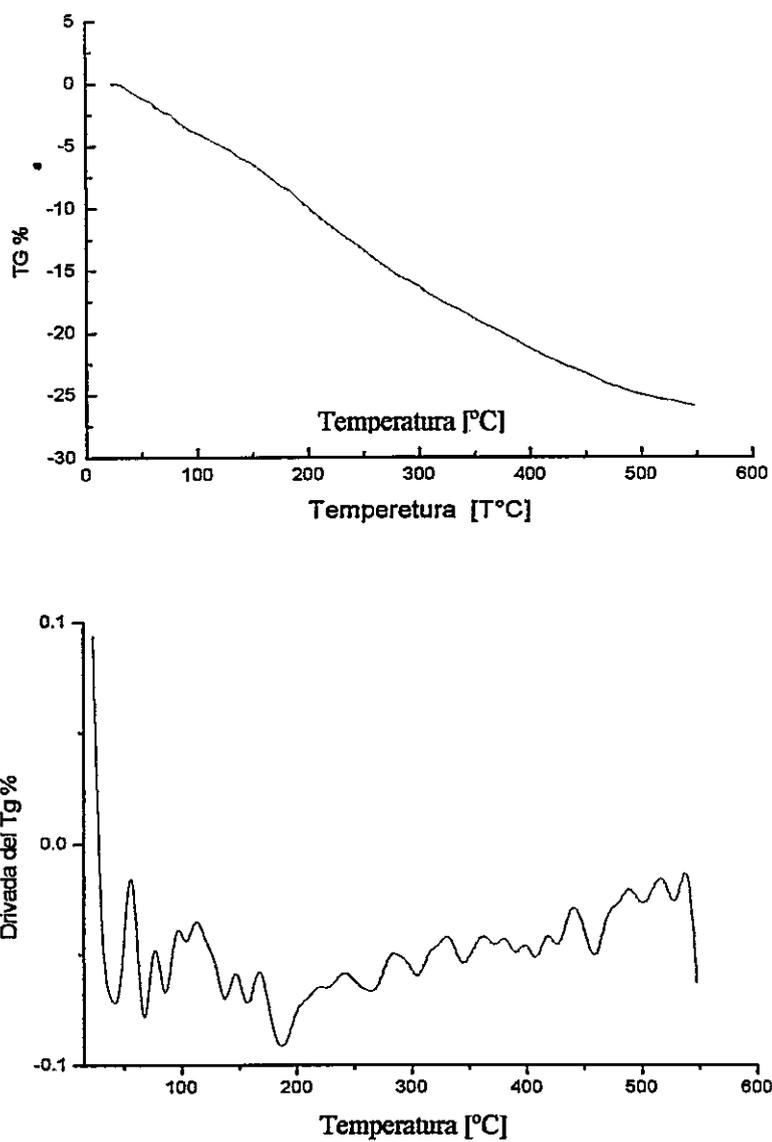


Figura 4.16 Termograma y derivada del compuesto de intercalación Bemte / V_2O_5

Si bien el termograma presenta una pérdida gradual y constante de material orgánico, al analizar la derivada de éste se aprecia una serie de picos a 185 °C y 264 °C que se pueden atribuir a distintas fases constituidos por fragmentos de menor tamaño del copolímero el cual presenta un punto de fusión de 165 °C

4.4.2.4. ANÁLISIS ELEMENTAL

Los resultados del análisis elemental del producto se muestran en la tabla siguiente.

Tabla 4.9 Análisis elemental del compuesto
 $(C_{20}H_{16}N_2O_2)_{0.15}V_2O_5 \cdot 0.51 H_2O$

	% C	% H	% N
(Bemte)/V ₂ O ₅ (obs)	14.95	1.44	1.80
(Bemte)/V ₂ O ₅ (cal.)	15.51	1.16	1.80

Existe una buena correlación entre los valores observados y los calculados. Ello nos permite obtener una estequiometría para el compuesto de intercalación $(C_{20}H_{16}N_2O_2)_{0.15}V_2O_5 \cdot 0.51 H_2O$; esto es también corroborado por lo observado en el análisis termogravimétrico discutido arriba.

4.4.2.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Micrografías como la que se ilustra en la figura 4.17 nos dan una visión de la superficie del material $(C_{20}H_{16}N_2O_2)_{0.15}V_2O_5 \cdot 0.51 H_2O$ prensado, que permite ver claramente la estructura laminar del producto de intercalación.

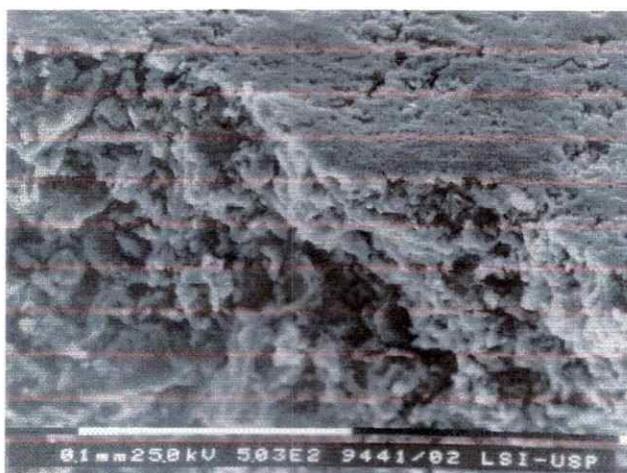


Figura 4.17 Micrografías del compuesto $(C_{20}H_{16}N_2O_2)_{0.15}V_2O_5 \cdot 0.51 H_2O$

4.5 INTERCALACIÓN DE BEMBE

4.5.1 SÍNTESIS

El producto de intercalación se obtuvo mezclando una solución del huésped, bembé (Bencidina + Dibenzoilo) de fórmula $C_{26}H_{20}N_2O_2$, en metanol, con sol de V_2O_5 utilizando razones molares bembé: xerogel desde 0.3: 1 hasta 6:1.

4.5.2. CARACTERIZACIÓN

4.5.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Comparando el desplazamiento de la reflexiones 001 se obtiene el incremento del espacio interlaminar. La Figura 4.18 muestra los difractogramas para la matriz V_2O_5 xerogel (líneas) que indican una distancia interlaminar $d = 12.4 \text{ \AA}$ ($2\theta = 7.3^\circ$) y del producto de intercalación, obtenido de una relación molar 1:1, que muestra una distancia interlaminar $d = 16.5 \text{ \AA}$ ($2\theta = 5.6^\circ$); ello implica un aumento de 4.1 \AA con respecto del V_2O_5 xerogel. Este cálculo supone sin embargo que no se reemplaza el agua que contiene el xerogel original; si ello se hace, se debe suponer que el huésped estaría ocupando un espacio interlaminar mayor, 7.8 \AA relativo a la distancia d de la matriz secada al vacío. 8.7 \AA . El segundo pico del difractograma corresponde a la reflexión (002) en un ángulo de 11.3° ; además, se aprecia en este compuesto un considerable grado de cristalinidad.

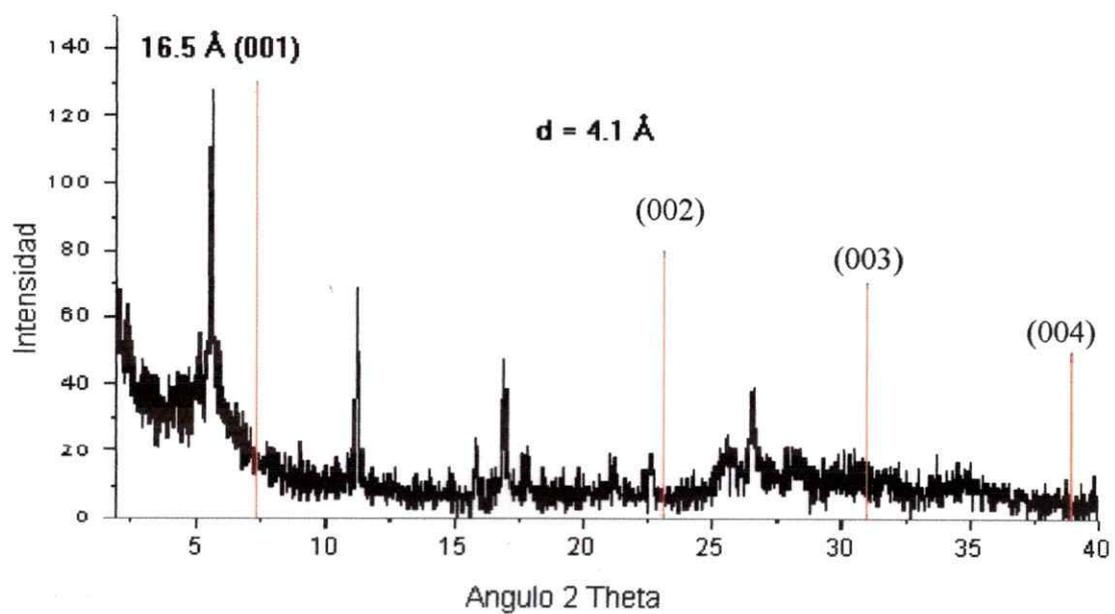


Figura 4.18 Difractogramas de Rayos X para V_2O_5 xerogel (líneas) y para el compuesto de intercalación bembé V_2O_5 xerogel

4.5.2.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La Tabla 4.10 resume los valores observados para las bandas asociadas al compuesto de intercalación.

Tabla 4.10: Comparación de bandas de absorción seleccionadas en los espectros FT-IR para el compuesto de intercalación de Bembe / V_2O_5

Pico	Bembe	Bembe en V_2O_5	Asignación
1	1630	1630	V C-C (Anillo)
2	1570	1550	V C-C (Anillo)
3	1495	1500	V C-O (Carbonilo)
4		1400	V C-C (Anillo)
5	1320	1320	V C-N (Aromático)
6	—	1008	V V=O (V(V))
7	—	995	V V=O (V(IV))
8	--	742	V V-O-V
9	--	550	V V-O-V

El espectro de infrarrojo para este compuesto, obtenido por la intercalación de bembe en V_2O_5 , se muestra en la Figura 4.19. En él se observan las bandas características del huésped en la región 1630 cm^{-1} — 1550 cm^{-1} ; a 1500 cm^{-1} aparece la señal del C=O carbonilo, en los 1400 cm^{-1} C-C el anillo y a 1320 cm^{-1} aparece el estiramiento C-N aromático. En la zona de los 1000 cm^{-1} se aprecia una banda ancha, con un doble pico correspondiente al

estiramiento V=O, que mostraría la existencia de una valencia mixta, $V^{+5}V^{+4}$ [1,6], del metal de transición.

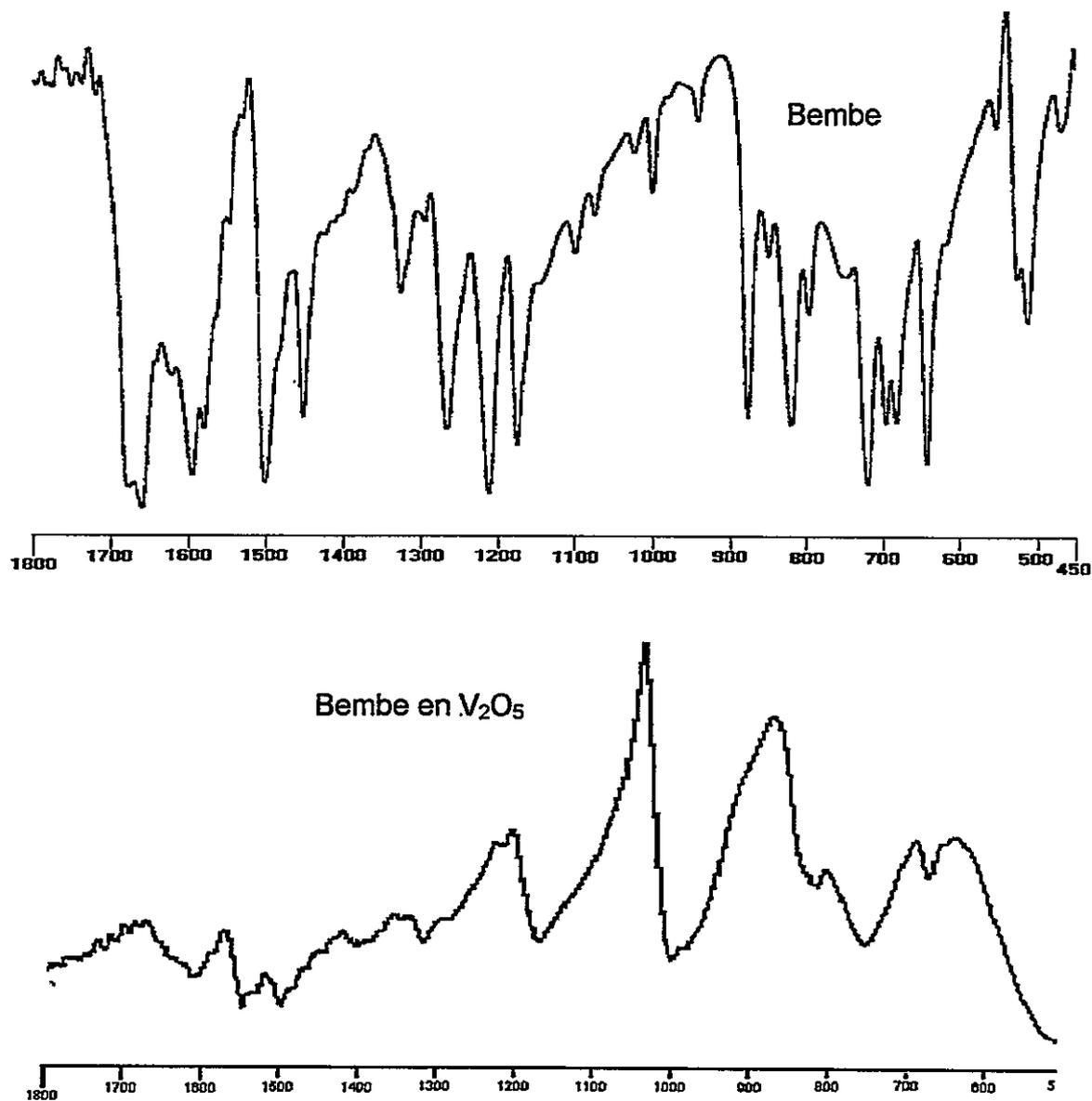


Figura 4.19 Espectro Infrarrojo Beme/ V_2O_5 y Beme/ V_2O_5

4.5.2.3. TERMOGRAVIMETRÍA

En el resultado termogravimétrico que se describe en la Figura 4.20, se aprecia una pérdida constante de peso; se observa una caída total de 22 % en masa, donde el 2% alcanzado a los 94 °C se atribuye a agua; lo anterior da una relación huésped - matriz $(\text{bembe})_{0.12}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.3 \text{H}_2\text{O}$

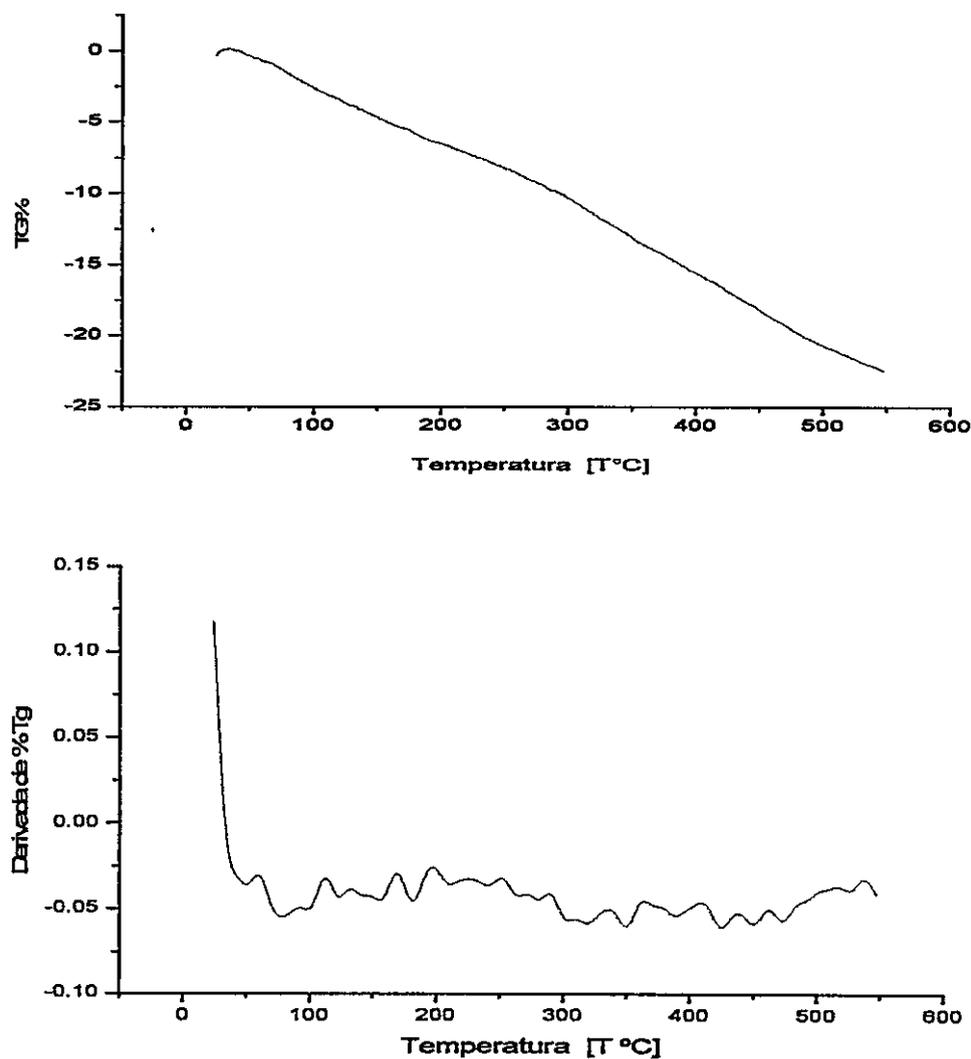


Figura 4.20 Termograma y su derivada de Bembe/V₂ O₅

Al igual que en el caso anterior la caída es gradual, pero también se aprecian una serie de picos que son atribuibles a pérdidas de diferentes fases del huésped orgánico

4.5.2.4. ANÁLISIS ELEMENTAL

El resultado del análisis arrojó los valores mostrados en la Tabla 4.11

**Tabla 4.11 Análisis elemental del compuesto
(C₂₆H₂₀N₂O₂)_{0.22}V₂O₅ · 0.38 H₂O.**

	% C	% H	% N
(bembe)/V ₂ O ₅ (obs.)	24.57	1.88	3.24
(bembe)/V ₂ O ₅ (cal.)	25.6	1.94	2.31

El análisis corresponde a la estequiometría del compuesto de intercalación (C₂₆H₂₀N₂O₂)_{0.22}V₂O₅ · 0.38 H₂O. Estos resultados concuerdan con el análisis termogravimétrico descrito arriba

4.5.2.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La Micrografía reproducida en la Figura 4.21 muestra una vista del borde del material $(C_{26}H_{20}N_2O_2)_{0.22}V_2O_5 \cdot 0.38 H_2O$ prensado. Esta imagen ilustra la estructura laminar del producto de intercalación con Bembe

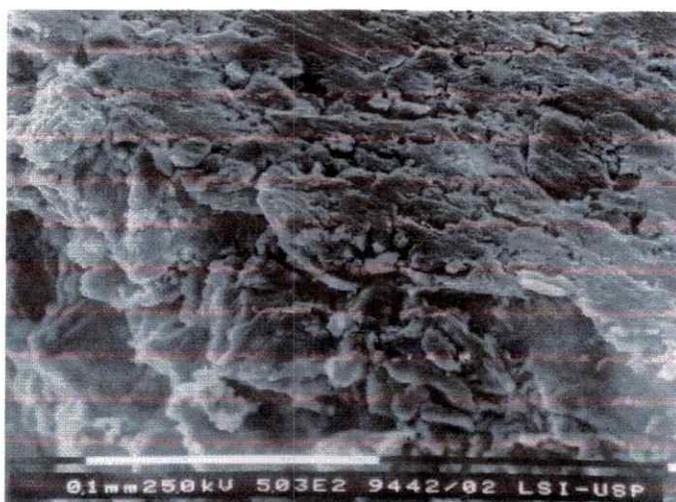


Figura 4.21 Micrografía SEM de $(C_{26}H_{20}N_2O_2)_{0.22}V_2O_5 \cdot 0.38 H_2O$.

4.6 INTERCALACIÓN DE TETRACIANO PLATINATO (II) DE POTASIO

4.6.1 SÍNTESIS

El producto de intercalación se obtuvo mezclando, $1.83 \cdot 10^{-4}$ moles de $k_2[Pt(CN)_4]$ disuelto en agua con $3.66 \cdot 10^{-4}$ moles de V_2O_5 (6 ml de solución) en una relación molar complejo : matriz 0.5:1. El producto fue secado al vacío para su posterior caracterización.

4.6.2. CARACTERIZACIÓN

4.6.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La distancia interlaminar del producto de intercalación es de 10.7 Å; la disminución de 1.7 Å, con respecto a la matriz sola que es de 12.3 Å, refleja el acomodamiento de los planos del complejo en forma paralela al plano de las láminas de la matriz sustituyendo las moléculas de agua que ocupan el espacio interlaminar produciendo la contracción del V_2O_5 xerogel. El difractograma reproducido en la Figura 4.22 muestra además una buena cristalinidad del producto, comprobando que la estructura de la matriz se mantiene después de la intercalación.

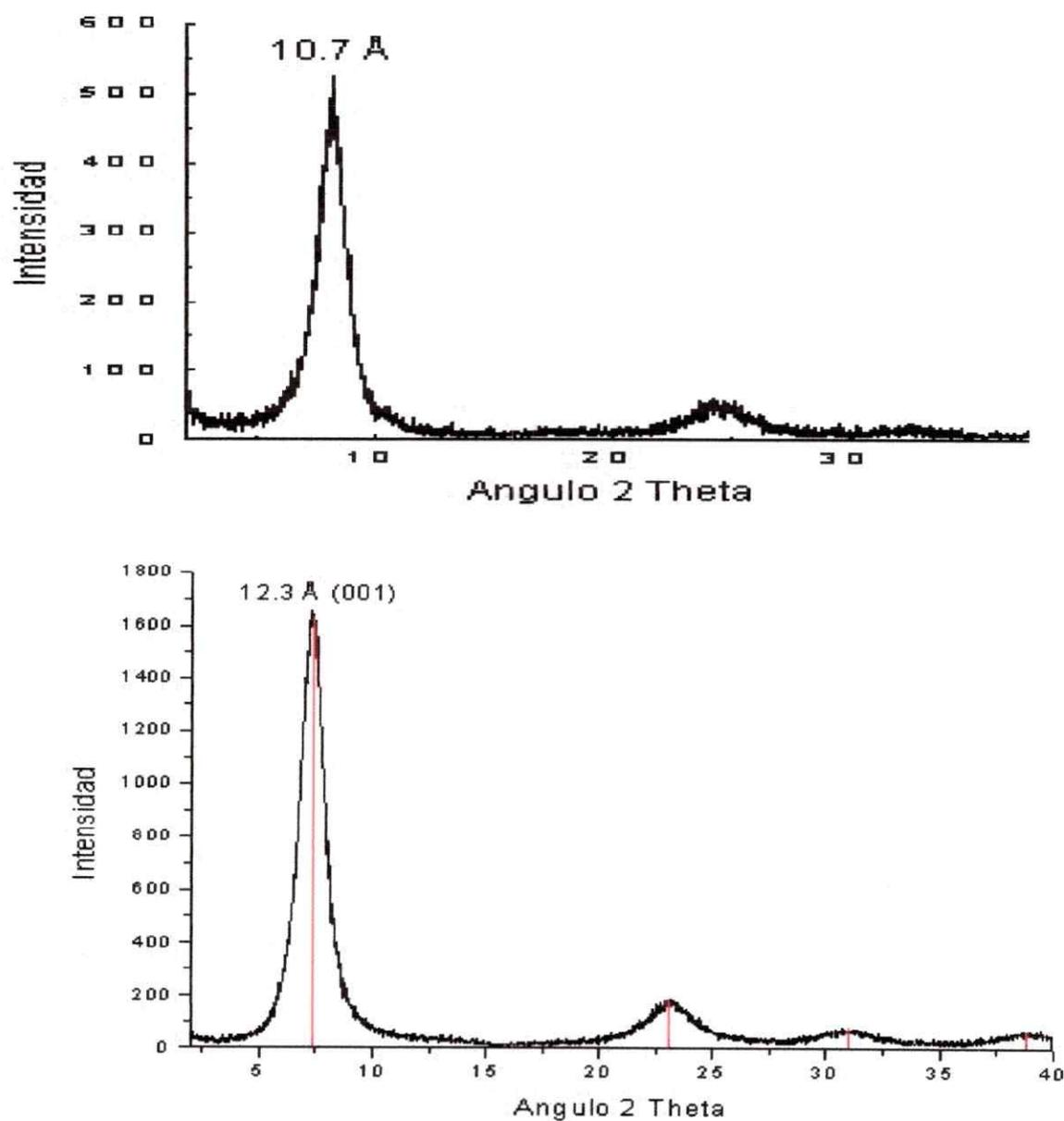


Figura 4.22 Difractograma del producto de intercalación $k_2[Pt(CN)_4]/V_2O_5$ (arriba) y el de matriz de V_2O_5 xerogel

4.6.2.2. TERMOGRAVIMETRÍA

En el compuesto de intercalación $(K_2[Pt(CN)_4]V_2O_5)$ se observa hasta los $93\text{ }^\circ\text{C}$ una pérdida de 4.4% , Figura 4.23, que se puede asociar a agua que no está fuertemente retenida. Considerando el aproximadamente 10% observado para la última pérdida de masa, se estima que la cantidad de complejo intercalado en la matriz es el orden de 0.03 mol por unidad de V_2O_5 , obteniéndose así la estequiometría del compuesto de intercalación propuesta.

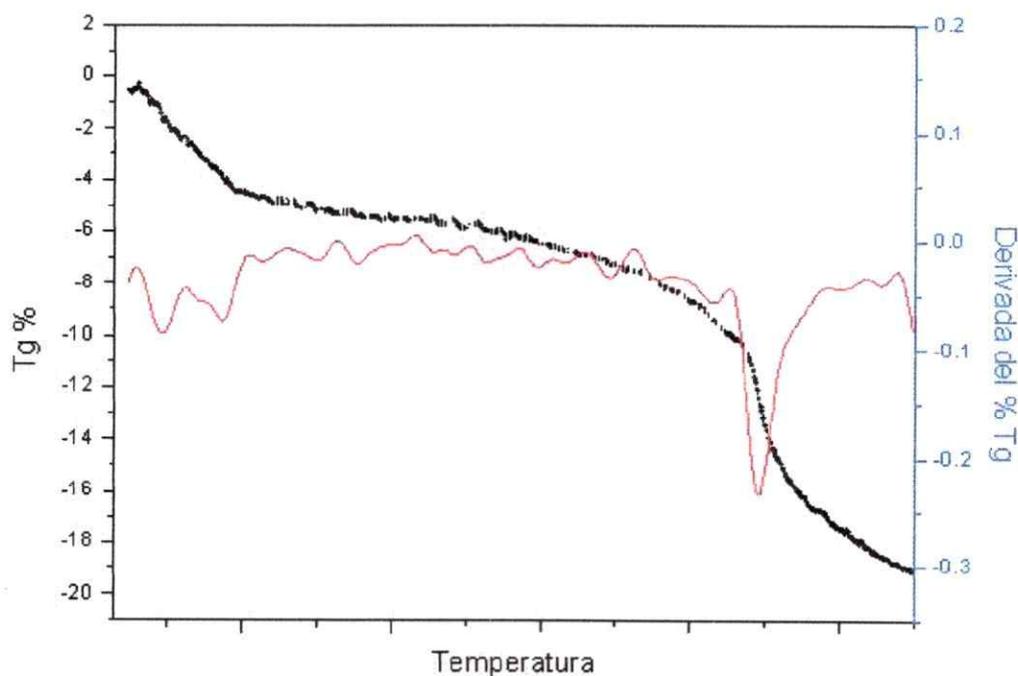


Figura 4.23 Termograma y derivada de $(K_2[Pt(CN)_4]V_2O_5)$

4.6.2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Micrografías como la que se ilustra en la Figura 4.24, permiten ver claramente la estructura laminar del compuesto de intercalación. La imagen muestra una vista de la superficie del material $K_2[Pt(CN)_4]_{0.03} V_2O_5$ prensado.



Figura 4.24 Micrografía del compuesto de intercalación de $K_2[Pt(CN)_4]_{0.03} V_2O_5$

4.7. REFERENCIAS

- [1] E. Ruiz-Hsitzky, B. Casal, *J.Chem. Soc. Faraday Trans.* **82**, 1597 (1986)
- [2] P. Gómez-Romero, M Lirá-Cantú. N. Casañ-Pastor, *Solid State Ionics.* **875**, 101 (1997)
- [3] M. Nakayama, S. Saeki, K. Ogura, *Analytical Sciences March*, **15**, 259 (1999)
- [4] C.-G.Wu; D.C.DeGroot; H.O.Marcy; J.L.Schindler; C.R.Kannewurf, Y.-J.Liu; W.Hirpo; M.G.Kanatzidis; *Chem. Mater.* **8**, 1992 (1996)
- [5] A. Vera, B. H. Romero, E. Ahumada, *J. Chil. Chem. Soc.* **48,1**, 35 (2003)
- [6] Eun Ok Kim, Soo Beom Park, Seok Heo, and Sung Joo Lee; *Journal of the Korean Chemical Society* **45**, 2 (2001)
- [7] F. Leroux, G. Goward, W.P. Power, L. F. Nazar, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 11, 3886 (1997)
- [8] Y.-J. Liu, D. C. DeGroot, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, OM. G. Kanatzidis, *Chem. Mater* **3**, 992 (1991)
- [9] R Saito "Physical properties of Carbon Nanotubes" Imperial College Press, Primera Edición, (1999)
- [10] B. Scrosati, in: P.G. Bruce Ed. , *Solid State Electrochemistry*, Cambridge University, Cambridge, p. 229, (1995)
- [11] J. Harreld , H.P. Wong, B.C. Dave, B. Dunn, L.F. Nazar *Journal of Non-Crystalline Solids* **225**, 319 (1998)

[12] Deronzier, A., and Moutet, J. C., *Coord. Chem. Rev.* **147**, 339 (1996)

[13] Machida, S., Miyata, S., and Techagumpuch, T., *Synth. Met.* **31**, 311 (1989)

[14] Renbi Bai¹ and X. Zhang, *J. Colloid and Interface Science* **243**, 52 (2001)

[15] Kang, E. T., Neoh, K. G., Tan, K. L., *Adv. Polym. Sci.* **106**, 135 (1993)

[16] Michalska, A., Maksymiuk, K., *Electrochim. Acta* **44**, 2125 (1999)

Capítulo 5

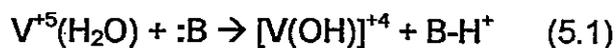
DISCUSIÓN

5.1. Polimerización de los Huéspedes Intercalados en V₂O₅ Xerogel

5.1.1. POLIMERIZACION DE ANILINA

Trabajos realizados por Ruiz-Hitzky [1] muestran que la intercalación de NH₃ y piridina en V₂O₅ xerogel ocurre espontáneamente aún bajo condiciones experimentales suaves, al igual que la anilina y el pirrol. La detección de las bandas en el espectro IR de los compuestos intercalados asignadas a las bases protonadas (NH₄⁺ y pyH⁺) indica un carácter ácido de Broensted del sólido.

Junto con la formación de la especie protonada hay una disminución significativa de la intensidad de las bandas asignadas a las moléculas de agua en los espacios interlaminares del V₂O₅ xerogel, producto de la sustitución de éstas por el huésped intercalado. Así, las moléculas de agua más fuertemente coordinadas, que no fueron sustituidas por el huésped, participan en la protonación de la especie intercalada (:B) debido a la polarización inducida por el V⁺⁵, véase Figura 5.1, de acuerdo a la ecuación (5.1):



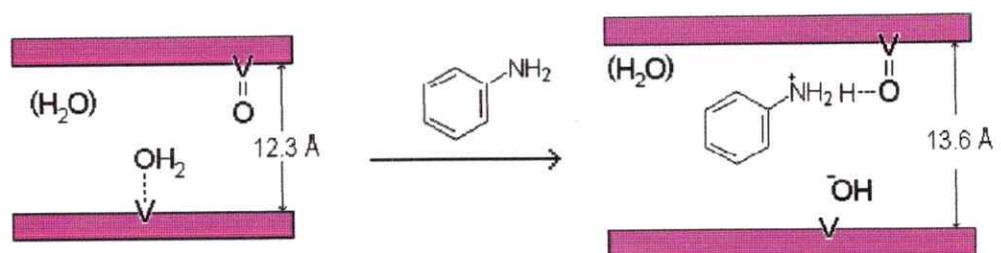


Figura 5.1 Esquema de intercalación de anilina en V_2O_5 xerogel

La intercalación de anilina en V_2O_5 origina la polimerización de la misma. Este proceso, que en ausencia de V_2O_5 se realiza por oxidación electroquímica de anilina [1], ocurriría en el caso de la intercalación por reacción directa con el pentóxido de vanadio o bien por reacción con oxígeno catalizada por la presencia del óxido de vanadio.

El proceso de oxidación de la anilina en presencia de V_2O_5 es en general bastante complejo. Diferentes reacciones, tanto en concomitancia como en secuencia, pueden estar involucradas en este proceso [2]. Entre ellas: (a) la intercalación de la anilina/anilinium en la red anfitriona (b) la interacción ácido base del H^+ y la anilina, (c) la reducción del V_2O_5 , (d) la polimerización oxidativa de la anilina. Ello, además de una posible participación del oxígeno en la reacción de polimerización, lo que ha sido propuesto debido a la detección en algunos casos de H_2O_2 [3], véase Figura 5.2a.

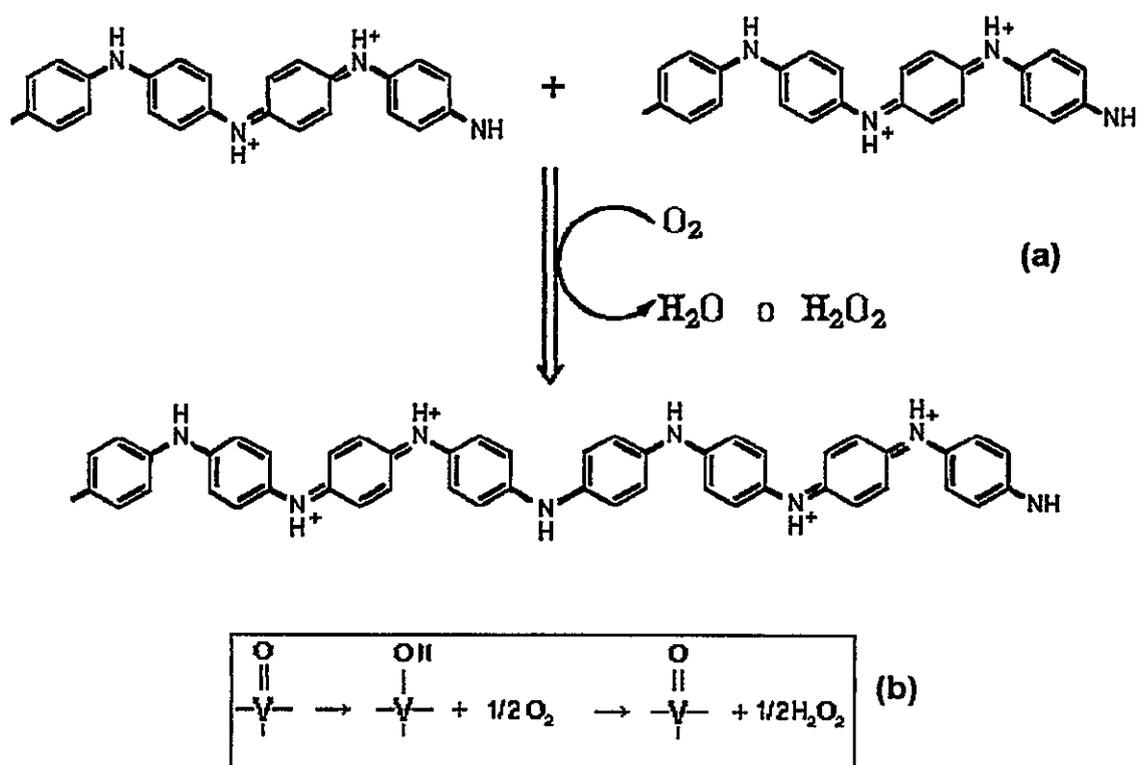


Figura 5.2 (a) Alargamiento de cadena, de oligómeros de polianilina en presencia de oxígeno y (b) un posible efecto catalítico del V_2O_5 en la formación de agua oxigenada [3].

La presencia de V_2O_5 es sin duda importante y, como veremos, bastaría para originar la reacción de polimerización. La acción del V_2O_5 está relacionada con la reducción de $V(V)$ a $V(IV)$. La presencia de ese estado de oxidación en compuestos de intercalación del xerogel de V_2O_5 es conocida [1,4] y por experiencia se sabe que ella corresponde a una cantidad variable que depende mucho de las condiciones de reacción. En nuestro laboratorio, en estudios de formación de nanotubos a partir de productos de intercalación de surfactantes

neutros, específicamente aminas de cadena larga, se ha observado claramente tal dependencia [5]. En el caso de la intercalación de anilina aquí comentado, la cantidad de V(IV) en los productos dependerá de cuan extensa pueda ser el grado de polimerización de la polianilina resultante, así como de la participación del oxígeno en el proceso total según la Figura 5.2.

La intercalación de polianilina en V_2O_5 , así como los efectos que ello produce en la matriz inorgánica, se puede comprobar mediante el análisis comparativo de los espectros IR de ambos, reactantes y productos de intercalación, discutidos en el capítulo 3, sección 3.2.

5.1.2. POLIMERIZACIÓN DEL PIRROL EN V_2O_5

Considerando los antecedentes existentes sobre la polimerización de anilina por intercalación en V_2O_5 discutidos arriba, resulta razonable pensar que en la intercalación de pirrol debe suceder algo similar.

La síntesis misma del producto de intercalación muestra de hecho que al reaccionar el pirrol con el V_2O_5 xerogel se forma un compuesto con consistencia polimérica que, contrariamente a la anilina, es insoluble en el medio de reacción. Como se podrá apreciar en los resultados que se discutirán a continuación en esta misma sección, la polimerización del pirrol ocurre realmente, al menos en alguna magnitud. Puesto que, similarmente al caso de

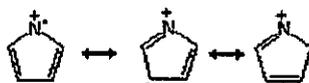
la anilina, tal reacción ocurre en un medio que puede resultar tanto oxidante como ácido, es dable esperar no solo la presencia del polímero sino que también el que éste se encuentre parcialmente en una forma policatiónica electroneutralizada por carga negativa formada en la matriz inorgánica durante la reacción [6].

En la Figura 5.3 se muestra un esquema que ilustra una posible vía para la polimerización de pirrol que, partiendo por un proceso de oxidación en el que podría estar involucrado el V_2O_5 , sigue mediante un proceso de propagación radicalaria.

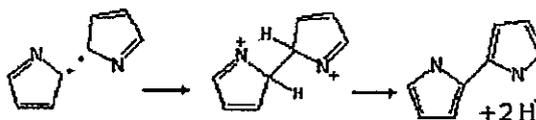
Oxidación del monómero



Formas resonantes



Acoplamiento radicalario



Propagación de cadena

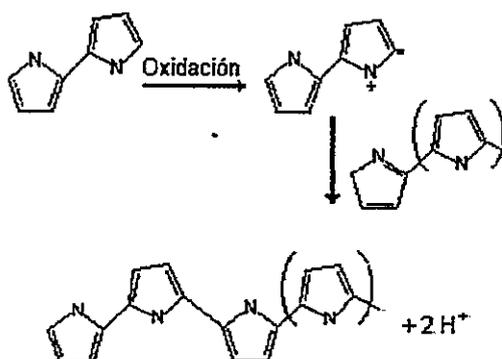


Figura 5.3 Esquema de la polimerización de pirrol por vía radicalaria.

De acuerdo a ese esquema el polipirrol es un polímero neutro en su esqueleto principal. Sin embargo, la presencia de un agente oxidante en el proceso de polimerización, tanto para el inicio como para la propagación de la cadena, origina un producto con carga positiva. Lo anterior implica que la polimerización conlleve la incorporación de un anión del electrolito [8] o, como ocurre en el caso nuestro, esa carga es neutralizada por la presencia de sitios de V(IV) en la matriz de V_2O_5 . La estequiometría de la reacción de polimerización oxidativa ha sido propuesta de la forma ilustrada, a manera de ejemplo, por la formación de dos oligómeros de acuerdo a las ecuaciones (1) y (2) [9].



donde el cloruro es el anión dopante. La ecuación (1) indica una relación pirrol/dopante de 4:1 (25%) mientras que la ecuación (2) da una razón pirrol/dopante 3:1 (33%) en el seno del polímero [10]. Como se puede apreciar, el valor de esa relación es inversamente proporcional a grado de polimerización. En otros estudios de la síntesis de polipirrol por polimerización oxidativa se ha informado que se obtiene una proporción de carga positiva de átomos de nitrógeno en el rango de 25 a 30 % [15]. Los átomos de nitrógeno en el polipirrol pueden existir como iminas (= N -), aminas (-NH-) y/o con deficiencia de electrones (N^+) [14]. Por ello, el polipirrol neutro es también una

polibase que puede captar protones aumentando su carga positiva y adquiriendo variadas proporciones polipirrol / dopante [11]. En la Figura 5.4 se indican la estructura límite del polipirrol en su forma neutra y su forma protonada. Ambas difieren significativamente en el grado de delocalización de la carga a lo largo de la cadena. En la forma neutra, la delocalización ocurre principalmente en el anillo; en cambio en la forma protonada predomina la delocalización a lo largo de la cadena.

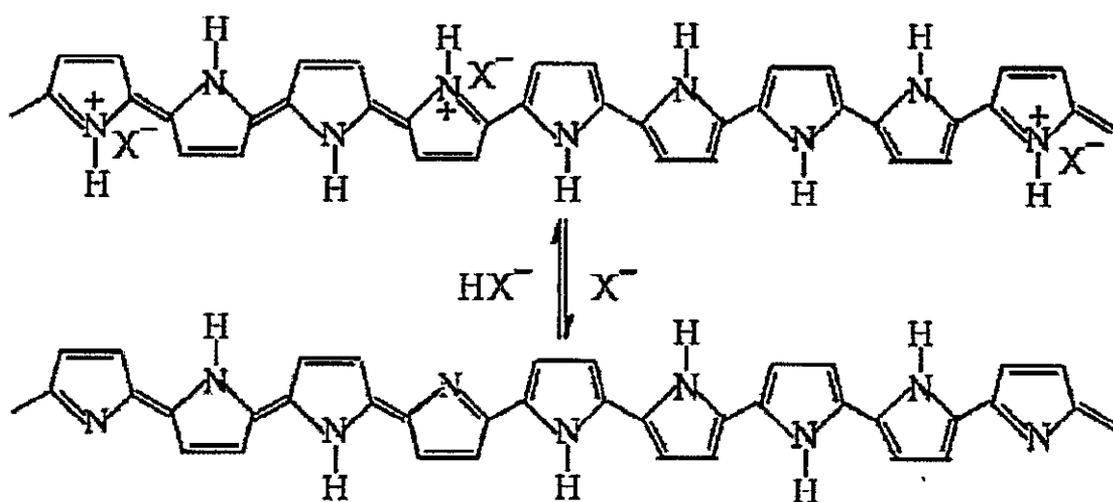


Figura 5.4 protonación y deprotonación de polipirrol [9].

Tanto para el mecanismo de polimerización del pirrol como para el de formación de un polímero dopado se debería considerar también el posible efecto del oxígeno. En este caso, al igual a lo descrito para la polianilina [3], el proceso podría iniciarse, propagarse y protonarse por acción del oxígeno molecular catalizada por el pentóxido de vanadio. Ello en forma alternativa o

simultanea con el mecanismo en que participe sólo la matriz de V_2O_5 xerogel propuesto [3].

5.2. Análisis Estructural

5.2.1. DISTANCIAS INTERLAMINARES Y TASAS DE INTERCALACIÓN

El análisis de las distancias interlaminares observadas para los productos de intercalación aquí descritos, así como de su relación del tamaño de las unidades de los huéspedes, revelan que éstos se pueden separar en dos grupos. Por un lado, los copolímeros bembé y bembé y, por el otro, las aminas cíclicas pirrol (pi) y anilina (Ani).

Las diferencias que se observan en los incrementos de los espacios interlaminares de los compuestos de intercalación, tanto de los copolímeros como de las aminas cíclicas, se deben sin duda a la forma como se unen tales unidades y los ángulos de torsión que definen esas uniones. Esas diferencias pueden ser importantes especialmente por su relación con el grado de deslocalización existente a lo largo de la cadena polimérica en los diferentes tipos de compuestos. Para ahondar en este problema analizaremos tales diferencias a la luz de modelos moleculares simples de los huéspedes.

En la literatura relacionada con los compuestos de intercalación a menudo se utilizan argumentos geométricos para comprender los cambios estructurales asociados al proceso de intercalación [4]. La aproximación más frecuente es el uso de modelos para estimar el espacio que ocupa el huésped y, de este modo, estimar el aumento de la distancia interlaminar que se origina con la intercalación. A partir de modelos moleculares para el huésped aislado, y en su forma más estable, es posible obtener información acerca de la geometría y orientación del huésped en el espacio interlaminar [12]. A partir de esos mismos antecedentes es posible, además, obtener información acerca de la tasa o índice de ocupación del espacio interlaminar máximo que se puede alcanzar.

La expansión del espaciamiento interlaminar del V_2O_5 xerogel desde 12.3 Å a 13.6 Å, determinado observando las reflexiones 001 del patrón de difracción de rayos X, (veáse difractograma del $PAni/V_2O_5$ sección 4.2.2.2) se explica, como ya se discutió antes, por la remoción de una monocapa de H_2O (aproximadamente 2.8 Å) y la intercalación de una monolamina de $PAni$ [13].

Para el compuesto $(PAni)_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ se puede proponer el modelo cualitativo ilustrado en la Figura 5.5 considerando que el plano de los anillos bencénicos ($PAni$) está en posición perpendicular a las laminas de V_2O_5 . La interacción de los átomos de nitrógeno con los átomos de oxígeno de las paredes del anfitrión sería así posible a través de interacciones de puentes de

hidrogeno $C=N^+---H---O$, aprovechando la estabilización de la carga al distribuirse en el anillo aromático [3].

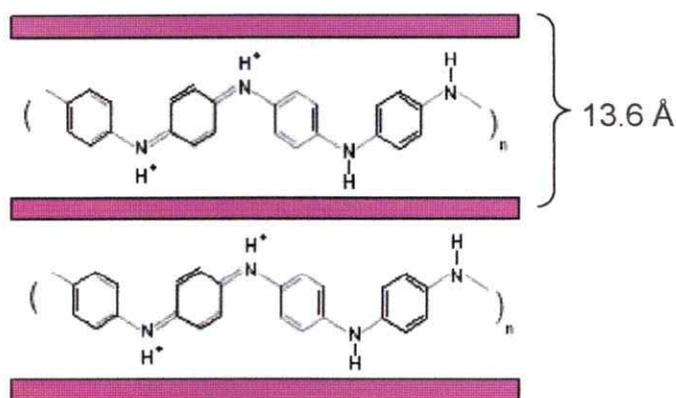


Figura 5.5 Esquema de la orientación del huésped de anilina en la matriz de V_2O_5

Un comportamiento similar al de la polianilina se puede esperar para el compuesto obtenido de la intercalación de polipirrol en la matriz de V_2O_5 xerogel, donde se observa en el análisis de los espectros infrarrojos un corrimiento de la banda de $V=O$; ello haría presumir interacciones del oxígeno de la matriz inorgánica con el polipirrol. Así el V_2O_5 xerogel puro muestra un estiramiento $V=O$ a 1000 cm^{-1} indicando la ausencia de interacciones de enlaces de hidrogeno [10]. Sin embargo, este modo de vibración en el nanocomposito con pirrol aparece a 998 cm^{-1} acusando un cierto grado de interacción huésped- V_2O_5 . La ocurrencia de interacciones de puentes de hidrogeno entre la matriz y el polímero parece ser el principal factor para la disminución de la fuerza del enlace $V=O$ en el material nanocomposito; ello

estaría de acuerdo con una disposición del polímero en la que los átomos de nitrógeno se confrontan con los átomos de oxígeno de la matriz como se propuso arriba [3, 13].

En el caso de los compuestos de intercalación de copolímeros obtenidos de la intercalación de bembé y bembé, la expansión del espacio interlaminar alcanzado en los compuestos de intercalación es notoriamente mayor; esto es atribuible al hecho que los huéspedes son moléculas de mayor complejidad con mayor desorden rotacional. Para estos casos también se debe considerar la interacción de enlaces de hidrógeno entre los átomos de oxígeno de la matriz orientados hacia el espaciado interlaminar y los átomos dadores del huésped.

La Tabla 5.1 muestra los parámetros geométricos para los huéspedes obtenidos de modelos moleculares simples, que consideran los radios de van der Waals, utilizados en este trabajo. Esos valores de los parámetros que corresponden a las especies huésped en el vacío se comprobaron mediante cálculos semi-empíricos que se mencionan más adelante (sección 5.2)

Tabla 5.1 Dimensiones del huésped

Huésped	a (Å)*	b (Å)	c (Å)
Bembe	4.08	18.9	6.3
Bemte	2.38	16.3	5.6
Anilina	1.43	4.3	5.0
Pirrol	1.3	4.3	4.8

* a = ancho, b = largo, c = alto

Las especies huésped estarían orientadas en la forma esquemática que se muestra en la Figura 5.6. Una vez definida la orientación del huésped es posible obtener también la superficie que ocupa cada huésped en el espacio interlaminar (Tabla 5.2).

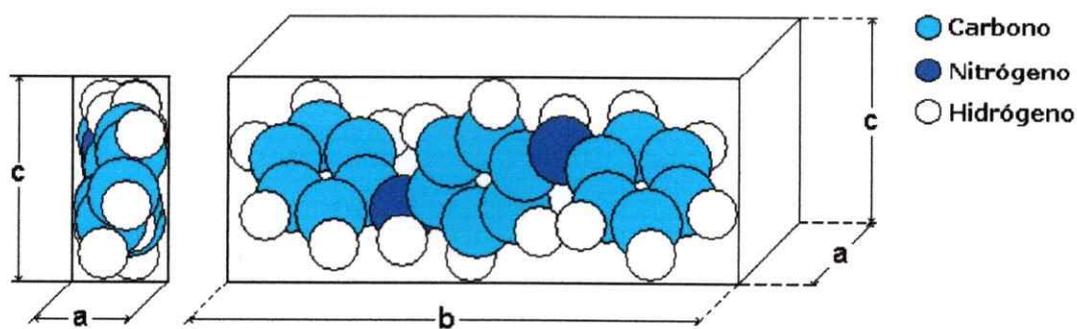


Figura 5.6 Esquema de las dimensiones del huésped de anilina considerando una unidad de repetición de tres unidades monoméricas.

Las paredes del espacio interlaminar (láminas de V_2O_5) están formadas por átomos de oxígeno ubicados en torno a los átomos de vanadio en una geometría piramidal de base cuadrada, definiendo una distancia mínima de 2.68

Å entre átomos de oxígeno adyacentes [14] en una disposición como la ilustrada en la Figura 5.7. De ello se desprende que el área correspondiente a una unidad de VO_4 es igual a 7.18 \AA^2 . Sin embargo, como la unidad fórmula del óxido de vanadio involucra dos unidades del metal de transición, el área que correspondería a esa unidad de fórmula es el doble de ese valor, 14.36 \AA^2 [15]. Con estos antecedentes se puede calcular la tasa de intercalación teórica máxima para cada uno de los huéspedes intercalados en el V_2O_5 ; los resultados se muestran en la Tabla 5.2.

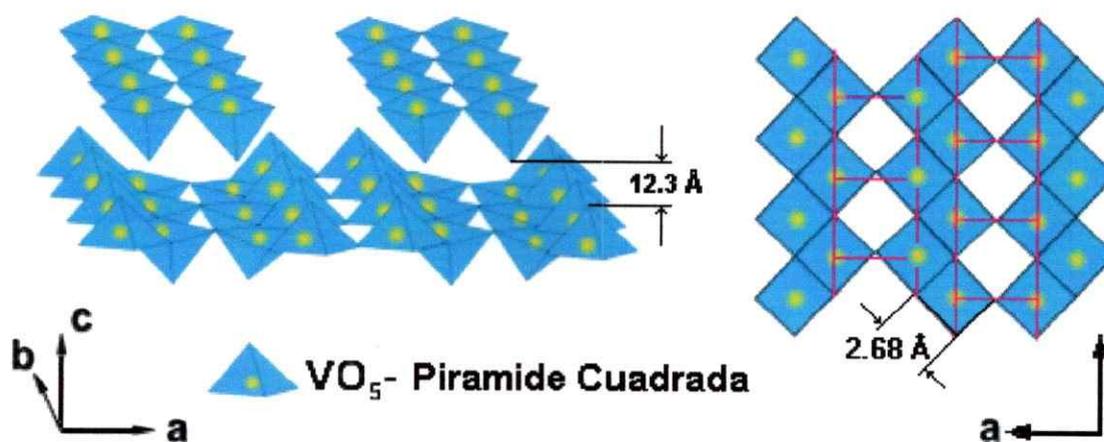


Figura 5.7 Dimensiones de la matriz de V_2O_5 [16].

Tabla 5.2 Relación de áreas ente la matriz y el huésped, tasas de intercalación teórica y experimental.

	Área del Huésped (Å ²)	Relación Teórica	Relación Experimental
Bembe	77.11	0.19	0.22
Bemte	38.79	0.37	0.15
Anilina	5.76	3.0	0.66
Pirrol	4.3	4.0	1.06

La comparación de la tasa de intercalación teórica máxima, calculada de la forma recién descrita, con la tasa correspondiente a la estequiometría determinada experimentalmente mostrada en la Figura 5.8 presenta una correlación aceptable. El copolímero bembe resulta sin embargo ocupando un espacio alrededor de un 15% mayor que el disponible en la matriz. Ello por cierto no tiene sentido y puede atribuirse a las aproximaciones utilizadas en el cálculo, principalmente la conformación molecular considerada para el huésped. Para el resto de los compuestos, la tasa experimental de intercalación es siempre menor que la máxima calculada. Para el caso de las aminas y, especialmente para la anilina, la cantidad de polímero resulta ser considerablemente menor que la teórica. Esto podría deberse, tanto, al hecho que el polímero no se intercala sino que se forma *in situ*; ello podría inducir una ocupación del espacio disponible más aleatoria, como también, se puede atribuir al hecho que el polímero se forma en los extremos de la lámina

impidiendo la difusión de más monómero hacia el interior del espacio interlamilar (sobre todo es muy posible debido a la rapidez del proceso).

Tabla 5.3 Variación experimental de la distancia d para los compuestos de intercalación

Muestra	d (Å) (001)	Δd (Å)	Δd (Å) $V_2O_5 \cdot 0.5 H_2O$
$V_2O_5 \cdot 1.5 H_2O$	12.3	-	3.6
Anilina V_2O_5	13.6	1.3	4.9
Pirrol V_2O_5	13.5	1.2	4.8
Bembe V_2O_5	16.5	4.2	7.8
Bemte V_2O_5	14.5	2.2	5.8
$K_2[Pt(CN)_4]$	10.7	-1.6	2.0

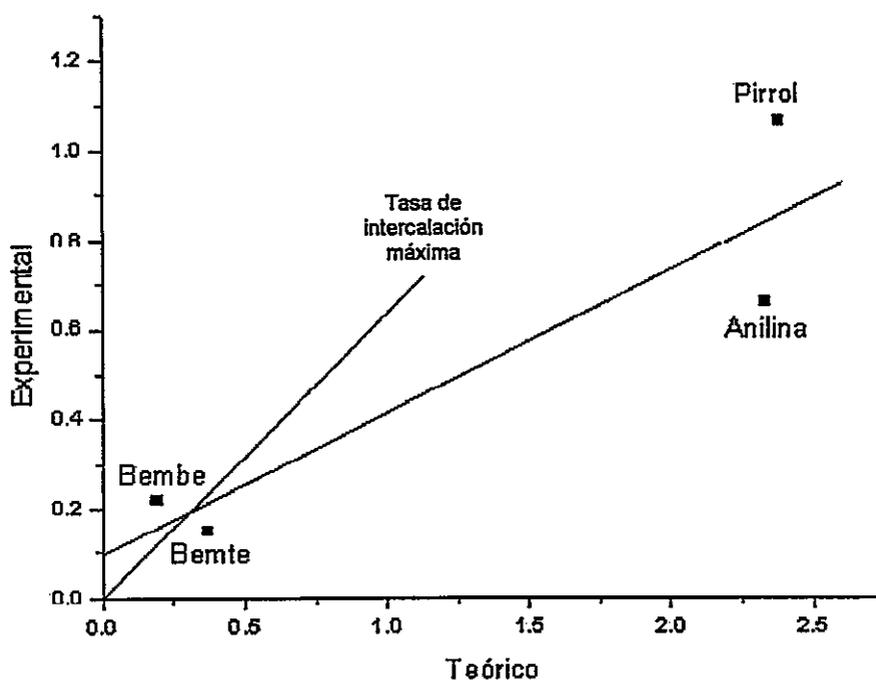


Figura 5.8 Comparación de las tasas de intercalación teóricas experimentales

5.2.2. CALCULOS SEMIEMPIRICOS DE LOS NANOCOMPOSITOS

Con el fin de conocer la orientación más apropiada del huésped en el espacio interlaminar, así como para racionalizar los cambios en las distancias interlaminares causados por las intercalaciones que se discutió en el sección 5.1, se realizaron algunos cálculos simples de los modelos moleculares utilizados.

Para realizar la comparación de las distancias interlaminares y tasas de intercalación comentadas anteriormente es necesario asignar una posición al huésped en el espacio interlaminar. Considerando la naturaleza polimérica del huésped la variable más relevante es el ángulo de rotación a lo largo del eje b de la molécula huésped como se ilustra en la Figura 5.9; de esta forma se estiman las orientaciones que junto con considerar las dimensiones del huésped —que deben ser acorde a los resultados obtenidos de la expansión de los espacios interlaminares—deben corresponder también a un mínimo de energía.

Los resultados de los cálculos indican que la disposición más probable en la que se encuentran los huéspedes poliméricos en el interior del espacio interlaminar del V_2O_5 es aquella en la que el plano de huésped se orienta perpendicularmente a los planos de la matriz inorgánica. Con ello se

optimizarían las interacciones entre el anfitrión y el huésped y, además, se justificarían los desplazamientos de los espacios interlaminares observados.

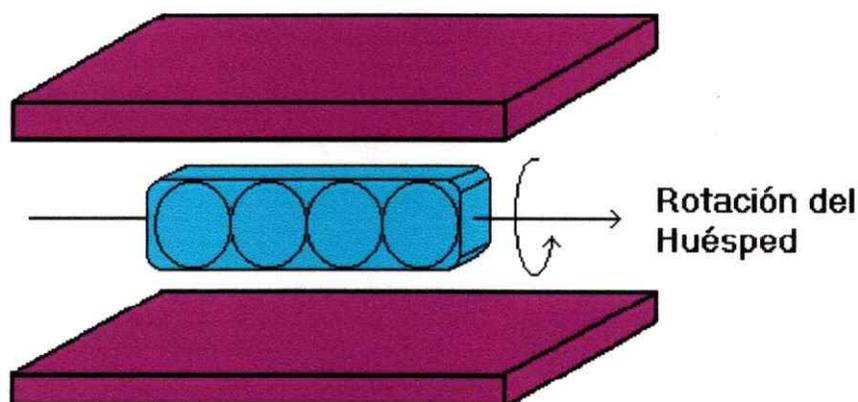


Figura 5.9 Rotación del huésped en torno al eje b

El esquema resultante para representar la orientación del huésped, por ejemplo polianilina, en el espacio interlaminares del V_2O_5 se ilustra en la Figura 5.10. El patrón de difracción para ese compuesto muestra una diferencia de 5.03 \AA con respecto a la matriz deshidratada. Las interacciones entre el huésped y la matriz se asocian a interacciones entre los nitrógenos del huésped y los oxígenos de la matriz. En el apéndice A, se muestran los resultados de orientaciones óptimas de los huéspedes en el espacio interlaminares para los demás compuestos de intercalación obtenidos.

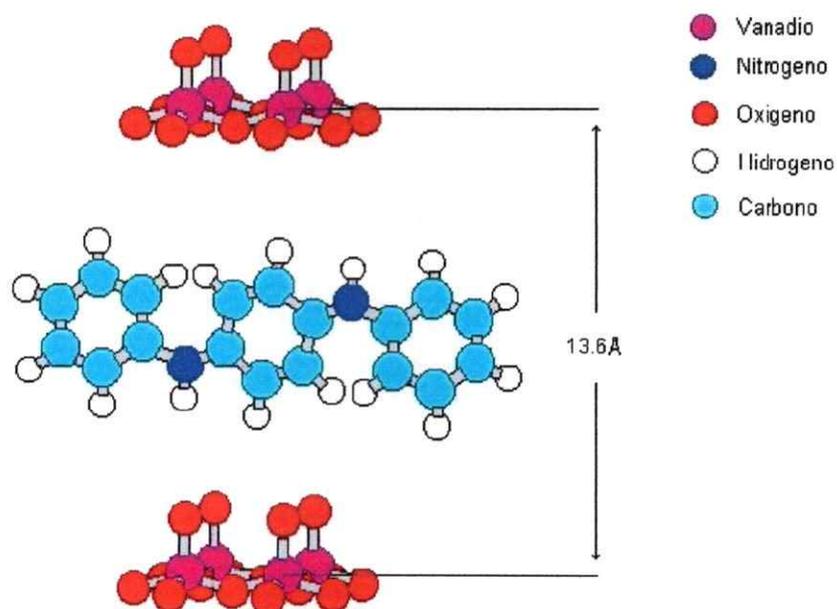


Figura 5.10 Estructura de PANi en V_2O_5

Para obtener las dimensiones del polímero se consideró una repetición de tres unidades monoméricas Figura 5.11.

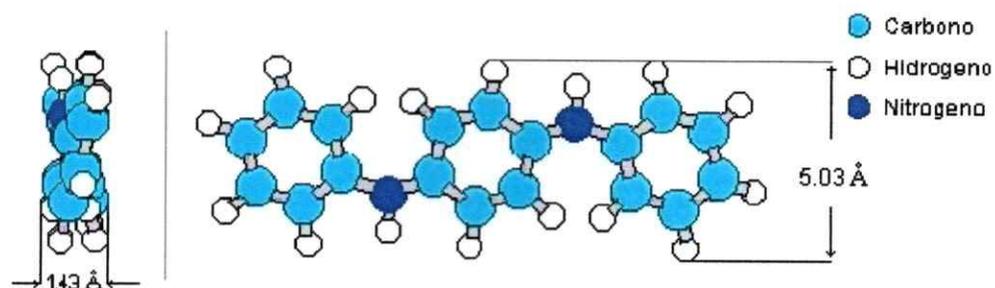


Figura 5.11 Dimensiones de la polianilina.

5.2.3. MECANISMO DE INTERCALACIÓN

Los resultados obtenidos indican que la intercalación, tanto de los monómeros de aminas cíclicas, anilina y pirrol, como de los copolímeros bembé y bembé en V_2O_5 , ocurre sin necesidad de un tratamiento previo de la matriz. Esta última parece ser lo suficientemente activa como para permitir la intercalación de diferentes tipos de huéspedes, tanto de baja dimensionalidad como los monómeros de las poliaminas aquí estudiadas, como de moléculas de alto peso molecular. Los procesos son todos rápidos, pudiéndose apreciar esto visualmente; así, al momento de realizar la mezcla de los componentes, se observa un cambio brusco tanto en el color del producto como por la formación de un precipitado gelatinoso. El hecho que la polimerización de las aminas se produzca espontáneamente sin necesidad de un agente oxidante adicional nos indica que durante la intercalación se origina un intercambio electrónico entre el anfitrión y el huésped, donde la matriz de V_2O_5 se reduce pasando parte de su constituyente metálico de un estado de oxidación V^{+5} a un estado V^{+4} . Esta reducción de la matriz es la que induce la oxidación y posterior polimerización de los huéspedes monoméricos [2].

5.3. REFERENCIAS

- [1] E. Ruiz-Hitzky, B. Casal, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**, 1597 (1986)
- [2] J. Harreld, H.P. Wong, B.C. Dave, B. Dunn, L.F. Nazar, *J Non-Crystalline Solids*. **225**, 319 (1998)
- [3] (a) L. F. Nazar, W. Wu, W. P. Power, *J. Mater. Chem.* **5**, 11, 1985 (1995) (b) R. Bisseur, D. C. De Groot, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **45**, 678 (1993). (c) T. A. Kerr, H. Wu, L. F. Nazar, *Chem. Mater.* **8**, 2005 (1996)
- [4] M.B.Dines, *Science* **188**, 1210 (1975)
- [5] V. Lavayen, N Mirabal, J. Seekamp, C. M. Sotomayor, G. Gonzalez, XVII Internacional Winterschool/Euroconference AIP Conference Proceedings, **615**, 427, (2003)
- [6] (a) P. Gomez-Romero, *Adv. Mater.* **13**, 163 (2001) (b) M. L Rojas-Cervantes, B. Casal, P. Aranda, M. Saviron, J. C. Galvan, E. Ruiz-Hitzky, *Coll. Polym. Sci* **279**, 990 (2001)
- [7] (a) A. Guadarrama, M. L. Rodríguez-Méndez, J. A. de Saja, J. I. Ríos, J. M. Olías, *Sensors and Actuators B: Chemical* **69**, 276 (2000) (b) A. Guadarrama, M. L. Rodriguez-Mendez, C. J. L. Sanz, Rios, J. A. de Saja, *Analytica Chimica Acta.*, **432**, 283 (2001)
- [8] (a) M. Zaragoza, A. Pron, *Synt. Metals.* **18**, 123 (1987) (b) L. L. Miller, B. Zinger, Q. X. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 2267 (1987). (c) P. Gomez-Romero, N. Casan-Pastor, M. Lira-Cantu, *Solid State Ionics.* **101**, 875 (1997)

- [9] R. Bai¹, X. Zhang, *Journal of Colloid and Interface Science*. **243**, 52 (2001)
- [10] M. Lira-Cantu, P. Gomez-Romero, *Recent Res. Dev. Phys. Chem.* **1**, 379 (1997)
- [11] (a) E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, *Adv. Mater.* **2**, 545 (1999) (b) E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Mater.* **5**, 334 (1993) (c) M. Lira-Cantu, P. Gomez-Romero, *Chem. Mater.* **9**, 144 (1997)
- [12] E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, *Adv. Mater.* **2**, 545 (1990)
- [13] (a) M. Lira-Cantu, P. Gomez-Romero, *J. Solid State Chem.* **147**, 60 (1999) (b) P. Gomez-Romero, *Adv. Mater.* **13**, 163 (2001). (c) P. Gómez-Romero, M. Lira-Cantú "Hybrid Materials". Review for the Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley- Interscience, (2002)
- [14] J. Livage, *Chem. Mater.* **3**, 578 (1991)
- [15] N. Mirabal, Tesis Doctoral Universidad de Chile, 2004.
- [16] <http://www.phy.cmich.edu/people/petkov/v2o5.html>

CAPITULO 6

CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

En este capítulo se describen las condiciones experimentales en que se realizaron las mediciones. Posteriormente, se describen los resultados obtenidos para las muestras estudiadas. Una reseña teórica [1] de los métodos utilizados para la obtención de los valores de conductividad eléctrica, se muestra en el Apéndice B.

6.1. CONDICIONES EXPERIMENTALES

6.1.1. MÉTODO IMPEDANCIA COMPLEJA

La técnica consiste en utilizar una muestra prensada en forma de un cilindro obtenida en una prensa (Imperial Press modelo 2000) aplicando una presión de 50 MPa. La pastilla se recubre en las caras planas con una capa de oro de 900 Å de grosor por Deposición Física de Vapor (PVD) en un equipo Pelco SC-6 a intensidad de 0.50 mA.

La muestra es colocada entre dos placas metálicas conductoras a las que están adheridos a su vez resortes, también metálicos, que contactan con

los terminales del equipo de impedancia. Todo el diseño descrito está, a su vez, dentro de un tubo de vidrio con tres salidas como el que se ilustra en la Figura 6.1. Dos de ellas se usan para colocar los terminales de los electrodos y la tercera para evacuar la celda y/o mantener una atmósfera inerte.

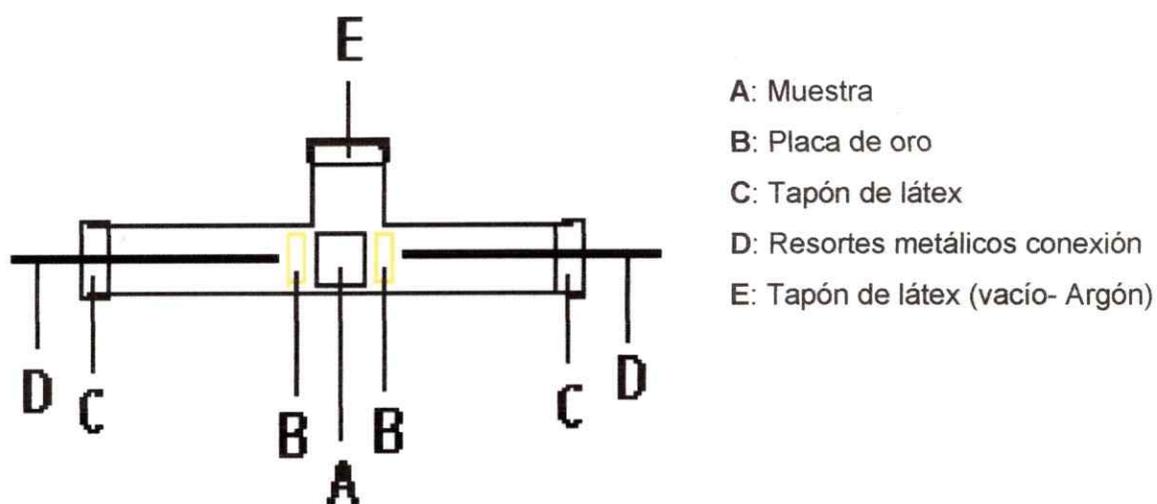


Figura 6.1 Esquema de una celda simétrica con terminales para determinar la conductividad.

6.1.2. RESULTADOS IMPEDANCIA COMPLEJA

La ecuación que se utilizan para obtener los valores de conductividad es:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \Rightarrow \rho = R * \frac{A}{l}$$

ρ Resistividad
R Resistencia
A Área
l Espesor pastilla
 σ Conductividad

Los resultados de las mediciones de los productos sintetizados se obtuvieron por triplicado, veáanse Tabla 6.1 y apéndice B, resguardando de este modo la reproducibilidad de los resultados; con ello se obtuvo un valor promedio para cada una de las mediciones.

Tabla 6.1 Resultados de mediciones por Impedancia Compleja a 26 °C

		Resistencia (ohm)	Resistividad (ohm ⁻¹)	Conductividad (S/cm)	Log(σ)
Xerogel V ₂ O ₅	1	442,6	2,95E+03	3,39E-04	-3,46
[(C ₆ H ₅ N) _{0.66} (C ₆ H ₆ N) _{0.33}] _{0.7} V ₂ O ₅	2	99,8	5,26E+02	1,90E-03	-2,72
[(C ₄ H ₃ N _{0.64} (C ₄ H ₅ N) _{0.36}] _{1.33} V ₂ O ₅	3	775,2	3,48E+03	2,87E-04	-3,54
(C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₂) _{0.22} V ₂ O ₅	4	807,5	4,59E+03	2,18E-04	-3,66
(C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₂) _{0.15} V ₂ O ₅	5	281,3	1,60E+03	6,26E-04	-3,20
Li V ₂ O ₅ *	6	209,3	2,42E+03	4,13E-04	-3,38
Li _{0.1} [(C ₆ H ₅ N) _{0.66} (C ₆ H ₆ N) _{0.33}] _{0.7} V ₂ O ₅	7	97,1	5,38E+02	1,86E-03	-2,73
Li _{0.1} [(C ₄ H ₃ N _{0.64} (C ₄ H ₅ N) _{0.36}] _{1.33} V ₂ O ₅	8	1070	4,65E+03	2,15E-04	-3,66
Li _{0.15} (C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₂) _{0.22} V ₂ O ₅	9	763,8	4,33E+03	2,31E-04	-3,63
Li _{0.1} (C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₂) _{0.15} V ₂ O ₅	10	633,1	3,60E+03	2,78E-04	-3,55

* La cantidad de litio aprox. en las muestras es de 0.1 por mol de anfitrión

Para la discusión de los resultados de conductividad clasificaremos los huéspedes utilizados de acuerdo a su estructura en: aminas ciclicas (PAni y Ppy) y copolímeros (Bemte y Bembe).

La conductividad eléctrica observada posee dos contribuciones principales, la iónica y la electrónica; esta última puede, a su vez, tener contribuciones tanto del huésped como de la matriz. Desde el punto de vista del huésped la contribución a la conductividad eléctrica provendría en nuestro caso del estado de polimerización que puedan presentar las aminas y los copolímeros; en el caso de la anilina, por ejemplo, la conductividad se puede

atribuir a la presencia de la base esmeraldina azul o verde, que puede presentar conductividades del orden de 10^{-2} – 10^0 S/cm debido a la presencia de bipolarones y/o polarones que serían los responsables de la deslocalización electrónica en el anillo bencénico y por tanto de la conductividad electrónica [9], ver Figura 6.2

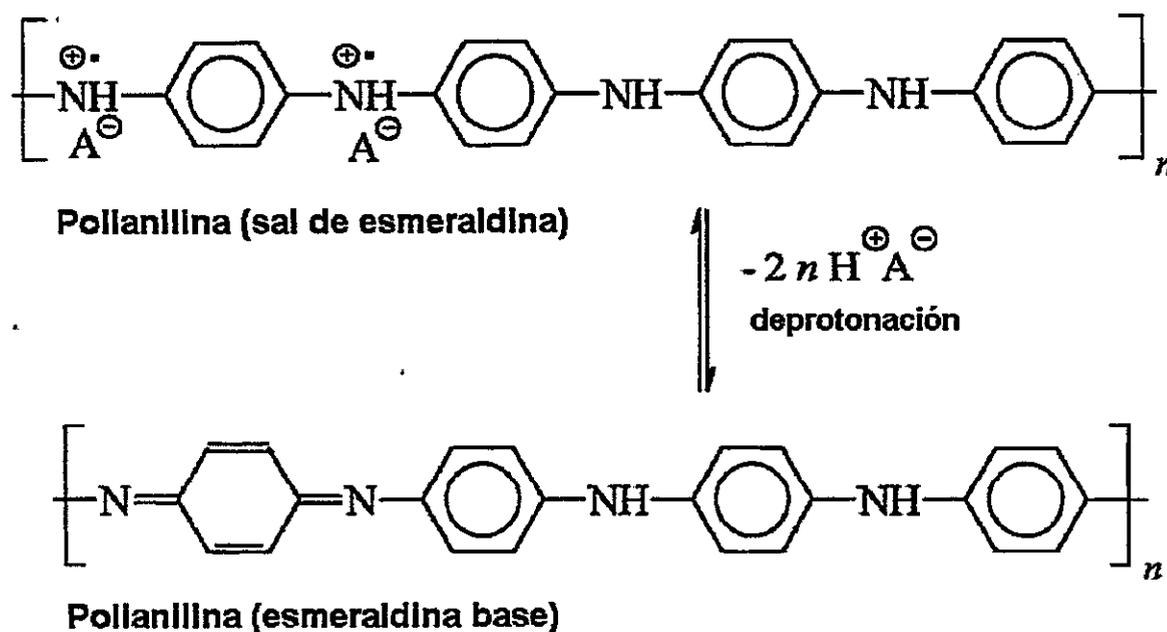


Figura 6.2 Representación de protonación de polianilina

En la Tabla 6.1. se observa que el valor de conductividad del nanocomposito xerogel–anilina tiene el mismo orden de magnitud que el compuesto litiado; esto nos indicaría que la co–intercalación de litio no modifica en mayor grado el valor de la conductividad eléctrica [5, 10].

Similarmente, para el caso del nanocomposito que contiene polipirrol, el análisis de los espectros infrarrojos y los valores de análisis elemental nos muestran que se forma polipirrol, posiblemente como policación aunque en pequeña proporción (veáse capítulo 5, sección 5.5.6).

Comparando los valores de conductividad del PANi y del Ppi, se observa que el nanocomposito que contiene polipirrol es considerablemente menos conductor que el correspondiente a la polianilina. Ello se puede explicar por el mayor grado de deslocalización que puede presentar la polianilina y, también, por la posible presencia de solitones en el polipirrol [11].

Al observar las estructuras del Bemte (bencidina + tereftaldehido) y del Bembe (bencidina + dibenzoilo), véase Figuras A.2 y A.4 del apéndice A, encontramos que la estructura del Bemte presenta un mayor grado de deslocalización entre el grupo amino y el grupo carbonilo, lo que de alguna manera se reflejaría en una mayor contribución electrónica a la conductividad eléctrica, respecto al polímero Bembe, véase Tabla 6.2.

Al comparar las conductividades de las muestras en el rango de temperatura de 26 °C a 80 °C, se aprecia que presentan un comportamiento tipo Arrhenius con pendientes que indicarían el comportamiento de un semiconductor. Véase Figuras 6.2 y 6.3. En referencia a la energía de

activación, se observa que las muestras que tienen presencia de litio tienen una menor dependencia de la temperatura ($E_a\text{Li} \cong 1/4E_a$).

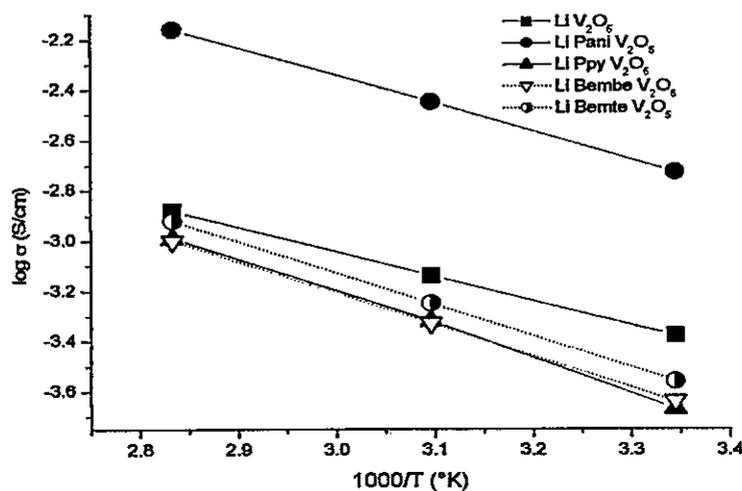


Figura 6.3 Conductividades de Impedancia Compleja de nanocompositos intercaladas con litio. Energía de activación promedio ($E_a\text{Li}$) 0.22 eV.

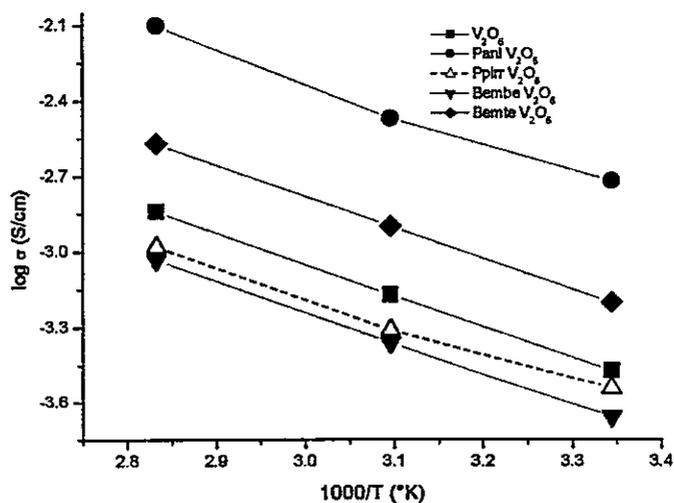


Figura 6.4 Conductividad por Impedancia Compleja de nanocompositos sin litio. Energía de activación promedio (E_a) 1.06 eV.

6.1.3. RESULTADOS METODO 4 PUNTAS

Las muestras trabajadas en esta técnica, obtenidas por el método de "gel casting" [2], presentan una morfología de películas laminares con un espesor de 2-5 μm y con una superficie considerada para nuestros cálculos semi-infinita, tal como se ilustra en la Figura 6.4.

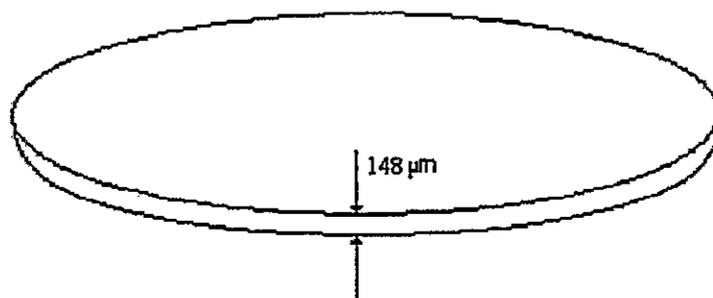


Figura 6.5 Esquema de las películas utilizadas para medición por método de las cuatro puntas.

La ecuación utilizada para obtener los valores de conductividad mediante el método de las cuatro puntas es la siguiente.

Cuatro Puntas:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \Leftrightarrow \quad \rho = 4.53 * R * \chi_j$$

ρ Resistividad

R Resistencia

χ_j es el espesor de la lamina

σ Conductividad

En estas mediciones se trabajó con muestras en triplicado para cada uno de los productos sintetizados, resguardando de este modo la reproducibilidad de los resultados (apéndice C). Los valores informados corresponden al promedio de las mediciones. Los resultados de las mediciones se resumen en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2 Resultados de Mediciones por el Método 4 Puntas a 26 °C

		Resistencia (ohm)	Resistividad (ohm ⁻¹)	Conductividad (S/cm)	Log(σ)
V ₂ O ₅	1	3350	2,27	0,44	-0,35
[(C ₆ H ₅ N) _{0,66} (C ₆ H ₆ N) _{0,33}] _{0,7} V ₂ O ₅	2	1080	0,71	1,39	0,14
[(C ₄ H ₃ N) _{0,64} (C ₄ H ₅ N) _{0,36}] _{1,33} V ₂ O ₅	3	2110	1,40	0,71	-0,14
(C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₂) _{0,22} V ₂ O ₅	4	2800	1,88	0,53	-0,27
(C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₂) _{0,15} V ₂ O ₅	5	1040	0,69	1,43	0,15
Li _{0,12} V ₂ O ₅	6	1501	1,01	0,99	-4,36E-03
Li _{0,1} [(C ₆ H ₅ N) _{0,66} (C ₆ H ₆ N) _{0,33}] _{0,7} V ₂ O ₅	7	147	0,09	10,15	1,00
Li _{0,1} [(C ₄ H ₃ N) _{0,64} (C ₄ H ₅ N) _{0,36}] _{1,33} V ₂ O ₅	8	2210	1,47	0,68	-0,16
Li _{0,1} [(C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₂) _{0,22} V ₂ O ₅	9	2140	1,42	0,70	-0,15
Li _{0,1} (C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₂) _{0,15} V ₂ O ₅	10	2170	1,44	0,69	-0,16

La conductividad en la superficie (conductividad electrónica) de la muestra con polianilina es aproximadamente un orden de magnitud mayor que

la conductividad en la muestra intercalada con polipirrol [4]. Esta diferencia de conductividad podría explicarse por la diferencia en la cantidad de vanadio (4+). La conductividad en las muestras de anilina intercaladas con litio es diez veces mayor que en las muestras sin litio (las muestras de polipirrol con o sin litio presenta una relación mucho menor). Según L. Nazar [7a], en atmósfera con oxígeno el vanadio (4+) se oxida lo que puede influir también el valor de conductividad observado.

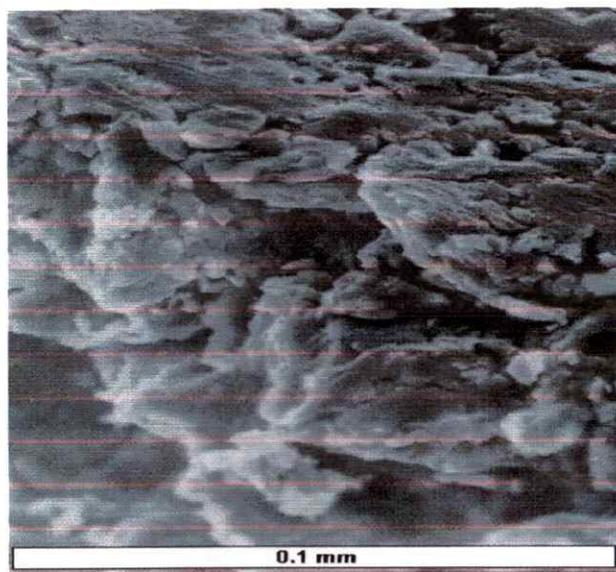


Figura 6.6 Micrografía SEM del borde del compuesto de intercalación $(C_{26}H_{20}N_2O_2)_{0.22}V_2O_5$ prensado a 50 Mpa.

Con relación a los nanocompositos que contienen los copolímeros (Bemte o Bembe) no se observa gran variación en la conductividad electrónica al litiar las muestras.

Antes de analizar más detenidamente los resultados de las conductividades observadas para nuestros productos es conveniente considerar las diferentes contribuciones a la misma que son habituales encontrar en este tipo de sólidos. Los sólidos laminares son intrínsecamente anisotrópicos. En la mayoría de los casos la matriz inorgánica es un semiconductor en que el transporte de carga tiene lugar esencialmente a lo largo de las láminas por activaciones que alteran la ocupación de las respectivas bandas y/o niveles de valencia y conducción. El transporte en sentido perpendicular a las láminas es relativamente mucho más difícil debido a la existencia de una brecha o "gap" de van der Waals en el espacio interlaminar. Aunque la existencia de defectos podría también originar movilidad iónica a lo largo de las láminas, la contribución electrónica en estos sólidos es muy preponderante. Dada la naturaleza de los polímeros intercalados con que se ha trabajado en este estudio, se podría esperar también que la conductividad a lo largo del espacio interlaminar pudiese ser significativa. Lo anterior no es sin embargo fácil, dado que la conductividad de los polímeros es una conductividad molecular. Así para tener una superficie conductora se requiere un empaquetamiento bidimensional denso y ordenado de manera de minimizar la resistencia entre moléculas de polímero. Lo anterior no es sin embargo fácil que ocurra en nuestros productos, primero porque el grado de polimerización no es siempre completo, segundo porque la cantidad de polímero intercalado generalmente no corresponde al máximo teórico posible y, tercero, porque el método de polimerización *in situ*

puede garantizar un confinamiento bidimensional, pero no un alto grado de orden de las cadenas.

Lo discutido en el párrafo anterior se refiere a la conductividad intrínseca en una lámina continua. Sin embargo, en los experimentos reales es necesario considerar también la resistencia que proviene del contacto entre los granos o laminillas. Dada la tendencia al ordenamiento de los sólidos laminares y la gran anisotropía geométrica de las laminillas, la contribución de los contactos interlamina a la resistencia total es mucho más significativa en el sentido perpendicular que en el paralelo a la superficie del soporte.

Al comparar los resultados obtenidos por los dos métodos de medición, método 4 puntas e impedancia compleja, se aprecia una diferencia de aprox. 3 ordenes de magnitud. Esto no se debe por cierto sólo al método utilizado. La razón principal se debe buscar en la preparación de las muestras utilizadas en ambos casos. Las medidas de conductividad por el método de 4 puntas se realizan sobre una muestra obtenida por evaporación relativamente lenta sobre una superficie plana. Debido a la naturaleza de los productos se obtiene una película que a distancias del orden de separación de los electrodos se puede considerar cercanamente a una capa molecularmente ordenada continua y sobre todo, con los planos moleculares paralelos al plano del soporte. Dado la profundidad pequeña pero finita que penetran las puntas se puede suponer que se está midiendo, entre otros, la conductividad electrónica a lo largo de una o

varias capas de la matriz de V_2O_5 . Por las razones discutidas en el párrafo anterior, en estas medidas las resistencias que provienen de los espacios intergrano, así como de los polímeros ubicados en forma probablemente poco ordenada y altamente discontinua en los espacios interlaminares, serían poco significativas. De esa forma, la conductividad observada por el método de las cuatro puntas correspondería a un valor cercano a la conductividad electrónica de una lámina de V_2O_5 en el compuesto de intercalación estudiado. Contrariamente al caso anterior, las mediciones de conductividad por impedancia compleja se realizan a través de las laminas, con la muestra en forma de pastilla con un diámetro de 6.5 mm y un espesor que varía en el rango $0.3 < l < 1$ mm. En este caso, el valor de conductividad corresponde igualmente a una conductividad electrónica, ya que esa componente es siempre mucho mayor que la iónica. Sin embargo, puesto que las láminas en la muestra como polvo microcristalino no están ordenadas, la resistencia intergrano juega un papel importante. Sin perjuicio de lo anterior, debemos considerar también que es este tipo de muestras la conductividad depende también del grado de compactación de las pastillas [5], debido a que al prensar la muestra de alguna manera esta se empieza a ordenar. Sin embargo, dado que la medición de la conductividad se realiza en la misma dirección de la presión aplicada para la compactación, los valores obtenidos deberían ser menores que los que corresponden a una distribución al azar de las láminas en sólido. En esas condiciones, la medición por medio de EIS nos estaría indicando valores correspondientes al seno del material, involucrando también fenómenos

resistivos atribuibles a la presencia de los polímeros en los espacios interlaminares.

6.1.4. METODO DE PULSO Y RELAJACIÓN

Se determinó el coeficiente de difusión del ion litio en la muestra $\text{Li}_{0.1}(\text{Ani})_{0.9} \text{V}_2\text{O}_5$ por el método de pulso y relajación (veáse Apéndice D). Se observa que la movilidad del litio disminuye a medida que la muestra se va saturando; éste es un resultado lógico ya que si consideramos que la difusión de litio ocurre por un mecanismo de "salto", la probabilidad que tiene el litio de estar en los sitios vacíos disponibles va disminuyendo con el grado de saturación, veáse Figura 6.6.

La magnitud del coeficiente de difusión observado para esta muestra está en el rango 10^{-9} – 10^{-12} cm^2/s . El coeficiente de difusión aumenta con la temperatura y la energía de activación tiene un valor de 0.88 eV.

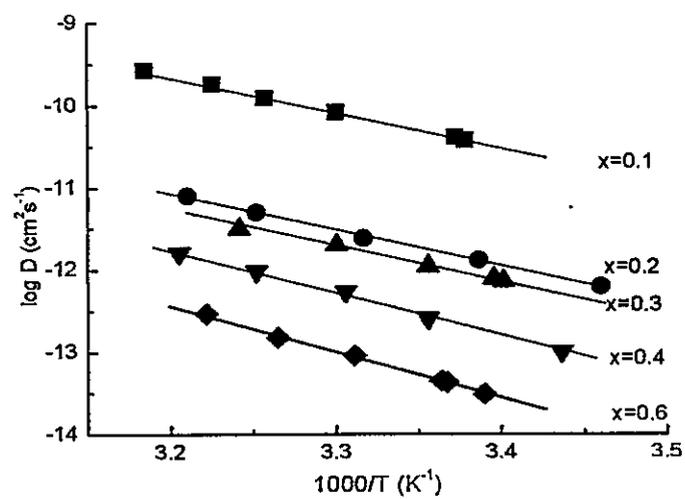


Figura 6.7 Curva de difusión de la muestra $\text{Li}_{0.1}(\text{Ani})_{0.9}\text{V}_2\text{O}_5$

6.1.5. CONSIDERACIONES GENERALES

Las Figuras 6.7 y 6.8 muestran que los valores de conductividad a temperatura ambiente obtenidas por ambos métodos indican que las muestras que contienen litio presentan una mejor correlación (menor dispersión), que los de los nanocompositos sin litio.

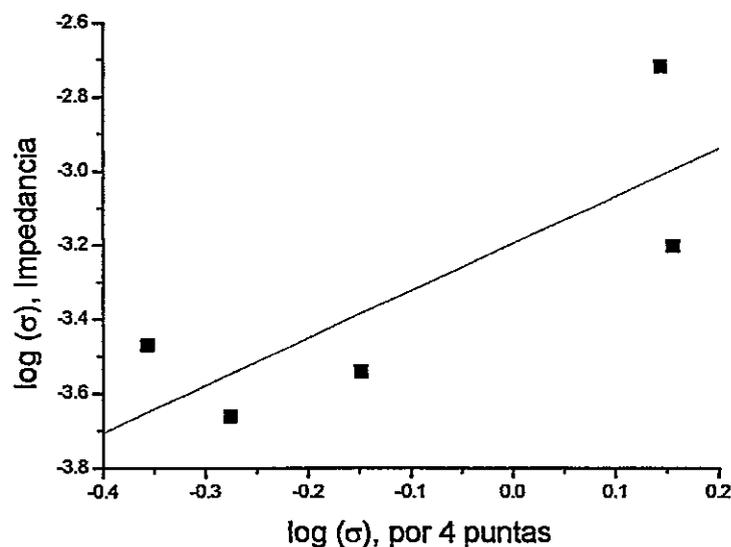


Figura 6.8 Comparación de conductividades obtenidas por método 4 puntas vs Impedancia a 26 ° C Valores de log (σ) para muestras del compuesto sin litio.

Una explicación posible para lo anterior es el que el litio puede funcionar como un agente conector entre partículas o granos del material. Así en ambos tipos de medidas reflejarían de mejor manera la conductividad intrínseca del compuesto.

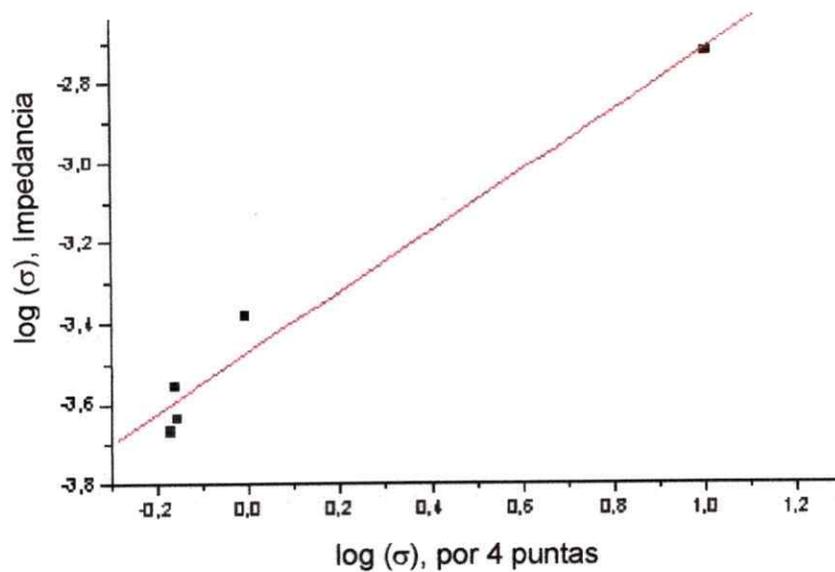


Figura 6.9 Comparación de conductividades obtenidas por método 4 puntas v/s Impedancia a 26 °C Valores de log (σ), para muestras del mcompuesto con litio.

6.2. REFERENCIAS

- [1] (a) J. K. Kennedy, *Rev. Sci. Ints.* **33**, 773 (1962). (b) L. Valdes, *Proc. I.R.E.* **42**, 420 (1954). (c) D. R. Zrudsky, H. D. Bush, J. R. Fasset, *Rev. Sci. Ints.* **37**, 885 (1996) (d) F. Keywell, G. Doroshesky, *Rev. Sci. Ints.* **31**, 833 (1960). (e) R. A. Cooper, E. Lerner, *Rev. Sci. Ints.* **39**, 1207 (1968). (f) L. J. Van der Paw, *Philips. Research Reports.* **13**, 1 (1958)
- [2] S. Fuentes. Tesis Doctoral. Universidad de Chile. 2001.
- [3] R. A. Vera, H. Romero, E. Ahumada, *J. Chil. Chem. Soc.* **48**, 35 (2003)
- [4] (a) R. M. Silverstein, G. Clayton Bassel, T. Morrill. "Spectrometric Identification of Organic Compounds". Editorial John Wiley & Sons. Quinta edición, 1997, USA. (b) R. Torresi. "Sixth International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials". Recife, Brasil, 77 (2001) (c) F. Huguenim, M. T. Do Prado, R. M. Torresi, S. I. Cordova de Torresi, D. A. Butry, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 2437 (2000)
- [5] (a) V. Sánchez. Tesis Doctoral. Universidad de Chile. 2000. (b) M. A. Santa Ana, E. Benavente, G. González, *J. Coord. Chem.* **54**, (2001). (c) V. Sanchez, M. A. Santa Ana, E. Benavente, G. González, *Chem. Mater.* **54**, 481 (2001)
- [6] J. R. Mc Donald. "Impedance Spectroscopy". Editorial John Wiley & Sons. Primera Edición, 1987, USA.
- [7] (a) F. Leroux, G. Goward, W. P. Power, L. F. Nazar, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 3886 (1997). (b) E. Lang. Tesis Mágister. Universidad de Chile. 1998.
- [8] V. Lavayen. Tesis Doctoral. Universidad de Chile. 2004.

- [9] M. Trchova, J. Zemek, J. Stejskal, *Vesmir* **80**, 35 (2001)
- [10] (a) R. Bisseur, D. C de Groot, J. L. Schindler, C. R. Kannewurt, M. G. Kanatzidis. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **14**, 687, (1993). (b) T. A. Kerr, H. Wu, L. F. Nazar. *Chem. Mater.*, **8**, 2005, (1996). (c) J. P. Lemmon, J. Wu, C. Oriakhi, M. M. Lerner. *Electrochimica Acta.*, **40**, 13–14, 2245, (1995).
- [11] (a) Lira-Cantu, M. Ph.D. Thesis, Universitat Autònoma de Barcelona, 1997. (b) M. Lira-Cantu, P. Gomez-Romero, *Ionics* **3**, 194 (1997) (c) M. Lira-Cantu, P. Gomez-Romero, *Chem. Mater.* **10**, 698 (1998). (d) M. Lira-Cantu, G. Torres-Gomez, P. Gomez-Romero, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (Solid State Ionics V)* **548**, 367 (1999) (e) P. Gomez-Romero, *Solid State Ionics*. **101**, 243 (1997). (f) P. Gomez-Romero, N. Casan-Pastor, M. Lira-Cantu, *Solid State Ionics*. **101**, 875 (1997) (g) P. Gomez-Romero, *Adv. Mater.* **1**, 163 (2001) (h) P. Gomez-Romero, M. Lira-Cantú, *Adv. Mater.* **9**, 14 (1997).

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

7.1 INTERCALACIÓN, POLIMERIZACIÓN

El proceso de intercalación de anilina en la matriz de V_2O_5 está acompañada de la polimerización de la amina. Esto ocurriría debido a reacciones entre las moléculas de anilina con el pentóxido de vanadio o bien por reacción de la primera con oxígeno catalizada por la presencia del óxido de vanadio. Esto conduce a la formación de formas oligómeras o poliméricas $(C_6H_5N)_n$ en los espacios interlaminares. La acción del V_2O_5 está relacionada con la reducción de $V(V)$ a $V(IV)$. La cantidad de $V(IV)$ presente en el compuesto de intercalación obtenido dependerá del grado de polimerización de la polianilina resultante, pero también de la presencia de oxígeno ambiental durante la reacción.

La reacción de pirrol con el V_2O_5 xerogel conduce a la formación de un compuesto polimérico insoluble; esta reacción transcurre en un medio oxidante y ácido que el polímero se encontraría parcialmente en una forma policatiónica neutralizada por una red polianiónica. El proceso de polimerización involucra al V_2O_5 y obedece a un mecanismo de propagación radicalaria. La carga positiva

del polication es neutralizada por la presencia de sitios de V(IV) en la matriz de V_2O_5 .

7.2 ANÁLISIS ESTRUCTURAL

Las distancias interlaminares de los compuestos de intercalación, tanto de los copolímeros como de las aminas cíclicas se encuentran definidas por la forma de unión de sus unidades y de los ángulos de torsión presentes. La separación interlaminar depende de la orientación y disposición estructural de los huéspedes poliméricos.

Expansiones del espaciamiento interlaminar del V_2O_5 xerogel desde 12.3 Å, determinado por las reflexiones 001 de patrones de difracción de rayos X, se explican por la remoción de una monocapa de H_2O de aproximadamente 2.8 Å seguida de la intercalación del huésped respectivo.

Los átomos de oxígeno de la matriz inorgánica interactúan con las aminas, lo cual se demuestra por las frecuencias vibracionales detectadas en el infrarrojo; esta interacción se explica por formación de puentes de hidrógeno, los cuales no se observan en la matriz pura. Esta interacción por puente de hidrógeno parece ser el principal factor para la disminución de la fuerza del enlace V=O en el material nanocomposito y el polímero presentaría así una

disposición perpendicular a las láminas de la matriz donde los átomos de nitrógeno confrontan a los átomos de oxígeno de la matriz.

Los compuestos de intercalación de copolímeros obtenidos por intercalación de bembé y bembé presentan una mayor expansión del espacio interlaminar debido a la complejidad del desorden rotacional de los huéspedes. También en estos sistemas se encuentran presentes interacciones de enlaces de hidrógeno entre los átomos de oxígeno de la matriz orientados hacia el espaciado interlaminar y los átomos dadores del huésped.

Cálculos semi-empíricos realizados considerando a los huéspedes en el vacío permiten evaluar cualitativamente que la disposición espacial de los planos de los huéspedes se presenta en forma perpendicular a aquéllos de la matriz.

La unidad fórmula del óxido de vanadio involucra dos unidades del metal de transición y el área que correspondería a esa unidad de fórmula es 14.36 \AA^2 . La comparación de la tasa de intercalación teórica máxima de los huéspedes, en relación con la tasa de correlación experimental, presenta una correlación aceptable, excepto para el copolímero bembé. Para el resto de los compuestos, la tasa experimental de intercalación es siempre menor que la máxima calculada. Ello es especialmente cierto para las aminas. Esto podría deberse al hecho que el polímero no se intercala sino que se forma *in situ*, como también

al hecho que la formación del polímero en el extremo de las láminas impediría la difusión de monómero hacia el interior del espacio interlaminar.. Así, la intercalación tanto de los monómeros de aminos cíclicas, anilina y pirrol, como de los copolímeros bembé y bembé en V_2O_5 , ocurre sin necesidad de un tratamiento previo de la matriz.

En estos sistemas se demuestra que la polimerización de las aminos se produce en forma espontánea, sin necesidad de un agente oxidante adicional. Ello implica un intercambio electrónico entre el anfitrión y el huésped, donde en la matriz de V_2O_5 se reduce V^{+5} a un estado V^{+4} , provocando la oxidación y posterior polimerización de los huéspedes monoméricos.

En el caso del MoO_3 , se requiere una activación previa de la matriz mediante la intercalación de un metal alcalino.

7.3 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE COMPUESTOS A BASE DE V_2O_5

La conductividad eléctrica del xerogel de V_2O_5 es relativamente alta. Ello posiblemente debido al estado parcialmente reducido de esta matriz. Tal conductividad, sin embargo, aumenta cuando se intercala un polímero. El mayor efecto se obtiene para la intercalación de polianilina. Aunque aún no se dispone muchos datos sobre la estructura de la fase interlaminar, es probable que esa mayor conductividad se deba a una mayor facilidad de este polímero para

originar una interfase ordenada. Además, el polímero en esa fase se encuentra, al menos parcialmente, protonado; esto es en su forma conductora. Si bien es poco probable que sea el polímero la vía de transporte electrónico a lo largo de todo el sólido, las microfases conductoras formadas pueden ser muy útiles para aumentar la conductividad intergrano.

La diferencia de los valores obtenidos cuando se mide la resistencia del material sobre la superficie de una lámina y a través de una pastilla de la muestra prensada indica claramente que la anisotropía característica de estos compuestos se refleja en las muestras macroscópicas.

La gran diferencia entre las conductividades de las muestras en forma de polvo y aquellas en forma de películas es un antecedente relevante para la utilización de estos compuestos aquí descritos como materiales en diferentes tipos de dispositivos. Así mismo, la presencia de V(IV) detectada en los productos y su influencia en las propiedades de los productos descrita abre la posibilidad de obtener productos con propiedades preestablecidas mediante una adecuada adaptación de los métodos de síntesis y así contribuir al diseño de dispositivos regulables.

APÉNDICE A

CALCULOS SEMIEMPIRICOS DE LOS NANOCOMPOSITOS

Los productos presentan, como lo muestran sus difractogramas, una estructura laminar policristalina, con baja cristalinidad. .Ello no obstante, siempre se observa claramente que la estructura de la matriz se mantiene durante el proceso de intercalación.

Aquí discutiremos algunos modelos moleculares simples que nos ayudan a interpretar la disposición de las especies huésped en los espacios interlaminares. También esperamos que los esos modelos nos sirvan para entender mejor el comportamiento de la matriz en cuanto a su capacidad para albergar al huésped con estequiometrías bien definidas.

BEMBE (bencidina + dibenzoilo)

La distancia interlaminar conseguida en el compuesto con bembé es de 16.5 Å. Las interacciones entre el huésped y la matriz se pueden asociar a puentes de hidrógeno entre los átomos de nitrógeno del huésped y los oxígenos de la matriz orientados hacia el espacio de van der Waals. Una representación esquemática de esto se muestra en la Figura A.1

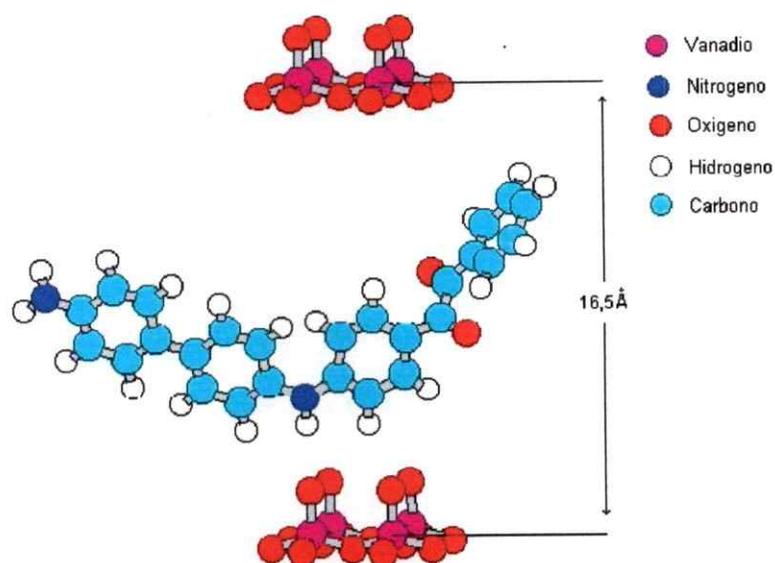


Figura A.1 Estructura de Bembé en V_2O_5

Las dimensiones del co-polímero se muestran en la Figura A.2

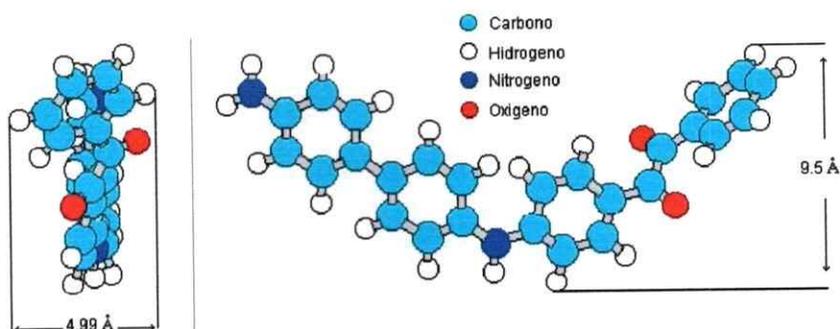


Figura A.2 Dimensiones de Bembe

BEMTE (bencidina + tereftaldehido)

El nanocomposito de Bemte intercalado en el pentóxido de vanadio se representa en la Figura 2.27. Este muestra un ensanchamiento del espacio interlaminar con respecto de la matriz sola mostrando una distancia interplanar de 14.5 Å; las medidas de la dimensión de este huésped se muestran en la Figura A.3

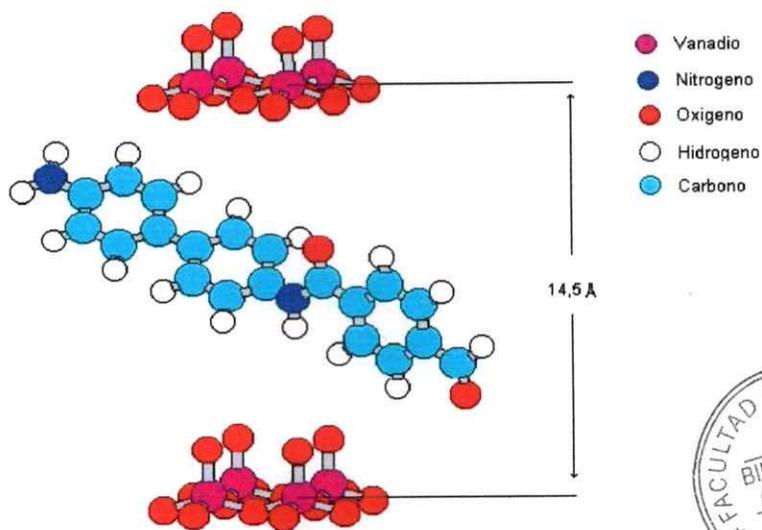


Figura A.3 Estructura de Bemte en V_2O_5



Las interacciones entre el huésped y la matriz se pueden asociar a puentes de hidrógeno entre los átomos de nitrógeno del huésped y los oxígenos de la matriz que se orientan hacia el espacio de van der Waals

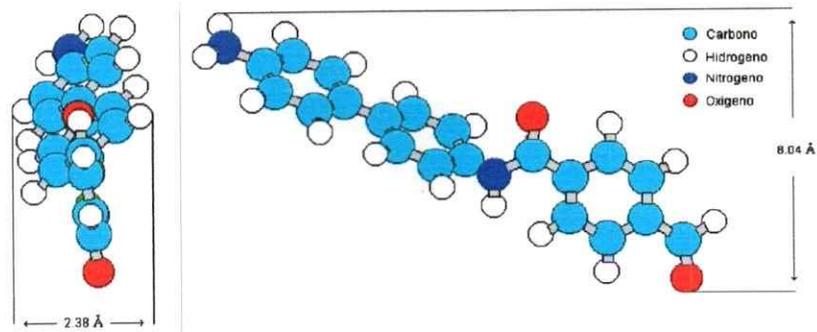


Figura A.4 Dimensiones de Bente

POLIANILINA

En la Figura 2.29 se muestra un esquema para representar la orientación del huésped, polianilina, en el espacio interlamar. Los índices de los planos de difracción para este compuesto, muestran una diferencia de 5.03 Å con respecto a la matriz deshidratada. Las interacciones entre el huésped y la matriz se asocian a puentes de hidrogeno entre el nitrógeno del huésped y los oxígenos de la matriz Figura A.5

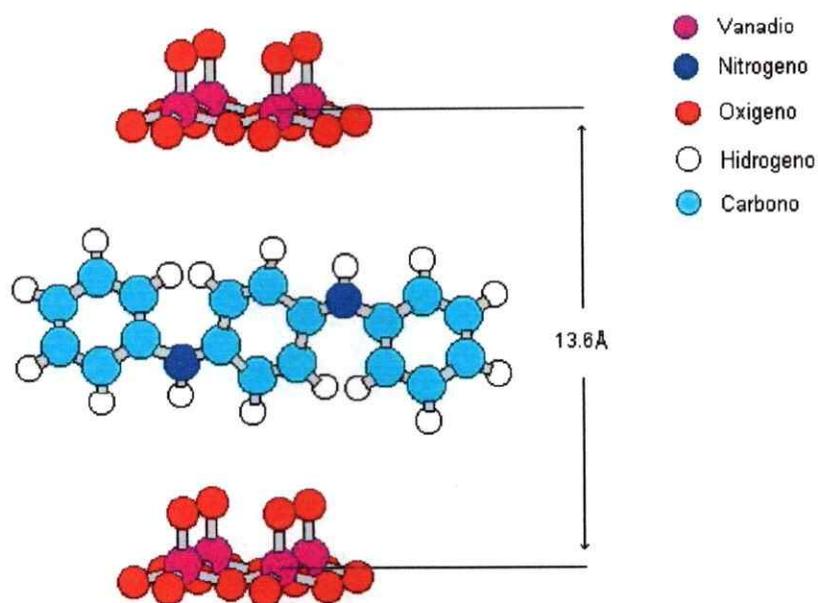


Figura A.5 Estructura de PAni en V_2O_5

Para obtener las dimensiones del polímero se considera un oligómero de tres unidades monoméricas

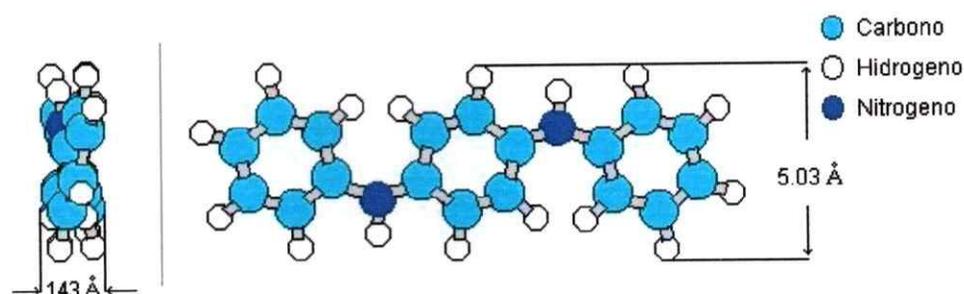


Figura A.6 Dimensión de la polianilina (PAni)

POLIPIRROL

En la Figura A.7 se muestra un modelo molecular para el huésped En él se considera un oligómero de tres unidades monoméricas para el cálculo de sus dimensiones; se puede apreciar, además, que el polímero en su estado de menor energía adquiere una configuración plana. La distancia interlaminar en el nanocomposito es de 13.5 Å lo cual deja un espacio de 4.8 Å para el polímero.

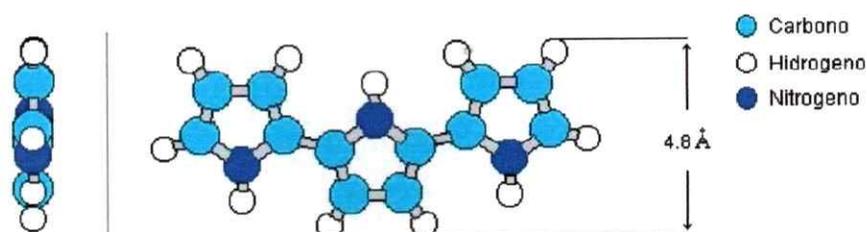


Figura A.7 Dimensiones de polipirrol

La disposición espacial del huésped en el espacio interlaminar sería la que se muestra en la Figura A.8, en la que los átomos de nitrógeno interactúan por medio de puentes de hidrógeno con los átomos de oxígeno de la matriz que se orientan hacia el espacio de Van der Waals

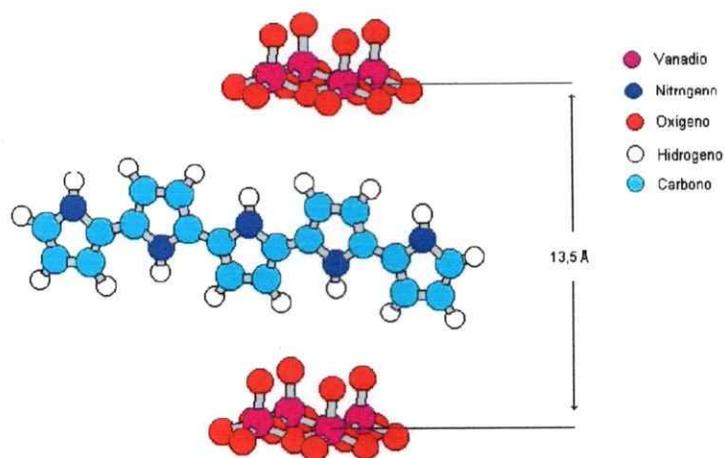


Figura A.8 Estructura de polipirrol en V_2O_5

APÉNDICE B

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA

El método de espectroscopía de impedancia compleja consiste, básicamente, en la medida de un sistema sometido a la aplicación de una señal eléctrica sinusoidal

$$U = U_0 \text{sen}(\omega t)$$

U_0 es la amplitud de la señal. Se trabaja generalmente en un rango de frecuencia de 10^{-3} a 10^7 Hz. La respuesta consiste en otra señal sinusoidal de igual período, pero de distintas amplitudes y ángulos de fase dados por

$$i = i_0 \text{sen}(\omega t - \delta)$$

en que δ es el ángulo de fase.

La relación entre ambas señales que define totalmente la impedancia (Z) del sistema a una frecuencia dada, pudiéndose evaluar el módulo de la misma $|Z|$ mediante el cociente

$$U_0 / i_0,$$

Cada par de valores de $|Z|$ y δ determinan un valor de Z . La representación cartesiana de este vector impedancia será $Z = Z' + Z''j$, donde j es la unidad imaginaria ($\sqrt{-1}$), $Z' = |Z| \cos \delta$ y $Z'' = |Z| \text{sen} \delta$.

Una de las formas de estudiar la variación de la impedancia compleja en función de la frecuencia aplicada se efectúa con la ayuda de los diagramas de Nysquist que consisten en la representación gráfica de la parte imaginaria Z'' (en el eje de ordenadas) de la impedancia frente a la parte real Z' (en el eje de las abscisas) para las diferentes frecuencias. Así, el diagrama Nysquist se define como el lugar geométrico de la sucesión de puntos recorridos por el extremo de los vectores obtenidos al barrer el sistema a diferentes frecuencias. A partir de los datos de estos diagramas se pueden obtener información sobre propiedades eléctricas de la muestra en estudio.

Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia en una celda electroquímica conviene representar el sistema en estudio mediante un modelo integrado por elementos eléctricos ideales que describa con buena aproximación el comportamiento de éste. Al modelo así propuesto, se le conoce como circuito equivalente; de esa manera que a cada modelo o circuito propuesto le corresponde un determinado diagrama Nysquist. Generalmente, en el caso de sólidos, dicho circuito está constituido por una resistencia R_1 y un condensador C_g en paralelo (circuito tipo Randles). En la Figura B.1 se observan los diagramas Nysquist correspondientes a varios circuitos equivalentes diferentes.

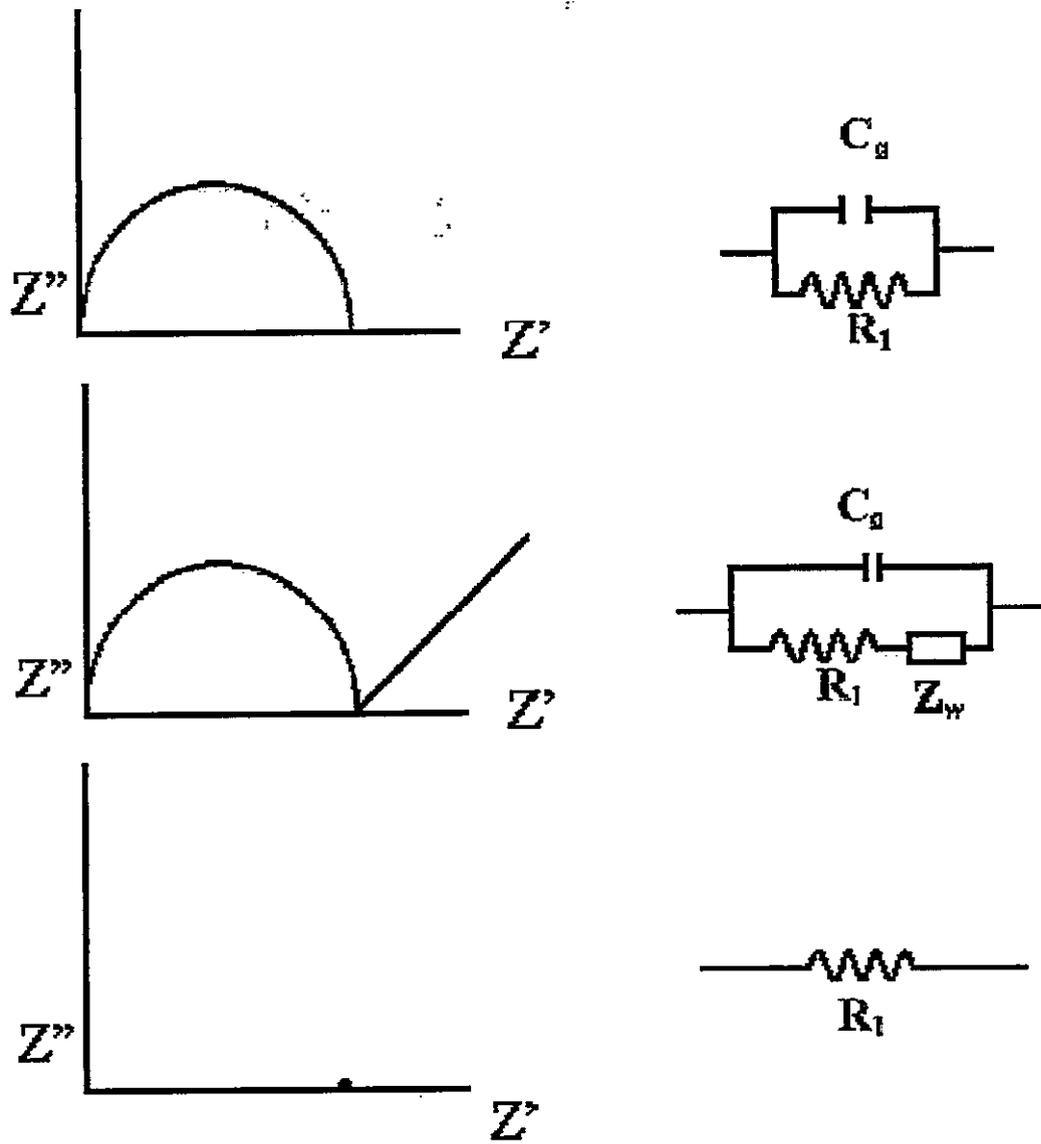


Figura B.1 Diagramas Nysquist con sus circuitos equivalentes

APENDICE C

METODO DE LAS CUATRO PUNTAS

La técnica de 4 puntas es muy utilizada para determinar la conductividad eléctrica de pastillas y películas semiconductoras. Esta es una técnica no destructiva, simple de implementar y que no exige la fabricación de contactos metálicos.

En esta técnica, un conjunto de 4 puntas alineadas y separadas por una distancia constante (típicamente 1 mm) son apoyadas (con la misma presión) sobre la película semiconductora en estudio.

Por las puntas exteriores se hace pasar una corriente eléctrica constante (generalmente del orden de 1 mA) y se mide la caída de potencial eléctrico entre las 2 puntas internas. Esta configuración permite eliminar en la medida el efecto de la resistencia de contacto entre las puntas y la película semiconductoras.

El fundamento teórico de la técnica fue propuesto por L.B. Valdes en 1954 y se fundamenta en las siguientes suposiciones: La conductividad del material es uniforme, las 4 puntas están sobre una línea recta, el diámetro del contacto es esférico y mucho menor que la distancia entre las puntas.

Así, consideremos cuatro puntas colineales, véase Figura B.2, separadas por una distancia "S" y que entre las dos puntas externas se inyecta una corriente I. Se obtiene la diferencia de potencial medida entre las 2 puntas internas V,

$$V = \rho I / 2 \pi S$$

Donde ρ es la resistividad eléctrica (igual al inverso de conductividad eléctrica)

$$\rho = (V/I) 2 \pi S$$

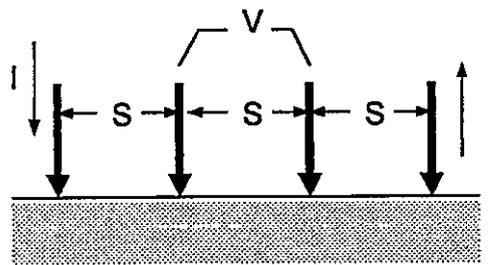


Figura B.2 Representación de las cuatro puntas colineales separadas una distancia S una de otra.

La expresión anterior es válida para un cuerpo con resistencia uniforme y semi-infinito; esto es, con una superficie que se extiende bastante mas allá de las puntas; además, el espesor debe ser superior a $S_1 + S_2 + S_3 = 3S$. Cuando las dimensiones de la muestra son pequeñas o cuando la medida se hace en los límites de la muestra se deben usar factores de corrección. En el caso más común que involucran películas delgadas, el espesor de la muestra es mucho menor que la distancia ente las puntas (nuestro caso). Para estos se admite que S es mayor que el doble del

espesor de muestra y una superficie semi-infinita, entonces, se tiene la siguiente expresión:

$$\rho = 4.53 \text{ V} / l \ x_j$$

Donde x_j es el espesor de la película.

APENDICE D

CURVAS DE CARGA Y COEFICIENTES DE DIFUSIÓN

La intercalación electroquímica de litio se realizó utilizando una celda asimétrica — Li/Li⁺/muestra — empleando el método de electrolisis galvanostática. Se aplicó una densidad de corriente pequeña y constante, y se siguió la evolución del potencial de equilibrio a tiempo infinito, véase Figura D.1. El potencial es monitoreó tomando valores de potencial de cuasi-equilibrio cada 30 minutos.

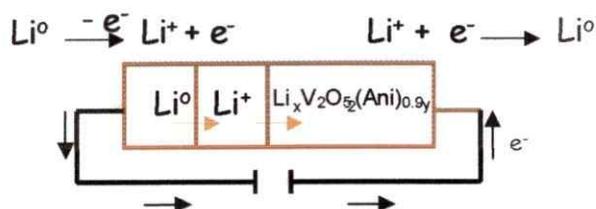


Figura D.1 Esquema de la celda asimétrica utilizada.

El coeficiente de difusión (D) se obtuvo a partir de la pendiente de la recta obtenida al graficar ΔE vs. tiempo ($t^{-1/2}$) según la Ecuación D.1.

$$\left[e^{\frac{nF}{RT}(E_t - E)} \right] - 1 = \frac{i\tau}{CoAF\pi^{1/2}D^{1/2}t^{1/2}} \quad \text{D.1}$$

Donde:

n: Número de electrones

F: Constante de Faraday

R: Resistencia

T: Temperatura

E_q: Potencial de equilibrio

E: Potencial a un tiempo *t*

i: Intensidad de corriente (50 - 100 μA)

τ: Tiempo de carga

Co: Concentración

A: Área de la muestra

D: Coeficiente de difusión

t: tiempo de relajación

PRESENTACIONES A CONGRESOS

XXIII Jornadas Chilenas de Química

"Intercalación de Pirrol en Pentóxido de Vanadio".

J. Paéz, N. Yutronic, G. González.

Valdivia, Chile. 24-27 noviembre de 1999.

32nd International Conference on Coordination Chemistry

"Co-Intercalation of Lithium and Donor Species in Transition Metal Layered Oxides and Sulfides Environment Effects on Lithium Diffusivity".

G. González, M.A. Santa Ana, E. Benavente, **J. Paéz**

Santiago, Chile, 24-29 agosto de 1997.

XXII Jornadas Chilenas de Química

"Difusión de Litio en Trióxido de Molibdeno".

M.A. Santa Ana, **J. Paéz**, E. Benavente, G. González

Puyehue, Chile, 12- 15 noviembre de 1997

VII Encuentro de Química Inorgánica

"Intercalación de Polímeros Nitrogenados en Pentóxido de Vanadio".

J. Paéz, N. Yutronic, G. González, E. Ruiz-Hitzky, B. Casal, P. Aranda, M.

Aranda

Punta de Tralca, 7-9 enero de 1999.

PUBLICACIONES

Derivadas de esta Tesis a la Fecha:

Intercalation of Lithium and Donor Species in Layered Transition Metal Oxides and Sulfides. Environment Effects on lithium Difusivity.

M.A. Santa Ana, E. Benavente, J. Paéz, G. González

Bol.Soc. Chil. Quim. **45**, 491-498, 2000.