

Polí-Rojo Neutro Sobre Aceros



VNIVERSITAT
D VALÈNCIA

Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Física

Programa de Doctorado en Electroquímica. Ciencia y Tecnología

Memoria presentada por *David Ferrus Suspedra* para aspirar al grado de
Doctor.

Dirigida por los Doctores:
D. Francisco Vicente Pedrós
D. Jerónimo Agrisuelas Vallés

Valencia 2018

Programa de Doctorado Electroquímica. Ciencia y Tecnología

(«BOE» núm. 252, de 21 de octubre de 2015, páginas 98731 a 98735)

Programa de Doctorado conjunto de Universidad Autónoma de Barcelona, Universidad Autónoma de Madrid, Universidad de Alicante, Universidad de Barcelona, Universidad de Burgos, Universidad de Córdoba, Universidad de Lleida, Universidad de Murcia, Universidad de Sevilla, Universidad Politécnica de Cartagena y Universitat de València (Estudi General)



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante





Departamento Química-Física, Facultat de Química,
Universitat de València
C/ Dr. Moliner 50
46100 Burjassot (SPAIN)



Francisco Vicente Pedrós, Catedrático de Química Física, y
Jerónimo Agrisuelas Vallés, Investigador del Departamento de Química Física.

INFORMAN:

Que los contenidos de la Memoria de la Tesis Doctoral “Poli-Rojo Neutro sobre aceros” han sido desarrollados, bajo nuestra dirección, en el Departamento de Química Física de la Universidad de Valencia por el Licenciado en Química y Master en Electroquímica, Ciencia y Tecnología **David Ferrus Suspedra**.

Mediante este escrito, autorizamos su presentación y defensa para optar al grado de Doctor dentro del programa conjunto interuniversitario de Electroquímica, Ciencia y Tecnología. Asimismo, hacen constar que las investigaciones realizadas se enmarcan en los objetivos del proyecto FEDER-CICyT CTQ2015-71794-R.

Burjassot, 20 de enero de 2018

Fdo.: Francisco Vicente Pedrós

Fdo.: Jerónimo Agrisuelas Vallés

“El triunfo del verdadero hombre surge de las cenizas del error”

Pablo Neruda (1904-1973)

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer en primer lugar a mis padres por haberme ayudado durante toda mi etapa académica sin dudar y con un apoyo incondicional en todo momento. Sin ellos no hubiera sido capaz de llegar a donde he llegado.

En segundo lugar me gustaría dar las gracias al Departamento de Química-Física y en particular al laboratorio de Electroquímica de la Universidad de Valencia. Especialmente a sus integrantes y estudiantes de Grado.

Quisiera destacar en esta parte de agradecimientos a mi amigo y compañero de laboratorio el Dr. Alejandro Cuenca Garrigues, así como a los directores de esta Tesis y a José Juan García-Jareño ya que sin su ayuda y buenos consejos no hubiese podido ser posible la consecución de esta Tesis. A continuación me gustaría también hacer una mención especial a mis compañeros del Master: Manolo, Roger, Pilar, Edu y Julio ya que los momentos compartidos quedarán siempre en el recuerdo y no habrían sido posibles sin el común denominador de todos que es la Electroquímica.

David Ferrus Suspedra

ÍNDICE

Símbolos y Acrónimos

1. Introducción y Objetivos	14
2. Experimental	42
2.1. Instrumental y Reactivos químicos	
2.2. Procedimientos Experimentales	
3. Resultados y Discusión	50
3.1. Electrodeposición y caracterización de películas de Poli-(Rojo Neutro) sobre acero	50
3.2. Espectroelectrogravimetría del PNR	96
3.3. Electrogravimetría del PNR sobre Níquel	116
4. Conclusiones	138
5. Bibliografía	142

SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS

A^λ	Absorbancia a una longitud de onda λ
A_E	Área geométrica electroactiva
A_{RES}	Área geométrica resonante
AW_i	Masa molecular de la especie i
C	Capacidad eléctrica
C_{dl}	Capacidad de la doble capa eléctrica
c_{Sb}	Constante de Sauerbrey
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
EIS	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
EQCM-R	Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo capaz de monitorizar la resistencia electromecánica
F	Constante de Faraday; $F = 96484.56 \text{ C mol}^{-1}$
f_0	Frecuencia de resonancia base del electrodo de trabajo
f	Frecuencia de resonancia del electrodo de trabajo
FRA	Analizador de respuesta de frecuencia
ϕ	Desfase entre las señales de la perturbación y la respuesta en la espectroscopia de impedancia
ϕ_{Sb}	Pendiente de la regresión lineal de Sauerbrey
I	Intensidad de corriente
I_0^λ	Intensidad lumínica de la fuente a una longitud de onda
I^λ	Intensidad lumínica registrada a una longitud de onda

j	Densidad de corriente
λ	Longitud de onda
m	Masa
n_{counts}^{λ}	Número de cuentas a una longitud de onda
n_i	Número estequiométrico de electrones involucrados en un proceso electroquímico
ν_i	Porcentaje de carga compensada por la participación de la especie i durante un proceso electroquímico
OCP	Potencial de circuito abierto
Q	Carga eléctrica
R_m	Resistencia electromecánica
rms	Valor cuadrático medio (<i>root mean square</i>)
R_u	Resistencia no-compensada
R_{tc}	Resistencia de transferencia de carga
s_{sb}	Constante de sensibilidad de un electrodo de EQCM-R
ω	Frecuencia angular de una experiencia de espectroscopia de impedancia
$\omega_{1/2}$	Semianchura de pico
$\omega_{1/4a}$	Semianchura de rama anódica
$\omega_{1/4c}$	Semianchura de rama catódica
ξ	Variaciones de masa debidas a especies no cargadas durante un proceso faradaico
Z	Impedancia eléctrica
Z_F	Impedancia faradaica

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En los últimos años ha surgido un gran interés en los polímeros conductores debido a sus notables propiedades fisicoquímicas. Éstas han llevado a la investigación en diferentes áreas tecnológicas tales como por ejemplo sensores [1–4], dispositivos moleculares [5,6], sistemas de almacenamiento de energía [7–11], aparatos electrocrómicos [12–19] y membranas de separación de gas [20,21]. Principalmente, el comportamiento de estos polímeros conductores se asocia a la presencia de impurezas dopantes y la alternancia de enlaces simples y dobles en la cadena de carbono. De este modo, las impurezas pueden favorecer la formación de niveles electrónicos accesibles al disminuir el *bandgap*. Esto, provoca variaciones en el polímero que cambia de aislante (forma no dopada) a semiconductor (forma dopada) por la aplicación de un voltaje eléctrico. Esta es la razón de porqué la mayoría de estos materiales se comportan como semiconductores. Esta conductividad depende de las condiciones experimentales en cada uno de los casos.

Además de todas las aplicaciones referenciadas, recientemente se han obtenido algunos resultados prometedores acerca del uso de los mismos como recubrimientos inhibidores de la corrosión de metales [22]. Muchos investigadores apuntan que D. Deberry [23] fue el primero que sugirió hace tiempo el uso de polímeros conductores contra el fenómeno de la corrosión. Asimismo, el polímero que empleó Deberry fue la polianilina, la cual sintetizó sobre la superficie de un electrodo de acero austenítico de la serie 300 (AISI 304) y comprobó sus propiedades protectoras en medios clorurados. Desde entonces se acrecentó el interés en el uso de estos

polímeros como inhibidores de la corrosión y han sido comprobadas sus propiedades en diferentes sustratos metálicos como por ejemplo Al [24,25], Fe [26,27], Zn [28,29], Cu [30], Mg [31,32], Ti [33,34] y también distintos tipos de acero [35–41].

En la actualidad, polímeros electroactivos derivados de fenazinas y fenotiazinas han sido generados sobre distintas superficies y se ha comprobado su buena estabilidad en el tiempo [42]. Estos, igual que los polímeros más frecuentemente estudiados retienen en parte las propiedades electroquímicas del monómero [43]. Es por ello que se pretende profundizar en el estudio de este tipo de polímeros y en su eficiencia como recubrimientos anticorrosivos.

En esta Tesis se ha centrado la investigación en el compuesto Rojo Neutro (3-amino-7dimetilamino-2-metil-fenazina) (NR), una fenazina cuyo uso más conocido quizás sea el de indicador ácido base. También ha sido utilizado en sistemas biológicos para teñir orgánulos celulares [44]. Por otro lado también es empleado como fotosensor [45], así como mediador redox en biosensores [46–49]. Además se ha comprobado que favorece la actividad electrocatalítica del Pt como por ejemplo en la electrooxidación del metanol [50]. Una de sus peculiaridades es que presenta un potencial redox inferior al de sus análogos, fenotiazinas y fenoxazinas, debido a que su segundo heteroátomo es un nitrógeno en lugar de oxígeno o azufre divalentes [48]. Otro aspecto a destacar de la molécula es su capacidad de unirse al DNA [51–53], la naturaleza de la interacción entre la doble hélice de DNA y el NR se ha visto que es intercalativa [51]. Debido a la naturaleza del enlace, es uno de los modelos más importantes de investigación de fármacos cuya diana sea el DNA. Este es un hecho importante para las empresas farmacéuticas además de sus propiedades como marcador fluorescente de distintas moléculas de

interés farmacológico [53,54]. Cabe remarcar también su interés para el desarrollo de sensores de pH ópticos [55].

Por lo que respecta al monómero, de forma general, se admiten dos especies ácido-base para el rojo neutro: La forma neutra o base neutra (NR) y la forma monoprotonada (NRH⁺) las cuales se muestran en la Imagen 1:

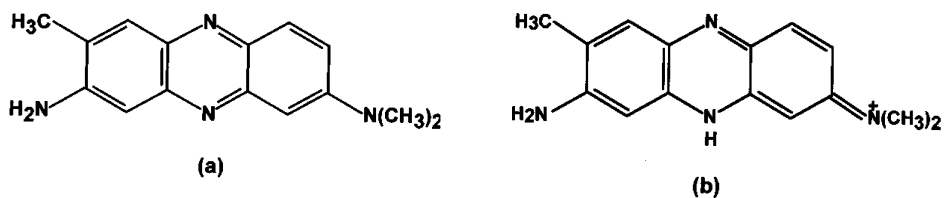


Imagen 1: Estructura molecular de la base neutra (a) y la forma monoprotonada (b) del Rojo Neutro [56].

En principio, se van a considerar únicamente estas dos formas, pero debemos tener en cuantas otras posibilidades, como la posible existencia de distintos tautómeros producidos por efectos de la temperatura o del medio. Estos se pueden observar en la Imagen 2:

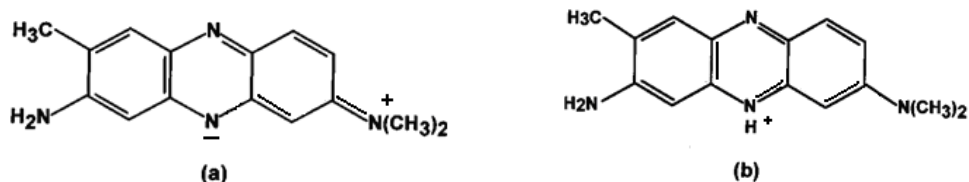


Imagen 2: Estructura molecular de dos tautómeros de Rojo Neutro [56].

Las aplicaciones de este compuesto se han visto incrementadas en los últimos años debido a que el Poli-(Rojo Neutro) (PNR) puede ser sintetizado electroquímicamente [42,57–60]. El polímero ha sido generado sobre diferentes sustratos y se han observado dos propiedades importantes como son una buena consistencia mecánica y una gran adherencia sobre el electrodo [58,61,62]. Este hecho ha contribuido a un interés creciente en las

aplicaciones del mismo en distintos ámbitos: como mediador redox en la construcción de biosensores para glucosa [63], peróxido de hidrógeno [64,65] o colesterol [66], por ejemplo. En el caso de los sensores de peróxido de hidrógeno se han obtenido resultados prometedores que abren nuevas posibilidades para el uso del polímero en diferentes campos de investigación [65].

Es conocido que son muchos los factores que afectan a la cinética de electrogeneración y a las propiedades físicas y químicas del Poli-(Rojo Neutro) [67,68]. El conocimiento del efecto de estas variables es muy importante para entender y poder así mejorar las aplicaciones del material. Debido al interés creciente en las propiedades electroquímicas del polímero, se justifica la necesidad de profundizar en los estudios que conciernen a la síntesis de este polímero.

Centrándonos en el uso del polímero como inhibidores de la corrosión hay que tener en cuenta todas sus propiedades químico-físicas para poder así predecir su eficiencia. Algunas de las propiedades que deben presentar los polímeros son, en primer lugar, una gran cantidad de electrones en los orbitales p , además de presentar en su composición elementos con pares de electrones no compartidos como es el caso de los átomos de nitrógeno (presentes en la estructura del Rojo Neutro) de forma que estos inhiban a los orbitales d del hierro. Otra particularidad que deben exhibir los compuestos utilizados como inhibidores es que la transferencia electrónica se produzca en la superficie del sustrato, en este caso el acero. [22]. De esta forma, la corrosión del acero podría ser disminuida y aumentar la durabilidad del material en el tiempo. La composición química del Poli-(Rojo Neutro) cumple los requisitos iniciales para ser utilizado como inhibidor contra la

corrosión. Se han realizado algunos estudios del mismo sobre superficies de cobre [30] donde se demuestra su eficacia como recubrimiento anticorrosivo.

La desventaja observada inicialmente en el uso de estos polímeros sobre electrodos metálicos es que, generalmente, la oxidación del monómero para dar lugar al radical catión [42,61,69] (la cual es necesaria para iniciar la polimerización) ocurre a potenciales superiores a la oxidación del metal. Esto conlleva problemas durante la electrosíntesis en la adherencia y la estabilidad de los polímeros sobre este tipo de superficies. Por tanto, en este trabajo se pretende inicialmente encontrar un procedimiento para obtener una película homogénea sobre la superficie y que además, ésta presente una buena estabilidad y adherencia para poder ser utilizada como recubrimiento anticorrosivo eficaz.

¿Por qué se centra el estudio en esta fenazina, el Poli-(Rojo Neutro)? La respuesta más idónea a esta pregunta se basa en las propiedades redox de su estructura monomérica como se ha comentado anteriormente. Estas se muestran comparando su actividad con otros derivados de fenazina.

Así, en la Figura 1 se comparan voltamperogramas que dan idea de la relativa electroactividad del NR respecto a la de la Ps (Fenosafraína), AA (Azure A) y MB (Azul de Metilo) en disolución de KCl. El electrodo de referencia empleado en esta experiencia se trata de $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat})}$. Como se puede ver el NR muestra su electroactividad a potenciales cercanos a la región de evolución de hidrógeno (HER) (en torno a -0.65 V). Otros monómeros muestran su actividad a potenciales más positivos como por ejemplo la Ps que presenta un par redox a -0.5 V (ver estructura en la Tabla 1). En el caso de los monómeros de AA y MB, un nitrógeno es reemplazado por un azufre por lo que tenemos solamente un nitrógeno electroactivo en el anillo de fenazina (ver estructura molecular en la Tabla 1). Este hecho implica

el desplazamiento de la electroactividad en ambos colorantes (AA y MB) a potenciales más anódicos (-0.23 V). Además, la cantidad de grupos amino saturados también afecta a la electroquímica de los colorantes así como a la semianchura de pico o a la simetría de las corrientes de pico (Tabla 1).

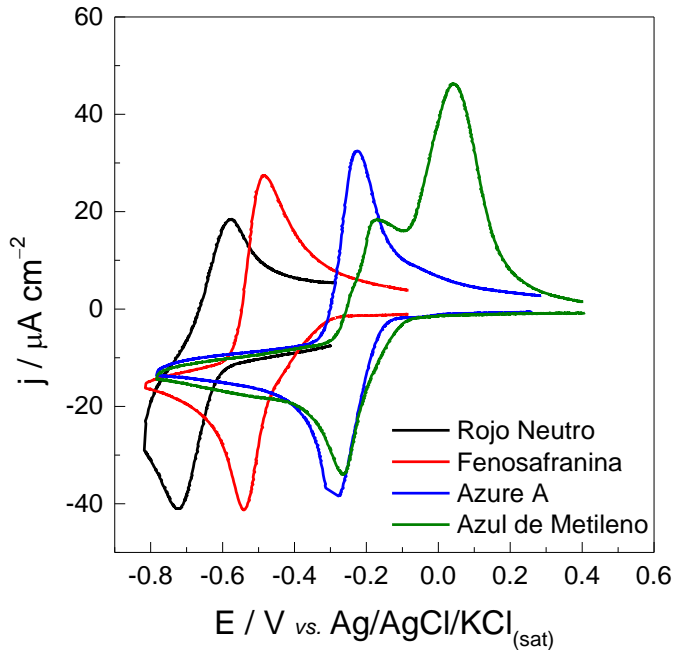
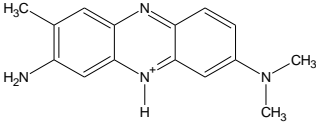
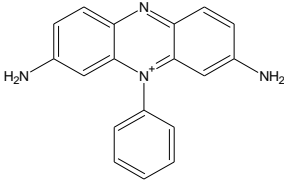
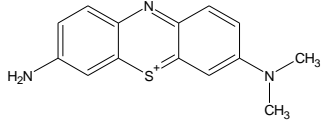
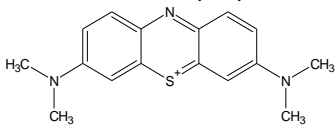


Figura 1: Voltamperogramas de diferentes fenazinas en disolución KCl 0.5 M y $2.5 \cdot 10^{-4}$ M de colorante a una velocidad de barrido de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ a 298 K y pH 5.8.

Tabla 1: Datos voltamperométricos de diferentes fenazinas y fenotiazinas obtenidas donde E_p es el potencial de pico, j_p la corriente de pico y $\omega_{1/4}$ la semianchura de pico de la rama catódica (c) y anódica (a).

	E_{pc} V	j_{pc} $\mu\text{A cm}^{-2}$	$\omega_{1/4c}$ V	E_{pa} V	j_{pa} $\mu\text{A cm}^{-2}$	$\omega_{1/4a}$ V
 Rojo Neutro (NR)	-0.725	-41	0.080	-0.574	18	0.056

	-0.540	-39	0.061	-0.483	26	0.042
Fenosafranina (Ps)						
	-0.286	-38	0.066	-0.225	31	0.041
Azure A (AA)						
	-0.266	-34	0.063	-0.168	18	0.044
Azul de Metileno (MB)			0.042		46	0.093

Como se observa en la Figura 2, la carga consumida de los derivados de fenazina aumenta a medida que los grupos amino están libres de grupos metilo como es el caso del MB con dos grupos amino terciarios respecto a Th con dos grupos amino primarios. Todas estas moléculas muestran un ratio constante de carga de oxidación/reducción cercana a 0.75. Por el contrario, NR muestra una carga de reducción grande con un ratio de oxidación/reducción de carga cercano a 0.06.

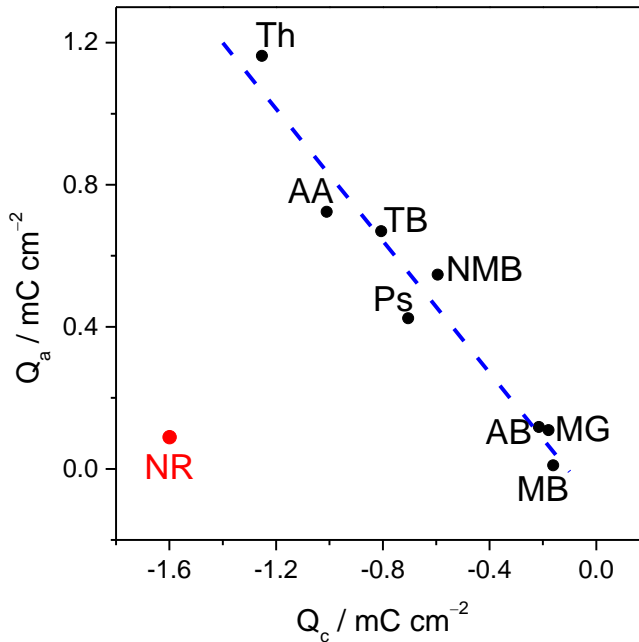


Figura 2: Carga anódica (Q_a) vs carga catódica (Q_c) de diferentes fenazinas derivadas calculadas de la corriente de la voltamperometría cíclica. Los colorantes son Rojo Neutro (NR), Fenosafranina (Ps), Tionina (Th), Azul de Toluidina O (TB), Azure A (AA), Azure B (AB), Verde de Metileno (MG), Azul de Metileno (MB) y nuevo Azul de Metileno (NMB).

Tomando en consideración que la actividad del monómero permanece intacta después de la polimerización [70,71], el PNR depositado sobre la superficie del electrodo puede interferir con la disolución anódica de los sustratos actuando como barrera frente al ataque de los aniones presentes en la disolución [72–74]. Debido a estas consideraciones acerca de su electroactividad fue el escogido para realizar el estudio sobre diferentes metales tecnológicos [75,76].

En términos generales, los polímeros conductores depositados sobre sustratos metálicos tienden a estabilizar un potencial estacionario dentro de

un rango pasivo pero no bloquean el acceso de aniones agresivos a sus superficies [77]. Es por ello que existe la necesidad de investigar sus propiedades membrana. En trabajos anteriores se propone la incorporación de especies cargadas negativamente, por ejemplo en forma de aniones grandes inmóviles incorporados en su estructura. Es el caso de los trabajos de Kulesza [77–79] y sus colaboradores que muestran las propiedades protectoras del Polipirrol (Ppy) y la Polianilina (PANI) junto con aniones hexacionaferrato generados sobre acero inoxidable. Se trata de composites que combinan compuesto orgánico con inorgánico en los que se ha observado una fuerte supresión de la corrosión por picado incluso en presencia de altas concentraciones de cloruro. Este hecho es debido a las especies cargadas negativamente que se insertan en los polímeros y bloquean el acceso de aniones causantes del picado de la superficie metálica.

Con las premisas anteriores, uno de los objetivos de la Tesis es el estudio de la combinación de sistemas multicapa para su uso como recubrimiento anticorrosivo. Por tanto, en este trabajo se han realizado ensayos de películas poliméricas sobre capas pasivas y además se han combinado con estructuras orgánicas de composición diferente sobre distintos sustratos. A este último efecto, se han realizado electrodepositos de Poli-(Azure A) (PAA) sobre películas de PNR ya que el PAA es electroactivo y gracias a sus propiedades membrana es capaz de intercambiar iones con el medio [80]. Por lo que respecta al monómero, el Azure A es un colorante fenotiazínico y su fórmula química se puede ver en la Imagen 3:

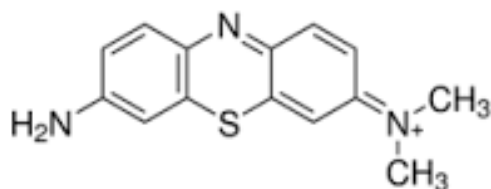


Imagen 3: Estructura propuesta de la molécula de Azure A.

Mediante el método de electropolimerización, similar al empleado con PNR, es posible generar películas poliméricas de PAA. Este polímero presenta propiedades de membrana selectiva a los aniones [43,67,80,81]. En principio, el estudio realizado se basa en la combinación de las propiedades de membrana aniónica que presenta el PNR con las de membrana catiónica que muestra el PAA.

Los sustratos empleados para el estudio del efecto anticorrosivo de los polímeros son el acero inoxidable 304 (SS304) y el acero al carbono (CS) los cuales han sido estudiados del mismo modo de forma que podemos notar las diferencias en cuanto a los depósitos obtenidos así como la corrosión de ambos sustratos. En primer lugar, hay que tener en cuenta que el principal producto siderúrgico es el acero, siendo aproximadamente el 90% de la producción de acero al carbono y el 10% acero aleado. Por tanto, el material metálico más importante para la industria es el acero al carbono. Se trata de una aleación química compleja donde además de hierro, cuyo contenido puede oscilar entre 97.0-99.5%, hay en él muchos elementos cuya presencia se debe a los procesos de producción (manganeso y silicio, mayoritariamente), a la dificultad de excluirlos totalmente del metal (azufre, fósforo, oxígeno, nitrógeno e hidrógeno) o a circunstancias casuales (cromo, níquel, cobre y otros). El aumento del contenido en carbono en el acero eleva su resistencia a la tracción, incrementa el índice de fragilidad en frío y hace

que disminuya la tenacidad y la ductilidad. A continuación, se muestra en la Tabla 2 la composición del Acero al Carbono empleado:

Acero al Carbono	Fe	Mn	S	C	Si	P
% contenido	Balance	1.0	0.06	0.25	0.35	0.06

Tabla 2: Composición elemental del Acero al Carbono (RS *components* BS970).

Además del acero al carbono, también se ha realizado un estudio del comportamiento del polímero sobre Acero Inoxidable 304 ya que su composición y resistencia a la corrosión son obviamente diferentes. Los Aceros Inoxidables son una gama de aleaciones que contienen, como característica principal y diferencia con respecto a los aceros al carbono, un mínimo de 11% de Cromo. El Cromo forma en la superficie del acero una película pasivante, extremadamente delgada, continua y estable. Esta capa pasiva deja la superficie inerte a las reacciones químicas y esta es la característica principal de los aceros inoxidable. Además, este tipo de aceros presentan un rango de propiedades y características secundarias que hacen de ellos unos materiales muy versátiles. Estos muestran resistencia a la corrosión ambiental además de una gran resistencia mecánica (de al menos dos veces la del acero al carbono) y también son capaces de soportar tanto temperaturas elevadas como criogénicas. Son fáciles de transformar en gran variedad de productos y tienen una apariencia estética que puede ser modificada sometiendo el acero a diferentes tratamientos superficiales para obtener acabados similares a espejo, satinado, coloreado, texturizado, etc.

El “acero inoxidable” estudiado en la realización de la Tesis pertenece a la serie 300, es decir, a los aceros inoxidable austeníticos. Son los más utilizados por su amplia variedad de propiedades, las cuales se obtienen

agregando Níquel a la aleación, por lo que la estructura cristalina del material se transforma en austenita lo cual da el nombre a este determinado tipo de aceros. El contenido de Cromo varía de 16-28%, el de Níquel de 3.5-22% y el de Molibdeno de 1.5-6%. Concretamente, el acero sujeto de estudio con el que se ha trabajado presentaba una composición que se puede ver en la Tabla 3:

Acero Inoxidable	Fe	Cr	Ni	Mn	N	S	C	Si	P
% contenido	Balance	18	8	2	0.10	0.03	0.08	0.75	0.045

Tabla 3: Composición elemental del acero inoxidable AISI 304(datos de RS *components*).

Las propiedades básicas de este tipo de acero son su excelente resistencia a la corrosión, excelente factor de higiene-limpieza, facilidad de transformación, excelente soldabilidad, no endurecimiento por tratamiento térmico además de la posibilidad de utilización tanto a temperaturas criogénicas como elevadas. En cuanto a las aplicaciones de esta serie de aceros están los utensilios y equipo de uso doméstico, campo hospitalario e industria alimentaria, tanques, tuberías, etc.

Atendiendo a los objetivos propuestos se van a utilizar fundamentalmente técnicas electroquímicas que son de gran utilidad para el estudio de la corrosión metálica. En una primera parte de la investigación se realizan ensayos mediante técnicas clásicas electroquímicas y la observación directa de las imágenes adquiridas mediante el uso de escáner. Se emplea la voltamperometría cíclica lineal para la generación de capas poliméricas y también para su caracterización, debido a que es una técnica que proporciona información rápida y concreta sobre la oxidación de los aceros al carbono e

inoxidables. Actualmente, se trata de la técnica electroquímica quizá más comúnmente empleada y puede proporcionar gran cantidad de información acerca del comportamiento de las películas poliméricas.

En esta fase de la investigación se complementan los estudios fenomenológicos con ensayos de corrosión forzada en cámara de niebla salina. De estos estudios se proponen distintos procedimientos para el uso del Poli-(Rojo Neutro) como recubrimiento anticorrosivo de aceros tanto por sus propiedades protectoras como decorativas. El objetivo de un ensayo en cámara de niebla salina es simular experimentalmente en el laboratorio el comportamiento de un material frente a la corrosión en campo mediante un ensayo de corrosión acelerada. Este sistema provee información adicional acerca de los sistemas generados y su eficacia en ambientes agresivos. Este instrumento suele ser utilizado en la evaluación normalizada de recubrimientos metálicos y pinturas.

El ambiente de niebla salina en el interior de la cámara se consigue con el pulverizado de una disolución salina sobre las muestras a ensayar a un caudal determinado. Esto se realiza en una cámara a temperatura controlada y la disolución salina varía en contenido de sal dependiendo del tipo de ensayo. Hay determinadas condiciones estándar que se suelen utilizar para evaluar la protección del recubrimiento en cada caso particular. Particularmente, en el caso de los ensayos llevados a cabo se emplea una disolución de NaCl al 3% a un caudal de $0.5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ y a temperatura de 35°C durante 72 horas.

Otra técnica muy utilizada, que quizás puede considerarse como técnica electroquímica clásica en los estudios de corrosión, es la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Se trata de una técnica

relativamente moderna, ya que se comenzó a aplicar de forma generalizada en los años setenta del siglo pasado. Se trata de una técnica no destructiva (cuando se trabaja en condiciones próximas al estado estacionario), particularmente sensible a pequeños cambios en el sistema que permite la caracterización de las propiedades de materiales. El uso de esta técnica se ha desarrollado en la teoría del análisis de circuitos eléctricos, que describe la respuesta de un circuito a una corriente o voltaje alterno (a.c.) en función de la frecuencia frente a una perturbación de corriente periódica. Los sistemas electroquímicos y ciertos fenómenos físicos relacionados con ellos pueden ser representados por elementos pasivos como resistencias, condensadores e inductores, los cuales combinados entre sí reciben el nombre de circuito equivalente [82–86].

La técnica EIS consiste en la aplicación de una perturbación sinusoidal o de onda cuadrada del voltaje de baja amplitud y frecuencia variable, la cual genera una corriente a cada frecuencia que varía con las diferentes velocidades de los procesos electroquímicos implicados permitiendo así distinguirlos. Por tanto, si se hace una medida de impedancias en un rango de frecuencias adecuado y los resultados se representan en unos ejes acorde a los datos obtenidos es posible relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos.

La interpretación del espectro de impedancias requiere la selección de un modelo eléctrico apropiado que se ajuste a los datos experimentales. A través del modelo, las medidas obtenidas utilizando esta técnica proporcionan información relacionada con la resistencia de la disolución, la resistencia de polarización, la capacitancia de la doble capa, la velocidad de inserción de iones, etc. La resistencia de la disolución se obtiene a altas frecuencias y los datos adquiridos a bajas frecuencias dan información de la cinética de la

reacción faradaica que se lleva a cabo. Según el modelo que se proponga y la forma de interpretarlo, se puede obtener información cuantitativa de los parámetros característicos del mismo.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, esta técnica ha sido empleada en la Tesis de forma auxiliar para conseguir información adicional del polímero depositado sobre diferentes electrodos de acero con los que se pretende obtener un mejor entendimiento de las propiedades del mismo [80,87–89].

En la segunda parte de la Tesis se emplean técnicas espectroelectrogravimétricas con el objetivo de elucidar algunos de los procesos electródicos que se observaron a partir de los ensayos previos y de este modo se pretenden explicar las observaciones sobre el comportamiento en los aceros así como el estudio del depósito sobre capas pasivas de níquel.

Para la realización de esta serie de ensayos se hace uso de la Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (conocida por sus siglas en inglés EQCM). Es una técnica nanogravimétrica utilizada en esta Tesis para el estudio del crecimiento del Poli-(Rojo Neutro) en el proceso de electropolimerización así como para caracterizar los diferentes depósitos obtenidos variando las condiciones experimentales.

La técnica se basa en el efecto piezoeléctrico del cuarzo, es decir, en la deformación que sufre un cristal de cuarzo cuando es sometido a una diferencia de potencial. Asimismo, un cristal de cuarzo que forme parte de un circuito eléctrico alterno, dará lugar a que la frecuencia de resonancia de dicho circuito sea dependiente de las condiciones en las que se encuentre el cristal. Concretamente, la frecuencia de resonancia sufrirá un cambio proporcional al

espesor o masa de láminas depositadas sobre el cristal de cuarzo tallado mediante un determinado corte.

Los cristales de cuarzo comerciales más comúnmente empleados en una EQCM constan de un disco de cuarzo cristalino, de entre 5 y 20 mm de diámetro y un espesor que suele estar entre unas decenas de micras y un milímetro. Las obleas de cuarzo habitualmente empleadas en la Microbalanza se obtienen como láminas delgadas con corte cristalográfico AT, las cuales están cortadas a 35° de inclinación respecto al plano XZ. Esto permite modificar la frecuencia fundamental de resonancia (f_0) en función del espesor y del diámetro del disco de cuarzo.

Uno de los aspectos a destacar es que al disminuir el espesor del cristal se obtienen frecuencias de resonancia más elevadas, lo cual aumenta la sensibilidad del dispositivo. Sin embargo, a su vez, disminuye el intervalo de frecuencias en el que se mantiene la linealidad entre la frecuencia de resonancia y la masa depositada o disuelta sobre el electrodo.

Por lo que respecta a la aplicación en el campo de la Electroquímica, se deposita un material conductor sobre las caras planas del disco de cuarzo, generalmente de oro, el cual actúa en una de sus caras como electrodo, y además integran el cristal de cuarzo resonante en un circuito eléctrico.

El depósito de las láminas de metal a ambos lados del disco de cuarzo provoca la generación de un condensador (C_s) de placas plano-paralelas, el cual está compuesto por los recubrimientos metálicos, siendo el cristal de cuarzo el propio dieléctrico que los separa. El circuito eléctrico interno de la EQCM es el responsable de generar un campo eléctrico oscilante entre las dos placas metálicas de dicho condensador, lo cual induce el comportamiento piezoeléctrico del cristal. En la Imagen 4 se muestran las diferentes partes del electrodo:

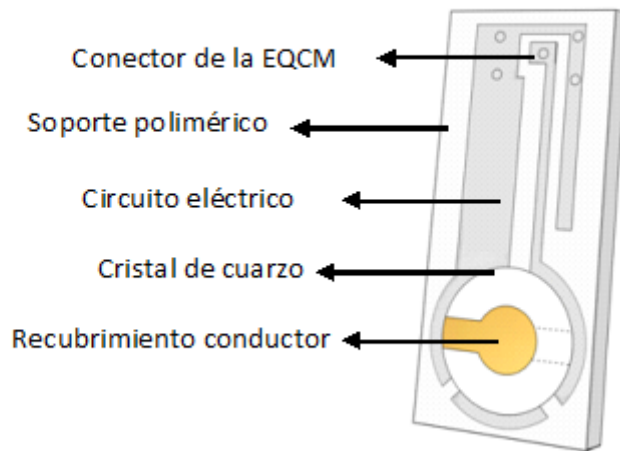


Imagen 4: Esquema del montaje y soporte de un electrodo de una EQCM.

De este modo se puede considerar el montaje global de un electrodo empleado en una EQCM como un circuito Butterworth-Van Dyke [90,91], el cual está compuesto por un circuito RLC, denominado rama dinámica, en el que se ha dispuesto un condensador en paralelo (C_s), denominado capacidad estática [92,93], tal y como muestra la Imagen 5. Cada componente eléctrico es equivalente a una propiedad mecánica del cristal; C_m representa el relajamiento mecánico del cristal en vibración, L_m se relaciona con la masa del cristal en vibración, R_m corresponde a la resistencia generada por la fricción mecánica del cristal y C_s es la suma del propio condensador generado por el cuarzo entre los electrodos y la capacidad parásita generada al fijar la oblea de cuarzo sobre el soporte [94]. De alguna manera, mide la pérdida de energía de las ondas transversales.

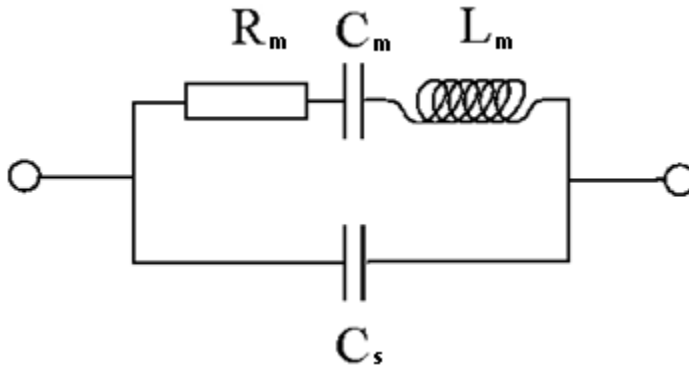


Imagen 5: Circuito Butterworth-Van Dyke.

El carácter del cristal de cuarzo inducido por el campo eléctrico permite la monitorización de la frecuencia de resonancia del cristal. Las variaciones en la frecuencia de resonancia son función de las variaciones de masa por unidad de área, debidas a procesos de depósito sobre el electrodo, disolución o desprendimiento de sustancias adsorbidas sobre la superficie del mismo.

Se establece que la primera descripción de la utilización del cuarzo para medir cambios de masa fue realizada en 1959 por Sauerbrey, quien propuso que el cambio de resonancia (Δf) es proporcional al cambio de masa (Δm) según la ecuación (1):

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A_{RES} \sqrt{\rho_q \mu_q}} \Delta m = -c_{Sb} \Delta m \quad (1)$$

Donde c_{Sb} es la constante de Sauerbrey, A_{RES} es el área del resonador, μ_q es la constante de cizallamiento del cuarzo de corte AT, ρ_q es la densidad del cuarzo y f_0 es la frecuencia de resonancia base del electrodo.

La constante de Sauerbrey se puede calcular teóricamente tomando, $\mu_q = 2.947 \cdot 10^{11} \text{ dyna} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\rho_q = 2.648 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $A_{RES} = 19.6 \text{ mm}^2$ lo que nos

da una $c_{Sbteórica(9MHz)} = 0.935 \text{ Hz ng}^{-1}\text{cm}^2$ para electrodos cuya $f_0 = 9 \text{ MHz}$ [95].

La ecuación de Sauerbrey correlaciona linealmente la masa y la frecuencia de resonancia siempre que la variación de masa sea la única propiedad del material depositado que influya en la variación de la frecuencia de resonancia de la lámina de cuarzo. Este hecho se da en la práctica cuando el depósito es rígido y la razón $\frac{\text{masa depositada}}{\text{masa lámina de cuarzo}}$ es menor del 2% [96,97].

Durante un proceso electroquímico en el cual la transferencia electrónica esté directamente relacionada con las variaciones de masa, la aplicación de la ley de Faraday en la ecuación (1) permite obtener una correlación lineal entre la frecuencia de resonancia y la carga.

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A_{RES} \sqrt{\rho_q \mu_q}} \frac{AW_i}{n_i F} \Delta Q \quad (2)$$

Donde F es la constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), ΔQ es la carga que atraviesa la superficie del electrodo, AW_i es la masa molecular de la especie implicada en el proceso faradaico y n_i representa el número de electrones involucrados en el proceso electroquímico de la especie.

La geometría que presentan los electrodos de trabajo utilizados, la parte electrónica de nuestro equipo y el montaje del electrodo sobre el soporte hacen que la correlación entre frecuencia y masa no corresponda necesariamente con la expresada en la ecuación teórica de Sauerbrey, por lo que se requiere un calibrado previo de la EQCM que nos permite obtener una constante de Sauerbrey para un sistema determinado.

Por otro lado, el área del resonador no corresponde al área activa total de la lámina del metal depositado o área eléctrica (A_E). Si suponemos que la

transferencia eléctrica es uniforme en toda la superficie del electrodo debido a su homogeneidad, se puede aplicar una correlación debida a la relación entre el área eléctrica y la correspondiente al área del resonador en la ecuación (2).

En la Imagen 6 se pueden observar estas diferencias:

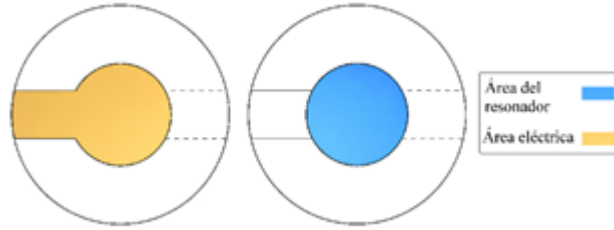


Imagen 6: Diferencia en la geometría correspondiente al área eléctrica y al área de resonancia en un electrodo de oro de una EQCM.

$$\Delta Q = -\frac{A_{RES} \sqrt{\rho_q \mu_q}}{2f_0^2} \frac{n_i F}{AW_i} \frac{A_E}{A_{RES}} \Delta f \quad (3)$$

$$\phi_{sb} = \frac{A_{RES} \sqrt{\rho_q \mu_q}}{2f_0^2} \frac{n_i F}{AW_i} \frac{A_E}{A_{RES}} \quad (4)$$

Donde ϕ_{sb} es la pendiente que se obtiene en la regresión de los datos experimentales, la cual nos permite calcular la constante de Sauerbrey empírica para nuestro sistema (electrodos de trabajo y EQCM) mediante la aplicación de las leyes de Faraday. Estos valores de la constante de Sauerbrey calculados a partir de las magnitudes que se pueden medir mecánicamente en una EQCM corresponden a los obtenidos teóricamente en orden de magnitud, pero no en valor absoluto. A su vez, el cálculo de la inversa de la constante de Sauerbrey permite definir un nuevo parámetro, s_{sb} , el cual nos proporciona información de la sensibilidad del electrodo utilizado en una EQCM [95].

El calibrado de una EQCM se debe efectuar empleando sistemas electroquímicos en los cuales sea posible escoger unas condiciones de trabajo en las que por cada n electrones transferidos se intercambie con el medio un átomo de una especie conocida. Algunos de los sistemas más comúnmente empleados son el depósito de plata [95,98], el depósito galvanostático de cobre [99] o el depósito de una monocapa de yodo [100].

El hecho de poder correlacionar las variaciones de frecuencia con la masa indica que durante un experimento electrogravimétrico con la EQCM podemos registrar, simultáneamente, las variaciones de masa y de intensidad de corriente asociadas a procesos faradaicos. De este modo se puede obtener información de la masa molecular promedio de las especies adsorbidas o desorbidas de la superficie del electrodo durante un ensayo electroquímico mediante el uso de la función $F(\Delta m/\Delta Q)$:

$$F \frac{\Delta m}{\Delta Q} = \sum -\nu_i \frac{AW_i}{z_i} \pm \xi \quad (5)$$

Donde F es la constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), Δm y ΔQ son el incremento de masa sobre la superficie del electrodo y la carga que lo atraviesa respectivamente. ξ corresponde a las variaciones de masa que tienen lugar debido a especies no cargadas involucradas en las reacciones farádicas. AW_i es la masa molecular de la especie cargada i , implicada en el proceso faradaico, z_i representa la carga eléctrica del ion i que participa en el proceso electroquímico y ν_i es el porcentaje de carga compensada por la participación de la especie i .

De acuerdo con la expresión (5), un valor negativo de esta función indica la participación de cationes en el proceso electródico asociado al

cambio de masa ($z_i > 0$). Por el contrario, un valor positivo indica la intervención de aniones ($z_i < 0$). Por tanto, durante un proceso catódico, si se registra un aumento de masa, la función $F\Delta m/\Delta Q$ será negativa, mientras que la disminución de la masa implicará valores positivos de la función. Por el contrario, durante un proceso anódico, si aumenta la masa, la función será positiva y si disminuye la masa, la $F\Delta m/\Delta Q$ será negativa.

Experimentalmente se puede efectuar un estudio infinitesimal de la variación masa/intensidad respecto del tiempo (ecuación 6), que nos permite hacer un análisis puntual del ratio masa/carga durante un proceso faradaico, obteniéndose la ecuación 7 que es una expresión análoga a la ecuación 5 cuando solo interviene una única especie cargada. Esta función proporciona la razón entre la masa molecular de la especie que se adsorbe o se desorbe y el número de electrones transferidos por el sistema a cada potencial de estudio de forma instantánea mediante las funciones derivadas de la masa y de la carga [101,102].

$$\frac{dm/dt}{I} = \frac{dm/dt}{dQ/dt} = \frac{dm}{dQ} \quad (6)$$

De manera que si solo participa en la variación de masa una especie:

$$F \frac{dm}{dQ} = \frac{AW}{z} \quad (7)$$

La ecuación (7) se obtiene analíticamente a partir del suavizado de la derivada de la masa respecto del tiempo obtenida mediante la ecuación de Sauerbrey durante un experimento electroquímico, para ello, se pueden

utilizar diferentes modelos matemáticos siendo el suavizado por núcleos gaussiano el modelo empleado durante este trabajo.

Este análisis puntual se puede generalizar para cuando existen diferentes procesos faradaicos acoplados:

$$F \frac{dm}{dQ} = \sum -v_i \frac{AW_i}{z_i} \pm \xi \quad (8)$$

Durante un experimento espectroelectrogravimétrico, además de registrar las medidas electrogravimétricas, se obtienen simultáneamente medidas espectroscópicas en las cuales se registra la variación de la reflectancia sobre un electrodo de oro.

Dicha medida se obtiene en número de cuentas a cada longitud de onda de trabajo, n_{counts}^λ , pudiéndose convertir directamente a intensidad lumínica para la longitud de onda dada, I^λ , ya que la intensidad lumínica detectada por el sensor es proporcional al número ξ de cuentas.

$$I^\lambda = \alpha \cdot n_{counts}^\lambda \quad (9)$$

De modo que se puede calcular una absorbancia aparente a una determinada longitud de onda (A^λ) para una intensidad lumínica de la fuente dada (I_0^λ).

$$A^\lambda = -\log\left(\frac{I^\lambda}{I_0^\lambda}\right) = -\log(I^\lambda) + \log(I_0^\lambda) \quad (10)$$

Las ecuaciones (9) y (10) se pueden combinar para obtener la derivada de la absorbancia aparente en función del tiempo:

$$\frac{dA^\lambda}{dt} = \frac{d(-\log(I^\lambda) + \log(I_0^\lambda))}{dt} = -\frac{d(\ln(I^\lambda))}{\ln(10) dt} = -\frac{1}{2.303 I^\lambda} \frac{dI^\lambda}{dt} \quad (11)$$

$$\frac{dA^\lambda}{dt} = -\frac{1}{2.303 \alpha n_{counts}^\lambda} \frac{d(\alpha n_{counts}^\lambda)}{dt} = -\frac{1}{2.303 n_{counts}^\lambda} \frac{d n_{counts}^\lambda}{dt} \quad (12)$$

Esta función de transferencia proporciona información de los intermedios de reacción coloreados que aparecen y desaparecen durante un experimento electroquímico independiente de la intensidad lumínica de la fuente empleada I_0^λ .

La ley de Lambert-Beer permite correlacionar la dA^λ/dt con la evolución de la concentración de especies coloreadas en la superficie del electrodo para una longitud de onda determinada.

$$\frac{dA^\lambda}{dt} = \varepsilon_i^\lambda l \frac{d\Gamma_i}{dt} \quad (13)$$

Donde l es el camino óptico, Γ_i es la concentración superficial de la especie electrocrómica i y ε_i^λ es su coeficiente de extinción molar a la longitud de onda λ . Si a su vez, las variaciones en la concentración de la especie i sobre la superficie del electrodo están relacionadas con la densidad de corriente de un proceso electroquímico, se puede aplicar la ley de Faraday de modo que:

$$j = \frac{1}{A_E} \frac{dQ}{dt} = \frac{n_i F}{A_E} \frac{dn_{moles,i}^o}{dt} = z_e n_i F \frac{d\Gamma_i}{dt} \quad (14)$$

Siendo $n_{moles,i}^0$ el número de moles de la especie i formados, A_E el área del electrodo, z_e la carga del electrón y n_i el número de electrones involucrados en el proceso electroquímico.

Al combinar las ecuaciones (13) y (14) obtenemos la función $F(dA^\lambda/dQ)$:

$$\frac{(dA^\lambda/dt)}{j} = \frac{(dA^\lambda/dt)}{dQ/dt} = \frac{\varepsilon_i^\lambda}{z_e n_i F} \quad (15)$$

Puesto que las variaciones en la derivada de la absorbancia durante el proceso de oxidación y el proceso de reducción pueden ser positivas o negativas, la ecuación (15) se puede expresar como:

$$F \left(\frac{dA^\lambda}{dQ} \right) = \frac{\varepsilon_{Ox_i}^\lambda - \varepsilon_{Red_i}^\lambda}{z_e n_i} = \frac{\Delta \varepsilon_i^\lambda}{z_e n_i} \quad (16)$$

Siendo $\varepsilon_{Ox_i}^\lambda$ y $\varepsilon_{Red_i}^\lambda$ la absorptividad molar para los procesos de oxidación y reducción, respectivamente. Por tanto, para un proceso de oxidación esta función es positiva cuando la dA^λ/dt aumenta, y negativa cuando disminuya. Del mismo modo, para un proceso de reducción, cuando la dA^λ/dt disminuye, la $F(dA^\lambda/dQ)$ es positiva, mientras que cuando dA^λ/dt aumente es negativa.

La función $F(dA^\lambda/dQ)$ proporciona información de la eficiencia electrocrómica de un proceso electroquímico a una longitud de onda determinada.

Todo esto hace que la aplicación *in situ* de técnicas en régimen de corriente continua permita la obtención simultánea de las funciones de transferencia dA^λ/dt , $F(dm/dQ)$ y $F(dA^\lambda/dQ)$, las cuales son de gran utilidad en el estudio de mecanismos de los procesos interfaciales y electroódicos [67,80,102].

Además del estudio espectroscópico acoplado a la técnica electroquímica también se ha realizado un tratamiento de imágenes obtenidas mediante el uso de histogramas de color que pueden ser obtenidos con la ayuda del programa GIMP 2.8. Un histograma de color no es más que la representación gráfica de la luminosidad de la imagen y una herramienta útil en el tratamiento de imágenes. El sistema utilizado para el tratamiento es el RGB que está basado en el modelo de triestímulos y síntesis aditiva. En el espacio RGB, el color aparece especificado mediante cantidades positivas de rojo, verde y azul. El rango de cada coordenada o componente cromática RGB suele ser [0,1], aunque en multimedia y procesamiento de imágenes está más extendida la especificación en cantidades discretas presentes en el intervalo [0,255]. Todas las coordenadas se extienden en la línea que parte del punto negro (0) al blanco (255) y corresponden a la escala de los grises.

Como en todas las representaciones gráficas hay dos ejes donde se representa en las X la luminosidad dividida en 256 tonos, el 0 a la izquierda que corresponde al negro y 255 a la derecha que corresponde al blanco. En el eje Y se representa la frecuencia con la que se repite un tono.

En cuanto a la interpretación de este tipo de representaciones, su distribución depende totalmente de cómo sea la imagen ya que se trata de una representación de la luminosidad. Por ejemplo en el caso de tener un fondo blanco habrá mucha información en la zona derecha y si tenemos un fondo

negro esta se concentrará a la izquierda. El factor más importante a la hora de analizar un histograma es que no salga cortado en sus extremos ya que esto indicaría que nos hemos pasado de sobre/sub exposición.

El sistema RGB es atractivo en si por la representación fiel de la tricromaticidad, además de ser fuente elemental en la adquisición y visualización de las imágenes. Actualmente, se está desarrollando este método para su uso en el campo de la electroquímica [103].

2. EXPERIMENTAL

2. EXPERIMENTAL

2.1 Instrumental y Reactivos Químicos

➤ Instrumental

- Electrodo de Acero Inoxidable AISI 304 S15 (compañía RS)
- Electrodo de Acero al Carbono (770-399, compañía RS).
- Electrodo de Oro (6 MHz AT corte de cristal de cuarzo, Matel-Fordahl, France)
- Electrodo de Referencia Hg|HgSO₄|K₂SO_{4(sat)}
- Electrodo de Referencia Ag|AgCl|KCl_(sat)
- Contraelectrodo o Electrodo auxiliar de malla de Platino
- Celda electroquímica de 3 electrodos
- Potenciostato-galvanostato *DropSens μStat 400*
- Potenciostato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT302
- Potenciostato-galvanostato *PAR 273A (EG&GInstruments)*
- *lock-in-amplifier PAR 5210 (EG&GInstruments)*
- Espectrofotómetro *StellarNet*
- MicroBalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (RQCM, MAXTEK Inc.)
- Escáner *Genius ColorPage HR6X*
- Medidas de pH y Conductividad: *Consort 831 Multi-Parameter Analyser*
- Cámara de vídeo EPA-503278

➤ **Reactivos Químicos**

- Agua desionizada *MiliQ-plus* (*Millipore*, Resistividad 18.2 MΩ·cm)
- Sulfato de Potasio de la casa *Scharlau*. Reactivo para análisis.
- Ácido sulfúrico de la casa *Scharlau*. Reactivo para análisis.
- Rojo Neutro, purificado, de la casa *Sigma*. Reactivo para análisis.
- Ácido clorhídrico, 37%, de la casa *Panreac*. Reactivo para análisis.
- Acetona de la casa *Panreac*. Reactivo para análisis.
- L(+)-Ácido ascórbico de la casa *Scharlau*. Reactivo para análisis.
- Oxalato de Potasio de la casa *Scharlau*. Reactivo para análisis.
- Azure A (AA) de la casa *Fluka*. Reactivo para microscopia.
- Cloruro de sodio de la casa *Scharlau*. Reactivo para análisis.
- Nitrato de potasio de la casa *Scharlau*. Reactivo para análisis.
- Sulfato de Níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de la casa *Scharlau*. Reactivo para análisis.
- Fenosafranina (Ps) de la casa *Fluka*. Reactivo para microscopia.
- Acetato de Tionina (Th) de la casa *Fluka*. Reactivo para microscopia.
- Azul de Toluidina (TB) de la casa *Fluka*. Reactivo para microscopia.
- Azure B (AB) de la casa *Fluka*. Sintetizado.

- Verde de Metileno (MG) de la casa *Fluka*. Reactivo para microscopia.
- Azul de Metileno (MB) de la casa *Fluka*. Puro.
- Azul de Metileno Nuevo de la casa *Fluka*. Reactivo para microscopia

2.2 Procedimientos Experimentales

Voltamperometría cíclica

Se trata de la técnica más empleada en la realización de la Tesis ya que se ha utilizado para la generación de las películas poliméricas así como para su caracterización. En todas las experiencias se emplea una celda típica de tres electrodos la cual no ha sido termostatizada ya que todas las medidas se toman a temperatura ambiente de aproximadamente 25°C. Los electrodos empleados, como hemos comentado anteriormente son el electrodo de acero inoxidable 304 y el electrodo de acero al carbono. Para los resultados que se presentan de Microbalanza de Cristal de Cuarzo el electrodo con el que se ha trabajado es oro con una frecuencia de resonancia de 6 MHz. Además se emplean diferentes electrodos de referencia ya que para las medidas en las que se emplean los aceros se ha empleado un electrodo de sulfato de mercurio $\text{Hg}|\text{HgSO}_4|\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{sat})}$ mientras que para las medidas realizadas en la EQCM se utiliza un electrodo de referencia $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat})}$. Como electrodo auxiliar se utiliza una malla de platino en cada una de las experiencias. En los resultados se detalla la utilización de cada uno de los electrodos de referencia así como los de trabajo para un mejor entendimiento del trabajo realizado.

Por lo que respecta a la toma de las medidas en los ensayos iniciales en los que se ha trabajado con diferentes electrodos de acero se emplea un potencióstato/galvanostato *DropSens μStat 400*. Por lo que respecta a la parte de Espectroelectrogravimetría donde se toman medidas junto con la MicroBalanza de Cristal de Cuarzo el potencióstato empleado ha sido el AUTOLAB PGSTAT 302. Todas las condiciones escogidas para la realización de los experimentos se apuntan en cada una de las experiencias.

Impedancia Electroquímica

Para la realización de las experiencias con esta técnica se utiliza una celda electroquímica con tres electrodos conectados a un potenciostato/galvanostato *PAR 273A (EG&GInstruments)*, empleando el analizador de frecuencias *lock-in-amplifier PAR 5210 (EG&GInstruments)*. Las medidas de impedancia fueron realizadas en el intervalo de frecuencias desde 10^4 hasta 10^{-2} Hz con una amplitud de señal de 5 mV r.m.s. La disolución de trabajo a la cual se llevan a cabo las medidas es la misma que contenía el tanque utilizado para la cámara de niebla salina, es decir, NaCl 0.86 M.

Por lo que respecta a la metodología de toma de datos se trabaja sistemáticamente para cada uno de los electrodos. En primer lugar se limpia con agua Mili-Q cada una de las superficies antes de introducirlas en disolución y a continuación se dejan los electrodos unos minutos en la disolución hasta alcanzar un potencial constante. Finalmente, se toman medidas trabajando en este potencial de circuito abierto (OCP) de modo que es característico para cada tipo de electrodo de trabajo.

Espectroelectrogravimetría

Esta técnica ha sido empleada tanto para el polímero alrededor del cual gira esta Tesis que es el PNR como para el PAA. La técnica se basa en la adquisición in-situ de datos de espectroscopia UV-Vis, MicroBalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo y voltamperometría cíclica. De esta forma se obtienen una gran cantidad de datos acerca del comportamiento de los diferentes polímeros estudiados lo que puede elucidar diferentes datos relevantes.

Para la adquisición de los datos espectroscópicos se emplea un espectrofotómetro *StellarNet* y se trabaja dentro del rango de longitud de onda del visible entre 350-1100 nm. Por lo que respecta a la MicroBalanza Electroquímica empleada es de la marca MAXTEK Inc. Finalmente, el potencióstato empleado para las medidas espectroelectrogravimétricas in-situ es el modelo AUTOLAB PGSTAT302.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Electrodeposición y caracterización de películas de Poli-(Rojo Neutro) sobre Acero Inoxidable

Para formar el polímero sobre la superficie del electrodo se utiliza una celda de tres electrodos la cual contiene un electrodo de referencia de sulfatos ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat})$), un auxiliar de platino y el de trabajo de acero inoxidable AISI 304. En el caso del electrodo de referencia se utiliza una doble camisa, de forma que se evita la transferencia iónica a la disolución que contiene monómero. En la Imagen 7 se observa el equipo empleado para la realización de las medidas de voltamperometría cíclica las cuales se llevan a cabo mediante un potenciostato-galvanostato *DropSens μStat 400*:

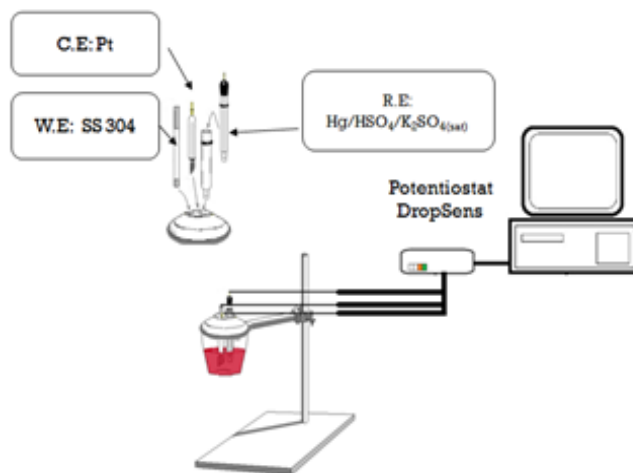


Imagen 7: Esquema empleado para la realización de las experiencias de voltamperometría cíclica.

El área de los electrodos es de 1.6 cm^2 y se siguen las referencias de los trabajos de polimerización realizados sobre electrodos de ITO [43] donde se utiliza una disolución de K_2SO_4 0.03 M con una concentración de Rojo Neutro de $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

La ventana de potencial empleada para la generación del polímero mediante la técnica de voltamperometría cíclica es de -1.65 V y 0.95 V *vs* ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (sat)) durante los ciclos correspondientes en cada ensayo. Se parte de un potencial de 0 V y se barre hasta un valor de 0.95 V para volver hasta un potencial de -1.65 V y así sucesivamente en los posteriores ensayos tanto de polimerización como de caracterización de las muestras. La velocidad de barrido utilizada en este proceso es en todos los casos de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ y la temperatura a la cual se llevan a cabo los ensayos fue de aproximadamente 25°C .

En los ensayos iniciales realizados para la polimerización del Rojo Neutro sobre electrodos de acero se obtienen depósitos que presentan una baja homogeneidad, posiblemente, debido a las condiciones del medio para la generación de la película. Las observaciones realizadas en estas primeras muestras revelan una cantidad de polímero baja sobre la superficie, lo cual indica la necesidad de cambiar el medio de generación. También se observa que al realizar los ciclos voltamperométricos en la muestra se produce un descenso en el valor del pH, desde un valor inicial de 5.0 hasta aproximadamente 2.0 unidades de pH después de un número de ciclos bajo.

Debido al descenso observado en el pH durante los ciclos realizados se procede a disminuirlo inicialmente hasta un valor de 1.6 con la adición de H_2SO_4 concentrado con el objetivo de reducir las variaciones en el medio durante el proceso de polimerización. Junto con la disminución del valor de pH se observa también un aumento notable en la conductividad de la

disolución desde un valor aproximado de 6 mS inicialmente hasta 13 mS después de la adición del ácido concentrado debido al aumento en la concentración de protones del medio.

Después del ajuste de estos parámetros se procede a la generación de los depósitos, los cuales como se observa en la Imagen 8 presentan una buena homogeneidad:



Imagen 8: Depósito de PNR sobre SS304 después de 90 ciclos voltamperométricos a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en medio K_2SO_4 0.03 M a pH 1.6 y temperatura de 298 K.

En la Figura 3 se observa el voltamperograma de acero inoxidable en medio K_2SO_4 al cual no se ha añadido monómero en disolución. Este lo compararemos con los demás voltamperogramas en los cuales se haya realizado el depósito de PNR para observar así las diferencias. Se han realizado 20 ciclos voltamperométricos y el comportamiento del electrodo es similar ya que apenas se aprecia una mayor intensidad de corriente en los ciclos 11 a 20 lo que se muestra en la Figura 3 con una línea verde, mientras que la línea azul muestra los primeros 10 ciclos.

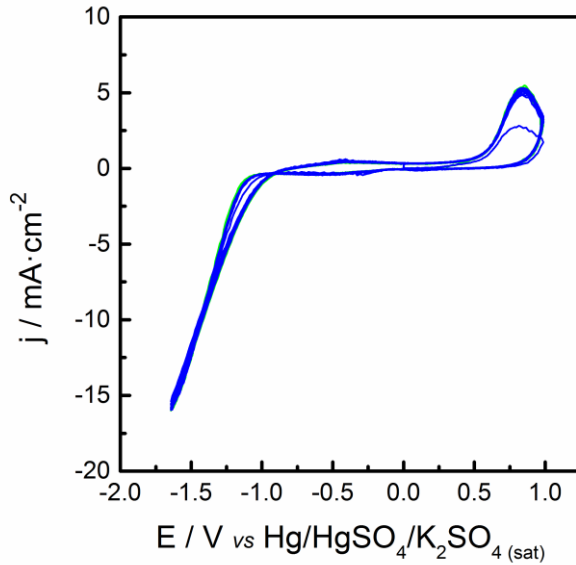


Figura 3: Sucesivos ciclos voltamperométricos a $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ del electrodo SS304 en medio K_2SO_4 a pH 1.6 y temperatura de 298 K.

A continuación se presentan en la Figura 4 los voltamperogramas obtenidos para los depósitos de PNR en función del número de ciclos a una velocidad de barrido de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Se llevan a cabo tres tandas de 30 ciclos para observar la variación en cada uno de los mismos:

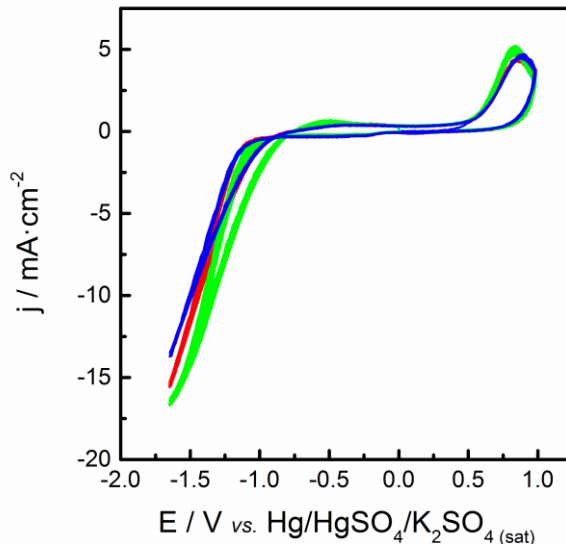
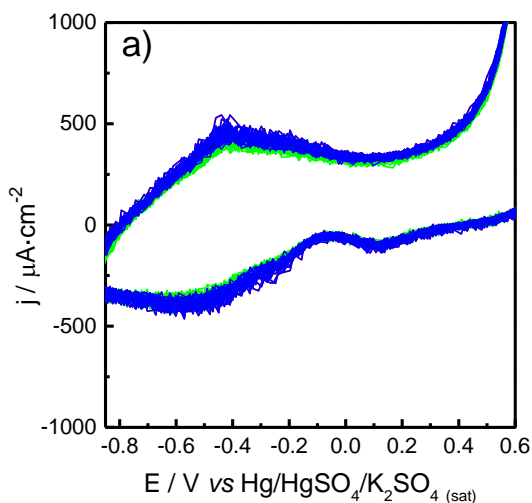


Figura 4: Voltamperograma de generación de PNR sobre SS304 a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en medio K_2SO_4 a pH 1.6 en función del número de ciclos. 30 ciclos (Rojo), 60 ciclos (Verde) y 90 ciclos (Azul). Concentración de NR de $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ y temperatura de 298 K.

Como se muestra en la comparación de las Figuras 3 y 4 del electrodo de SS304 los voltamperogramas obtenidos en cada caso son similares. Se puede observar claramente que en ambas figuras aparecen los mismos procesos faradaicos. En el barrido a potenciales anódicos se produce la generación de una capa pasiva de óxido de cromo [104,105] sobre la superficie a potenciales a partir de 0.50 V. Por otro lado, al realizar el barrido inverso se origina la descarga de hidrógeno a potenciales de -1 V en ambos casos. La aparición de estos dos picos sugiere que las intensidades de corriente correspondientes a la generación del radical catión, así como la oxidación y reducción del polímero formado se encuentran en el mismo rango de potenciales que los picos mencionados. En cambio, por lo que respecta al pico correspondiente a la descarga de hidrógeno sí que aparecen variaciones.

Apreciamos que al aumentar el número de ciclos en la electropolimerización del NR sobre acero se produce un incremento de la intensidad de corriente en los primeros 60 ciclos. Por tanto, este cambio muestra una mejora en la actividad catalítica de cara a la evolución de hidrógeno por parte del polímero depositado, hecho que está en consonancia con la existencia de pares de electrones localizados sobre los átomos de nitrógeno característicos del Poli-(Rojo Neutro).

Otro proceso que se detecta al realizar tanto la generación del polímero como en el voltamperograma del SS304 es un par redox reversible a potenciales de -0.5 V el cual se corresponde con la oxidación y reducción del Fe ($Fe^{+2} \rightleftharpoons Fe^{+3}$). En este rango de potencial se ha realizado una ampliación de la ventana de corriente para poder comparar con mayor precisión los picos en cada una de las figuras:



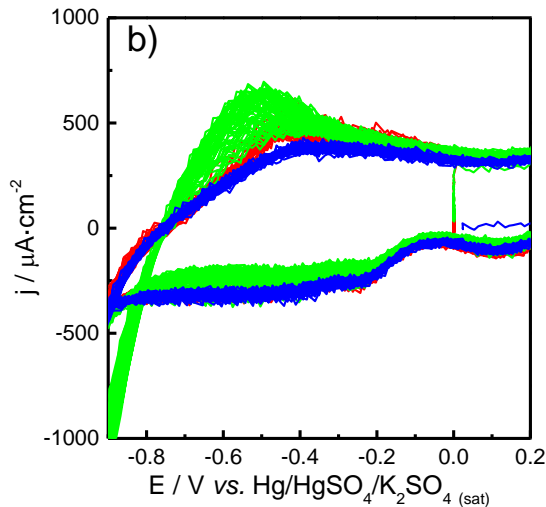


Figura 5: Voltamperogramas ampliados de las Figuras 3 (a) y 4 (b) entre los potenciales de aparición del par redox ($Fe^{+2} \rightleftharpoons Fe^{+3}$).

Se observa en ambos voltamperogramas la misma intensidad de corriente por lo que este proceso electroquímico es independiente de la formación de la película polimérica.

Además de los aspectos mencionados anteriormente en la electropolimerización (sin agitación) de la muestra cabe destacar una observación realizada en los ensayos. Esta se refiere a la dependencia del depósito polimérico sobre la superficie en función de la orientación del electrodo en la celda electroquímica. A ese efecto, en las experiencias de formación del polímero aparecen diferencias notables en la coloración de la misma en función de la cara del acero expuesta hacia el electrodo de referencia (cara A) y el contraelectrodo respecto de la expuesta hacia la pared de la celda (cara B). De esta forma, se manifestaron cambios notables en ambas caras observándose una mayor efectividad en la electrodeposición en la cara A, expuesta hacia los demás electrodos. En el caso de la cara B no se

manifiesta homogeneidad en la superficie, lo cual es un claro indicio de la dependencia de la orientación del electrodo en la celda durante la generación de los depósitos poliméricos ya que varía el modo en el que se produce el transporte de materia durante la electropolimerización.

Siguiendo con los ensayos realizados, en la Figura 6 se muestra el resultado obtenido de la caracterización del depósito polimérico de Rojo Neutro sobre la superficie de acero en un medio que no contiene monómero. Este es el método más rápido para caracterizar el compuesto depositado así como para conocer la cantidad de polímero depositado en la muestra en función del área de pico obtenida del voltamperograma. Se realiza un ciclo entre los potenciales de generación del polímero para observar con más detalle las diferencias en los picos voltamperométricos:

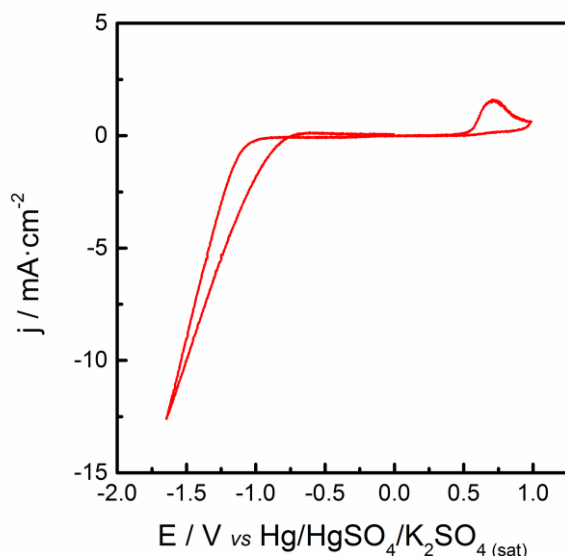


Figura 6: Voltamperograma de caracterización de PNR (60 ciclos de generación) sobre SS304 a $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en medio K_2SO_4 a pH 1.6 y temperatura de 298 K.

Semejante al caso de las Figuras 3 y 4, la peculiaridad que encontramos en este tipo de depósitos de PNR sobre SS304 es que no aparecen picos característicos de formación del film sobre la superficie de acero en el voltamperograma de la Figura 6. Es esta la razón por la que, en este caso particular, no puede considerarse un buen método para la caracterización del polímero a diferencia de películas depositadas sobre otro tipo de sustratos [106]. Igual como hemos observado anteriormente en las Figuras 3 y 4, también vemos los picos faradaicos de oxidación y reducción del hierro alrededor de -0.5 V por lo que hemos realizado una ampliación de la zona en cuestión que se observa en la Figura 7:

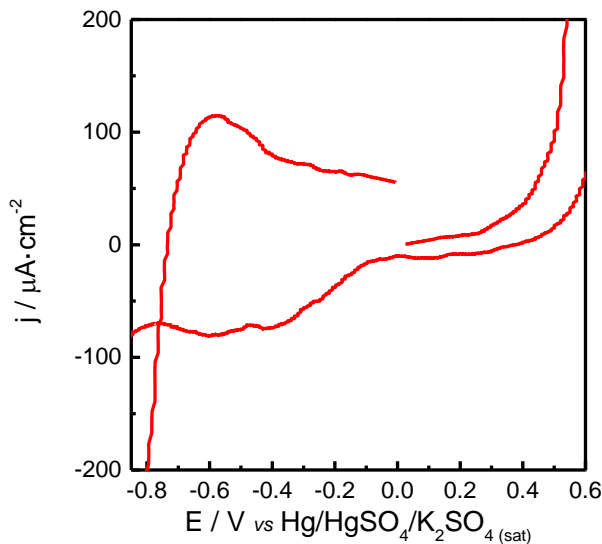


Figura 7: Voltamperograma ampliado de la Figura 6 entre los potenciales de aparición del par redox ($\text{Fe}^{+2} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+3}$).

En este caso se observa una disminución en la intensidad de corriente lo cual puede ser debido a la estabilización de la superficie del acero después de la polimerización.

Para la realización de los ensayos en cámara de niebla salina se toman diferentes electrodos de acero inoxidable 304 con y sin depósito de PNR para observar las diferencias después del tratamiento. El ensayo se lleva a cabo durante 72 horas a una temperatura constante de 35°C. La disolución utilizada es de NaCl al 3% y el caudal al que se introduce esta solución salina en el interior de la cámara es aproximadamente de 0.50 L·h⁻¹. En la Imagen 9 se muestran los electrodos colocados en la cámara de niebla salina: los cuales se sitúan en una posición determinada en función del tratamiento previo realizado para cada uno de ellos:



Imagen 9: Muestra la cámara de niebla salina con los electrodos introducidos en el interior antes de la realización del ensayo.

Como se muestra en la Imagen 9, los electrodos son dispuestos en 4 filas, cada una de las cuales cuenta con 4 electrodos sujetos a los bastidores con la ayuda de nylon. Debido a que el tratamiento varía en función de la proximidad de los electrodos al pulverizador se colocan en cada fila electrodos que han sido sometidos a tratamientos similares para poder así realizar una comparación óptima.

De las imágenes tomadas de los electrodos después del tratamiento en la cámara de niebla se puede extraer información acerca de la morfología de la superficie, así como del papel protector del PNR contra la corrosión en estas condiciones. En primer lugar, se pueden apreciar las propiedades protectoras del polímero contra la corrosión en la comparación de los electrodos de acero inoxidable blanco, los cuales presentan zonas oxidadas, mientras que en los electrodos donde ha sido depositado el polímero no aparecen este tipo de zonas que contienen óxidos.

Además, se ponen de manifiesto diferencias en las muestras en función de los ciclos voltamperométricos a los que han sido generados de forma que al realizar aumentos en las imágenes se puede ver una dispersión característica de la sal sobre la superficie que varía según las condiciones del polímero depositado sobre la misma. Así, observamos la aparición de zonas en la superficie donde se ha depositado sal en forma de puntos diminutos. Estas zonas de dispersión de la sal sobre la superficie aparecen en mayor medida en los electrodos donde había sido depositado PNR en un menor número de ciclos voltamperométricos. La aparición de los mencionados puntos en la superficie del electrodo denota un principio de picado producido por los cloruros en la superficie. A pesar de que el PNR se comporta como una barrera que protege al acero de la corrosión, también se comporta como una membrana intercambiadora de cationes y aniones, de forma que los cloruros pueden llegar a superar la misma debido a la propiedad intrínseca de este determinado compuesto [43].

Aparte de los aspectos mencionados anteriormente, cabe remarcar las diferencias observadas en la corrosión del acero en función de la posición en la cámara de niebla salina. Se ha apreciado una mayor oxidación de los electrodos blancos de acero inoxidable situados en los bastidores más

cercanos al pulverizador de niebla con respecto a aquellos situados a una mayor distancia. Este hecho se produce debido al bajo tiempo al que ha sido sometido el ensayo ya que no se ha alcanzado una homogeneidad en el pulverizado de la cámara lo que ocasiona estas diferencias en la oxidación de los electrodos.

Estos ensayos sugieren la protección (y la capacidad de ser repintado electroquímicamente) del acero inoxidable 304 con PNR en ambientes agresivos. En términos generales habría que profundizar el estudio con el uso de otras técnicas de caracterización, el uso de las cuales nos permita realizar unas conclusiones acerca del papel característico del polímero en su uso como recubrimiento anticorrosivo.

Después de la realización de los depósitos voltamperométricos sobre la superficie de acero se adquieren imágenes mediante un escáner para ver las diferencias de color en las muestras dependiendo del número de ciclos voltamperométricos realizados. Para ello se emplean los histogramas de color los cuales representan la distribución de color en cada una de las imágenes. El programa empleado para la obtención de estas representaciones es el GIMP 2.8.

A continuación se presentan en la Figura 8 los histogramas de color de los depósitos voltamperométricos en función del número de ciclos, todos ellos referidos al Canal Rojo. Se muestra un electrodo en el cual se procede a retirar 1 cm² de Teflón después de los primeros 30 ciclos y otro cm² después de 60 ciclos, de forma que se pueden comparar los cambios de color del depósito según el número de ciclos al que han sido expuestos en el proceso de polimerización:

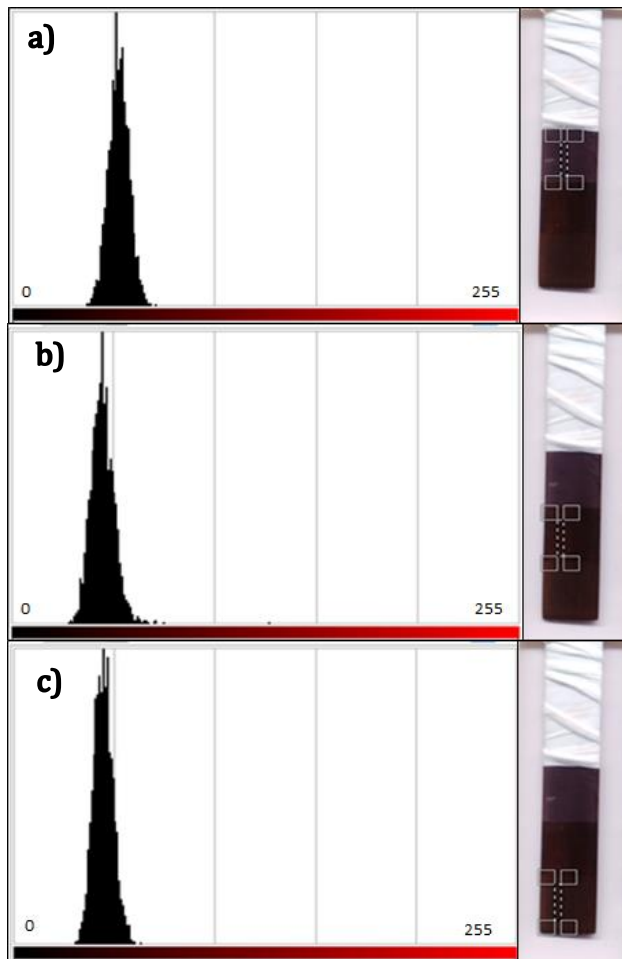


Figura 8: Histograma de color del depósito de PNR sobre SS304 después de (A) 30 ciclos voltamperométricos. Media Rojo: 53.1. (B) 60 ciclos voltamperométricos. Media Rojo: 45.3 (C) 90 ciclos voltamperométricos Media Rojo: 44.9.

En la Figura 9 podemos ver los histogramas de color de los depósitos en diferentes electrodos después de haber sido sometidos a un ensayo en cámara de niebla salina.

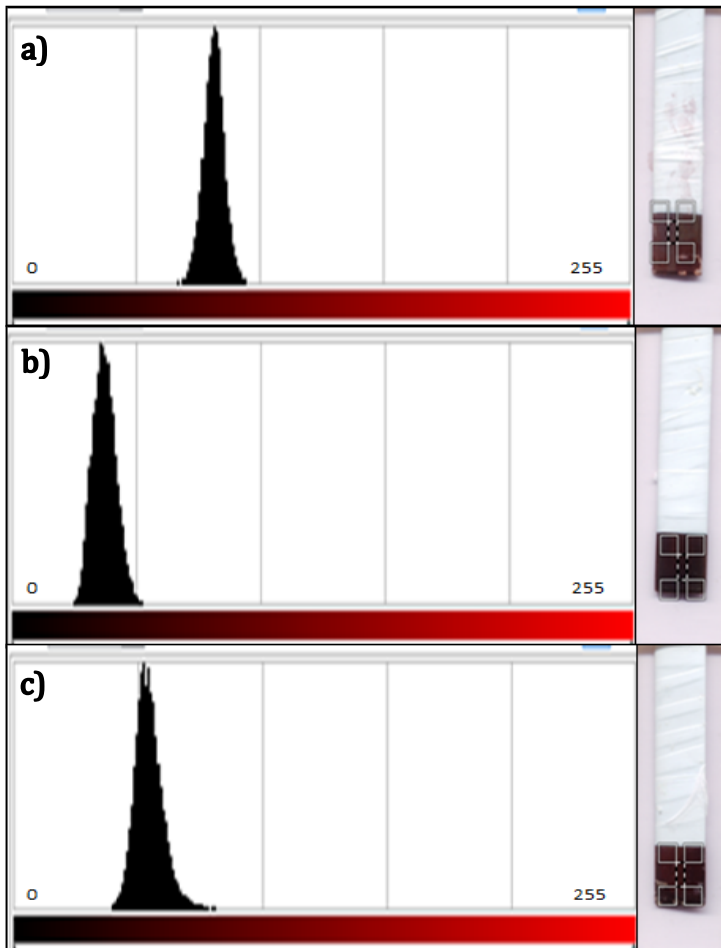


Figura 9: Histograma de color del depósito de PNR sobre SS304 después de (a) 30 ciclos voltamperométricos Media Rojo: 83.0. (b) 60 ciclos voltamperométricos. Media Rojo: 27.4. (c) 90 ciclos voltamperométricos Media Rojo: 55.3. Tratamiento de 72 horas en cámara de niebla salina.

Las observaciones realizadas mediante el tratamiento de las imágenes y la obtención de los histogramas muestran una tendencia de los depósitos hacia la zona de valores bajos en la Escala de Rojo con el aumento de los ciclos voltamperométricos realizados, donde el valor cero representa el color negro. Este desplazamiento en función del número de ciclos se produce de

una forma más acusada en la comparación de la Figura 8a (Media Rojo 53.1) de 30 ciclos voltamperométricos respecto a la Figura 8b (Media Rojo 45.3) de 60 ciclos, donde aparece una variación de 10 unidades en valor absoluto respecto a la escala de color en el histograma. En el caso de la Figura 8c (Media Rojo 44.9) donde ha sido depositado PNR durante 90 ciclos voltamperométricos, la diferencia en el valor respecto al ensayo de 60 ciclos es mínima ya que la misma no llega al valor de la unidad.

La información obtenida en este sencillo análisis del color de las superficies electródicas se relaciona con dos fenómenos que deben estar ocurriendo simultáneamente sobre la superficie del electrodo. El primero es el crecimiento de la capa pasiva de óxido de cromo a medida que se incrementa el número de ciclos y el otro fenómeno es la formación de la capa polimérica sobre la superficie de acero la cual a pesar de no observarse los procesos redox asociados directamente al polímero se puede ver que sí se obtiene un depósito. Hay que tener en cuenta que a medida que aumentamos el número de ciclos se produce una pasivación de la superficie lo que contribuye a un coste energético adicional a la hora de generar el polímero sobre la misma. Esta capa pasiva formada sobre la superficie acrecienta la capacidad protectora de la misma pero además compite con la generación del polímero sobre la superficie en pequeña medida. En consecuencia, al aumentar el número de ciclos desde 60 hasta 90 la capa de pasivación generada sobre la superficie de acero es suficientemente grande como para evitar un aumento proporcional del depósito polimérico sobre la superficie de acero inoxidable lo cual conlleva un desplazamiento del histograma hacia valores más bajos.

Por lo que respecta a la comparación de los histogramas de color después del tratamiento en la cámara de niebla salina durante 72 horas se aprecian diferencias notables en los electrodos muestreados como vemos en la Figura 9. Estos electrodos fueron colocados en el primer bastidor de la cámara, de forma que todos ellos fueron sometidos al mismo ambiente durante el tiempo de duración del ensayo. La diferencia notable se manifiesta en el valor en la escala de color de los electrodos en los que se ha depositado PNR durante 30 (Figura 9a) y 90 ciclos (Figura 9c) en los cuales se produce un desplazamiento a valores más altos en el histograma. Este desplazamiento es debido al ambiente agresivo al que es sometida la muestra por parte de los cloruros del medio. Cabe remarcar que en el caso del electrodo generado después de 60 ciclos voltamperométricos no se observa este desplazamiento sugiriendo un mayor poder protector sobre el acero inoxidable en las determinadas condiciones de generación empleadas en el electrodo mostrado en la Figura 9b.

Otra propiedad que ha sido analizada en el estudio es el potencial a circuito abierto (OCP) para comprobar la dependencia del recubrimiento de Rojo Neutro respecto al valor del potencial del electrodo de acero inoxidable sin depósito. Este ensayo se realiza para un electrodo SS304 y otro en el cual se ha depositado PNR durante 60 ciclos voltamperométricos. Se presentan a continuación en la Figura 10 los resultados obtenidos:

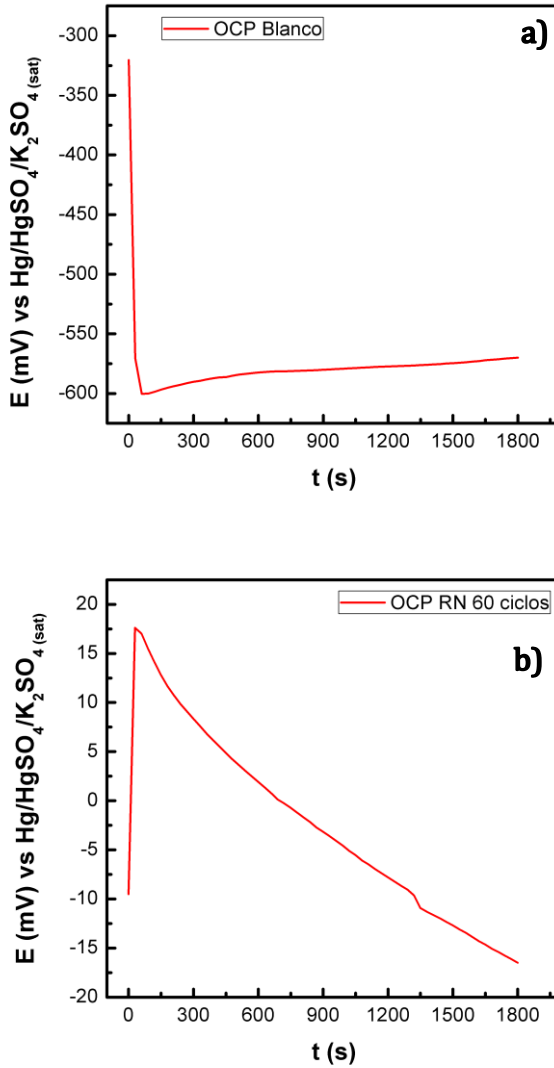


Figura 10: Potencial a circuito abierto (OCP) en función del tiempo de SS304 Blanco (a) y para un electrodo recubierto con PNR después de 60 ciclos voltamperométrico (b) en medio K₂SO₄ 0.1 M a pH 1.6. T=298 K.

En las experiencias anteriores se observan diferencias entre el acero recubierto y el desnudo de forma que se produce una variación tanto del valor del potencial de los electrodos muestreados como en la forma de las curvas que presentan. El electrodo de acero inoxidable blanco alcanza un valor relativamente constante después de unos segundos de exposición al medio. En el caso del electrodo en el cual se ha depositado PNR se aprecia una variación inversa del potencial así como se pone de manifiesto que con los tiempos de medida utilizados no se alcanza un valor constante.

Por lo que respecta al cambio en el valor de potencial inicial, se observa una diferencia de alrededor de 500 mV entre ambos ensayos. Mientras que en el electrodo sin depósito los valores están cercanos a -500 mV, en el caso del electrodo en el cual se ha depositado PNR los valores de potencial están cercanos a 0 mV. Según los estudios teóricos de potencial a circuito abierto y su analogía con la tendencia de sufrir corrosión por parte del material indican que un aumento en el potencial, generalmente, significa una mayor protección contra la corrosión [23]. Por tanto, según estos resultados, se puede sugerir que el polímero actúa como inhibidor de la corrosión metálica del acero.

Dado que el objetivo de la generación de depósitos de PNR sobre SS304 es el estudio del efecto contra la corrosión, se procede a estudiar el comportamiento voltamperométrico de las muestras en disolución de HCl. Se compararon los voltamperogramas para un electrodo SS304 sin depósito y otro en el cual se realizaron 60 ciclos voltamperométricos de polimerización. En el ensayo se efectúan 90 ciclos entre los potenciales de generación de las muestras en tandas de 30 ciclos. El resultado del ensayo se muestra en la Figura 11:

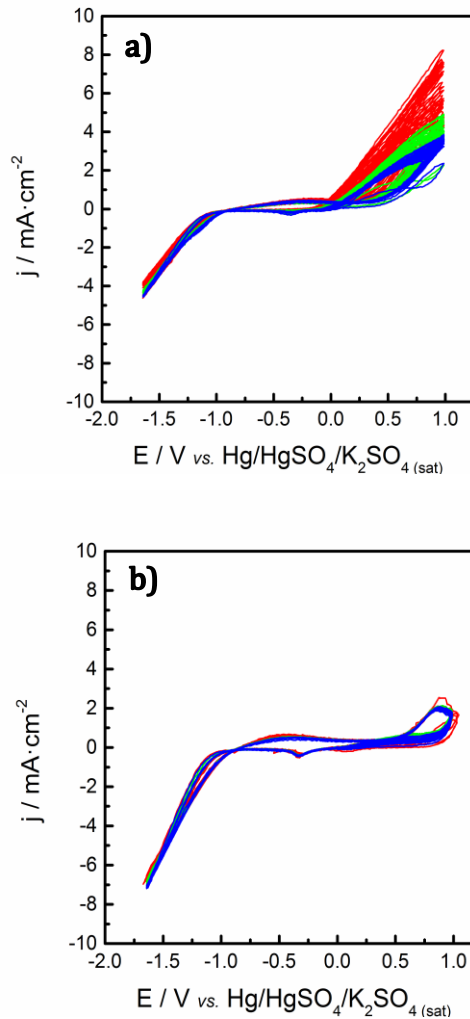


Figura 11: Sucesivos ciclos voltamperométricos a $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ para un electrodo de SS304 sin depósito (a) y para un electrodo de SS304 en el cual se ha depositado PNR durante 60 ciclos voltamperométricos (b) en medio HCl diluido a pH 2.0 y temperatura de 298 K.

En el caso del electrodo de SS304 sin depósito se obtiene un voltamperograma que denota la aparición del picado al realizarse los ciclos voltamperométricos en medio cloruro ya que aparecen fluctuaciones en el valor de la intensidad de corriente al realizar el barrido a potenciales anódicos.

Se observa como el pico correspondiente al óxido de cromo disminuye con el número de ciclos denotando una disminución del picado a medida que se forma la capa pasiva de cromo por la aplicación de potenciales anódicos. Los cloruros son los principales causantes de este tipo de corrosión ambiental y lo que nos indica el voltamperograma es que se está produciendo un deterioro en el metal estudiado.

Por otra parte, en el caso de los ciclos voltamperométricos realizados sobre un electrodo de acero en el cual había sido depositado PNR durante 60 ciclos se observan diferencias que pueden sugerir una protección de este contra la corrosión por picadura de los cloruros del medio. La Figura 11b muestra una estabilización del pico anódico con el número de ciclos. Esta estabilidad con el ciclado sucesivo puede sugerir un papel protector del polímero contra la corrosión provocada en este tipo de medios.

Como se ha comentado anteriormente, la efectividad del polímero en este determinado tipo de acero es plausible pero aparece el problema de la homogeneidad de los depósitos poliméricos obtenidos. Se sugiere que una mejora en la homogeneidad puede proporcionar, a su vez, un avance en el papel protector del polímero en diferentes sustratos.

Como en las Figuras anteriores, se realiza una ampliación del voltamperograma en la zona de aparición del par redox del hierro para poder observar si existe alguna diferencia en función del tratamiento al que ha sido sometido cada electrodo. En la Figura 12 se observa esta zona determinada:

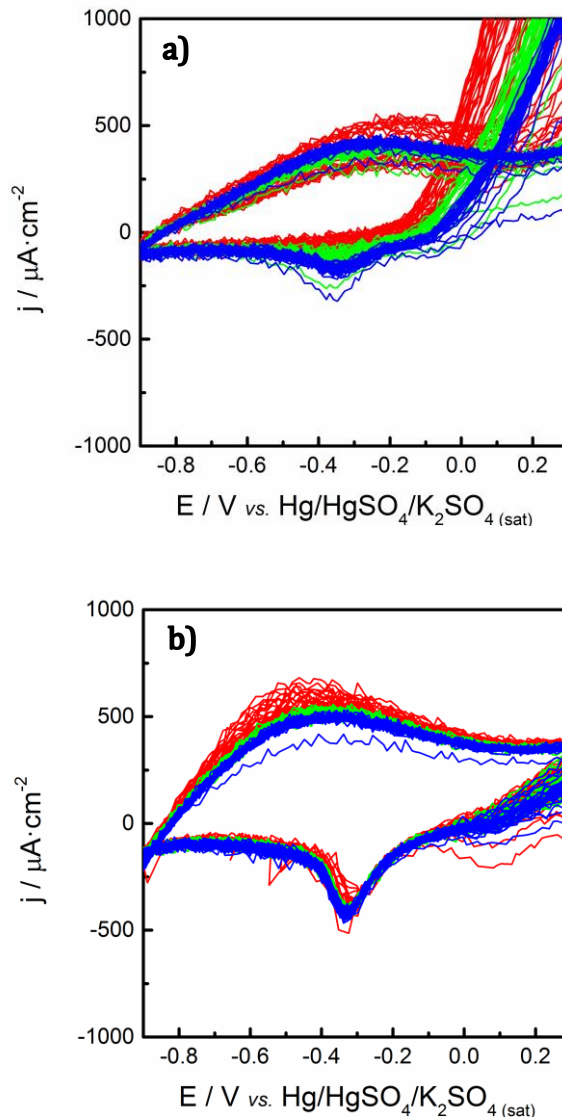


Figura 12: Voltamperogramas ampliados de las Figuras 11a y 11b entre los potenciales de aparición del par redox ($\text{Fe}^{+2} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+3}$).

En los resultados se observa que las intensidades de corriente en ambos voltamperogramas son similares, si bien, vemos una mayor intensidad para el caso en el que ha sido depositado polímero sobre la superficie de acero.

Otro aspecto que ha sido tratado en la Tesis es la generación de películas poliméricas de Rojo Neutro sobre superficies de acero empleando medios *hidroorgánicos* en diferentes proporciones de compuesto. En primer lugar, se procede con medios *hidroorgánicos* sencillos con porcentajes de disolvente orgánico inferiores al 20%, utilizando disolventes como el alcohol etílico, THF, DMF o DMSO, entre otros. En las anteriores experiencias se demuestra la capacidad de obtener depósitos de PNR sobre superficies de acero, las cuales muestran una baja homogeneidad y estabilidad por lo que se sugieren cambios en el medio de generación. Las condiciones experimentales utilizadas en este tipo de ensayos son variadas con el objetivo de aumentar la conductividad de la disolución y mejorar el depósito.

El equipo utilizado para realizar las medidas es el mismo que el empleado en los ensayos anteriores, un potencióstato-galvanostato *DropSens μ Stat 400*. Además, las condiciones experimentales referentes a los potenciales de ciclado de los ensayos de voltamperometría cíclica son modificados para evitar el exceso de descarga de hidrógeno. Por tanto, se procede al ciclado desde potenciales de -1.0 (V) a 1.0 (V) a una velocidad de barrido de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Los resultados concernientes a la utilización de este nuevo tipo de medios esclarecieron el papel de las sustancias orgánicas en la generación de películas poliméricas. Algunos autores [58] proponen que la ventaja más significativa de trabajar en disolventes orgánicos en comparación con el agua es la mejor solubilidad de los monómeros cuanto más concentradas estén las disoluciones. De este modo la formación de la capa polimérica es mucho más rápida, y la disolución anódica del sustrato no se lleva a cabo [107]. El resultado obtenido después de realizar las experiencias no es el sugerido por esos autores ya que hay otros factores que toman parte en este proceso, los

cuales son el efecto estérico producido por la adsorción de las sustancias orgánicas el cual, lejos de estabilizar la formación del radical catión del monómero, disminuye el rendimiento de síntesis y provoca una mala adherencia de la capa polimérica al sustrato. En cuanto a las diferencias observadas al cambiar el disolvente orgánico se observa que en el caso de emplear DMSO, THF o DMF en proporciones de un 10-20% no se produce depósito sobre la superficie a diferencia de cuando se emplea etanol donde sí que observamos una cierta estabilidad.

Por tanto, no se han obtenido mejoras en cuanto a la estabilidad y homogeneidad del polímero al trabajar en medios *hidroorgánicos*. Esta vía no parece la adecuada para la obtención de depósitos poliméricos de Poli-(Rojo Neutro) sobre la superficie de acero inoxidable 304, pero aporta información importante sobre el mecanismo de depósito y la importancia de la capa de óxido de cromo en el caso de la polimerización sobre acero inoxidable.

Como ha sido expuesto en la introducción, además del estudio realizado sobre el sustrato de acero inoxidable 304 también se realiza un estudio sobre un acero que presenta una composición diferente como es el acero al carbono. Los resultados de polimerización de PNR sobre acero al carbono realizados en las mismas condiciones que con el SS304 que hemos comentado anteriormente son negativos. Esto es debido a la oxidación voltamperométrica del hierro que provoca inestabilidad en la superficie para que se produzca el depósito polimérico. Estos resultados conducen a la idea de que la superficie de acero al carbono requiere un tratamiento previo para formar una capa estable que permita la electropolimerización. De este modo se pueden aplicar potenciales anódicos necesarios para la generación del

radical catión del monómero que es el precursor para que se lleve a cabo el depósito polimérico.

Para ello, se propone cambiar las condiciones de generación basándonos en las referencias de M. Feneslon y B. Breslin [108]. En primer lugar, por lo que respecta al pH ácido que se ha utilizado hasta el momento, se ha observado una baja eficacia para el depósito en este tipo de sustratos. Por ello se procede a realizar un cambio a un valor de pH cercano al neutro donde algunos autores [42] han logrado generar depósitos poliméricos de azinas y derivados como es el caso que nos ocupa. Otra condición que ha sido variada ha sido el electrolito de fondo [108], ya que el fundamento del estudio se basa en evitar la oxidación del sustrato de hierro al aplicar potenciales positivos durante la electropolimerización. Para ello se ha estudiado la generación de una capa de oxalato hierro antes de proceder con la polimerización del electrodo de hierro la cual se produce sobre esta capa generada simultáneamente.

Por tanto, se realizan diferentes experiencias con electrodos de acero al carbono utilizando una disolución de $K_2C_2O_4$ 0.1 M a pH 7.20 a la cual se añade una concentración de $5 \cdot 10^{-4}$ M de Rojo Neutro. Asimismo, cuando procedemos a realizar los ciclos voltamperométricos en el electrodo se genera esta capa polar que evita la disolución del hierro al llegar a potenciales de generación del radical catión del monómero. Por lo que respecta al rango de potenciales optimizado es de -1.0 (V) a 1.0 (V) a una velocidad de barrido de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. A continuación se observa en la Figura 13 el voltamperograma obtenido en las condiciones mencionadas:

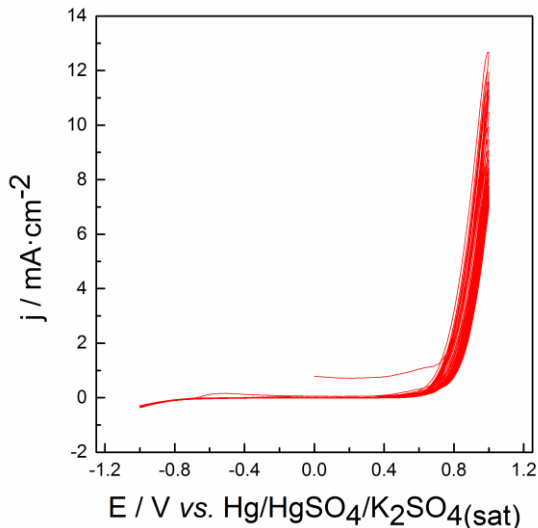


Figura 13: Voltamperograma de polimerización de Poli-(Rojo Neutro) sobre electrodo de acero al carbono durante 30 ciclos voltamperométricos en medio $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.1 M y $\text{NR } 5\cdot 10^{-4}$ M a pH 7.20 y una velocidad de barrido de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ($T=298 \text{ K}$).

El voltamperograma anterior no muestra picos faradaicos característicos de la formación de la película polimérica, sin embargo, esta sí que se aprecia al observar el electrodo. Solamente vemos en el voltamperograma el pico de descarga de oxígeno a potenciales anódicos por lo que no podemos extraer información cuantitativa del mismo.

Una particularidad que se encuentra al realizar el depósito polimérico sobre el electrodo de acero al carbono es un cambio de color en la disolución a medida que aumenta el número de ciclos. En un primer instante, la disolución presenta un color rojizo característico de la forma protonada del Rojo Neutro (NRH^+) y a medida que se sigue con la experiencia se produce un cambio a un color amarillo en las proximidades del electrodo de trabajo. Este color amarillo es característico de la forma de base neutra del monómero

y pudiera atribuirse al hecho de que la forma protonada es la que se polimeriza sobre la superficie del electrodo de hierro permaneciendo la base neutra en disolución. Además se realizan medidas del pH de la disolución antes y después de la realización de las experiencias donde no se observan variaciones significativas por lo que no pueden atribuirse estos cambios de coloración a una variación en la concentración de protones en el medio.

El cambio de coloración podría también deberse a la disolución del acero al carbono al aplicar potenciales elevados ya que el amarillo es el color característico de la oxidación del hierro. Este hecho fue comprobado variando el rango del potencial anódico a un valor de 0.85 V donde no se obtuvo depósito polimérico efectivo sobre la superficie del electrodo pero sí que se producía la oxidación del electrodo. Asimismo tampoco fueron observados cambios en la coloración de la disolución en las proximidades del electrodo. Este hecho demuestra que la desaparición del color rojizo en las proximidades del electrodo se atribuye al depósito polimérico generado sobre el sustrato.

Debido al cambio de coloración anteriormente mencionado se sugiere realizar un cambio en las condiciones de generación del polímero sobre la superficie de acero al carbono. La variación que se lleva a cabo es la agitación forzada del medio de forma que la misma contribuye a un movimiento de los componentes alrededor del electrodo de forma que no se agota la cantidad de especies protonadas que se depositan sobre la superficie.

Los resultados obtenidos en cuanto a la eficacia en la generación polimérica son satisfactorios ya que se obtienen películas homogéneas sobre la superficie del electrodo de acero al carbono independientemente de su posición en la celda electroquímica. Además, los cambios de color observados en las generaciones anteriores desaparecen ya que dado que el proceso está controlado por transferencia de materia, la agitación de la

disolución permite que las inmediaciones del electrodo de trabajo presenten siempre suficiente especie cargada que pueda depositarse sobre la superficie del mismo como se ha comentado anteriormente.

Por tanto, siguiendo las condiciones expuestas se realizan depósitos poliméricos sobre diferentes electrodos de acero al carbono variando el número de ciclos de generación. En las mismas se observan diferentes intensidades de color en función del número de ciclos ya que la intensidad es proporcional al número de barridos de generación.

Pero, desafortunadamente, surge un gran inconveniente práctico: Después de realizar los depósitos en estas condiciones se observa que los depósitos recién generados son homogéneos visualmente por todas las partes del electrodo. A pesar de ello, al humidificar la superficie con una pequeña cantidad de agua en el lavado, y aplicar una fuerza mecánica sobre la misma se produce el desprendimiento del film polimérico. Esto pone en evidencia la gran importancia de la adherencia de la capa pasivante al sustrato (acero al carbono) y muestra la necesidad de profundizar en la polimerización sobre capas pasivas.

A continuación, siguiendo con el estudio comparativo del comportamiento del polímero sobre distintos sustratos de acero se realizan depósitos poliméricos sobre electrodos de acero inoxidable 304 variando las condiciones experimentales. Dado que se ha visto una mejora en el electrodo de acero al carbono al utilizar un medio de $K_2C_2O_4$ se va a llevar a cabo la polimerización sobre acero inoxidable en este medio empleando el mismo esquema de trabajo mostrado en la Imagen 7. Por tanto, la disolución empleada es $K_2C_2O_4$ 0.1 M a pH 7.20 y el rango de potenciales utilizado es de -1.0 a 1.0 V vs. $Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_{4(sat)}$ a una velocidad de barrido de 20

$\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Otro aspecto que se ha variado, el cual proporciona una mejora, es la agitación de la disolución. A continuación, en la Figura 14, se muestran los voltamperogramas obtenidos realizando la electropolimerización en estas condiciones:

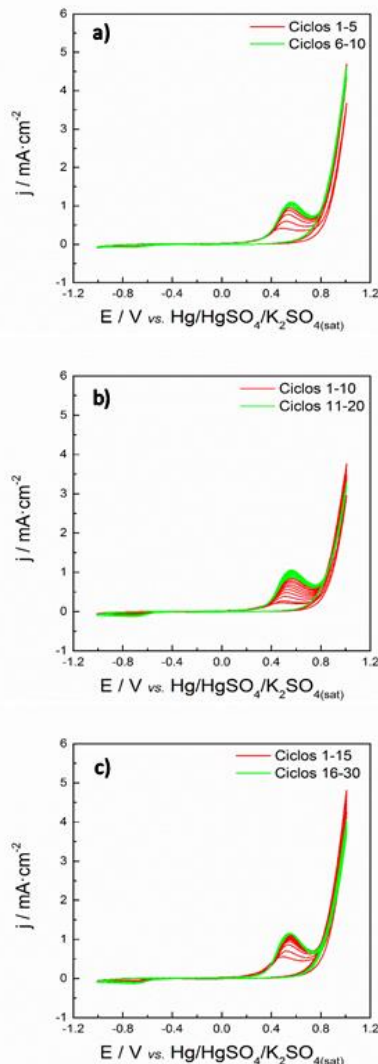


Figura 14: Voltamperogramas de generación de PNR sobre electrodo de acero inoxidable 304 después de 10 ciclos voltamperométricos (a) 20 ciclos (b) 30 ciclos (c) a una velocidad de barrido de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en medio $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.1 M a pH 7.20 ($T = 298 \text{ K}$).

Por lo que respecta a los voltamperogramas de generación del Poli-(Rojo Neutro) sobre la superficie de acero inoxidable 304 no se observan diferencias significativas en los picos en función del número de ciclos empleado en cada caso como se observa en la Figura 14. Los picos que muestran los voltamperogramas son los mismos que al trabajar en disolución de K_2SO_4 a pH ácido. Se puede ver a potenciales anódicos el pico de formación del óxido de cromo presente en la superficie de acero inoxidable y como aumenta a medida que incrementamos el número de ciclos hasta llegar a una corriente límite en cada uno de los casos. La diferencia fundamental se encuentra en la evolución de hidrógeno la cual no se observa debido a que la ventana de potencial de trabajo ha sido disminuida además de que la concentración de protones en el medio es mucho más baja.

Siguiendo con el estudio se realiza la caracterización de los depósitos poliméricos en función del número de ciclos y comparándolos con un electrodo en el cual se ha generado la capa pasiva en ausencia de monómero en disolución (B20c). Estas experiencias se llevan a cabo en disolución de $K_2C_2O_4$ 0.1 M sin la adición de monómero de forma que se pueden estudiar las diferencias en densidad de corriente de los diferentes electrodos tratados en la Figura 15:

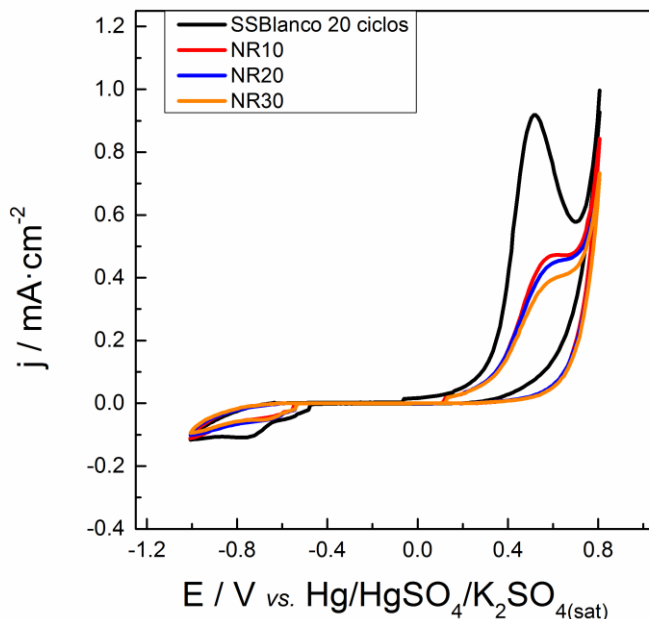


Figura 15: Comparación de los voltamperogramas de caracterización de los electrodos de acero inoxidable 304 en los cuales ha sido depositado PNR variando el número de ciclos voltamperométricos de 10, 20 y 30. Además, se presenta un electrodo de acero al cual se le han realizado 20 ciclos voltamperométricos en medio oxalato para así obtener la capa pasiva de óxido de cromo.

Por lo que respecta al aspecto de los voltamperogramas de caracterización que vemos en la Figura 15 son notables las diferencias en el pico que aparece a potenciales anódicos ya que este disminuye con el aumento del número de ciclos de polimerización. Este pico corresponde a la formación del óxido de cromo presente en la superficie del acero inoxidable y la disminución es debida al aumento de la cantidad de polímero sobre la superficie la cual es proporcional al número de ciclos voltamperométricos. Por tanto, un aumento en el número de ciclos durante la generación del polímero conlleva una disminución en el valor de corriente de este pico. A

continuación, en la Figura 16 podemos ver la diferencia en las cargas del pico de oxidación de los diferentes electrodos en los que se han empleado condiciones distintas:

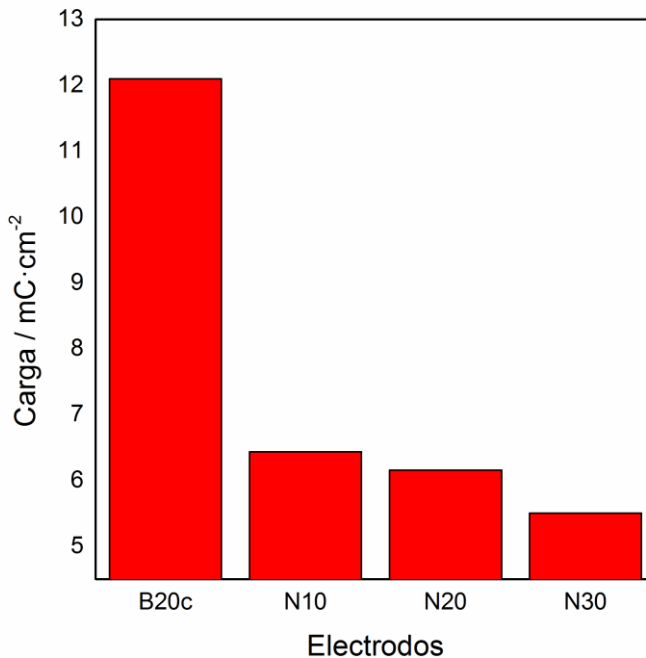


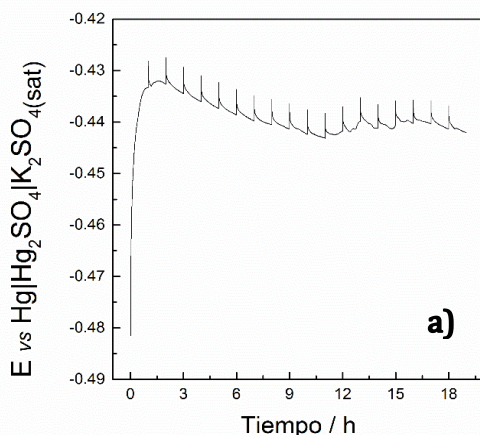
Figura 16: Comparación de cargas de los picos de formación del óxido de cromo de los electrodos de acero inoxidable 304 en los cuales ha sido depositado Rojo Neutro durante 10, 20 y 30 ciclos, además del Blanco que ha sido ciclado durante 20 ciclos en medio $K_2C_2O_4$ 0.1 M.

En la Figura 16 se observan claramente las diferencias de los valores de carga para los distintos electrodos consiguiéndose una mayor cantidad de carga en el electrodo en el que se realiza el ciclado sin monómero en disolución. En cambio, para los electrodos en los cuales ha sido generado el polímero durante 10, 20 y 30 ciclos voltamperométricos este valor de carga disminuye a medida que aumenta el número de ciclos. Estos resultados son

consecuentes ya que el polímero se deposita sobre la capa pasiva de forma que esta queda menos expuesta a la oxidación al aplicar el potencial correspondiente por lo que su valor de carga de oxidación disminuye a medida que hay más polímero sobre la superficie.

En la Figura 17 se muestran medidas de potencial a circuito abierto (OCP) para los electrodos de acero inoxidable a los que se le han realizado diferentes tratamientos para comprobar la variación de este valor. En primer lugar se muestra un electrodo que ha sido sometido a 20 ciclos voltamperométricos en medio $K_2C_2O_4$ 0.1 M. En la Figura 17a se observa un aumento en el potencial desde -0.48 V hasta un valor de aproximadamente -0.44 V que se mantiene constante en el tiempo.

Por lo que respecta a la Figura 17b se muestra el resultado del ensayo a potencial de circuito abierto (OCP) de un electrodo de acero inoxidable 304 en el cual se ha depositado Poli-(Rojo Neutro) durante 20 ciclos voltamperométricos. En este caso, se observa una disminución en el potencial desde -0.22 V hasta llegar a un valor de -0.36 V que se mantiene durante el tiempo que se realiza la experiencia.



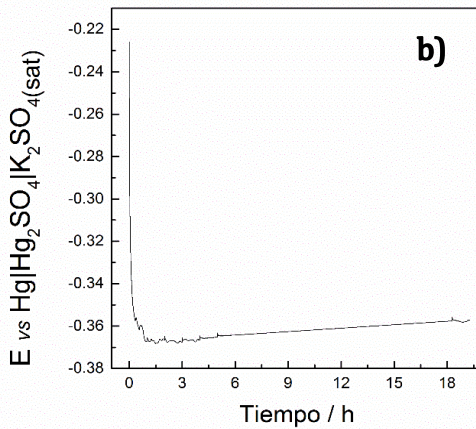


Figura 17: Dependencia del potencial a circuito abierto (OCP) con el tiempo de inmersión de un electrodo de acero inoxidable 304 Blanco (a) y de un electrodo de acero inoxidable 304 en el cual se ha depositado Rojo Neutro durante 20 ciclos voltamperométricos en medio $K_2C_2O_4$ 0.1 M (b). Las medidas se realizan durante 19 horas y el pH de la disolución es de 7.20.

De estos resultados se puede extraer información por lo que respecta a los valores de potencial obtenidos en cada uno de los casos. Es notable la diferencia entre los dos electrodos con los que se ha trabajado viéndose un menor potencial OCP para el electrodo donde ha sido depositado PNR durante 20 ciclos. Esto supone una mejora en el comportamiento pasivo del electrodo respecto a aquel en el cual no se ha depositado polímero sobre la superficie como se ha comentado anteriormente. A partir de esta observación puede continuarse el estudio del polímero como recubrimiento anticorrosivo apoyándonos en el hecho de que un menor potencial de circuito abierto conlleva una mejora en el comportamiento protector del polímero sobre el electrodo donde se ha depositado, como se ha comentado anteriormente.

Como ha sido expuesto en la introducción, otra de las técnicas empleadas en la Tesis es la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Asimismo, se realizan medidas de EIS en disolución de NaCl 0.86 M para diferentes electrodos de SS304 con y en ausencia de depósito polimérico de PNR de forma que se pueda comparar el comportamiento de los mismos. La comparación de los espectros de impedancia representados mediante un diagrama de Nyquist que se obtiene después de la toma de muestras se observa en la Figura 18:

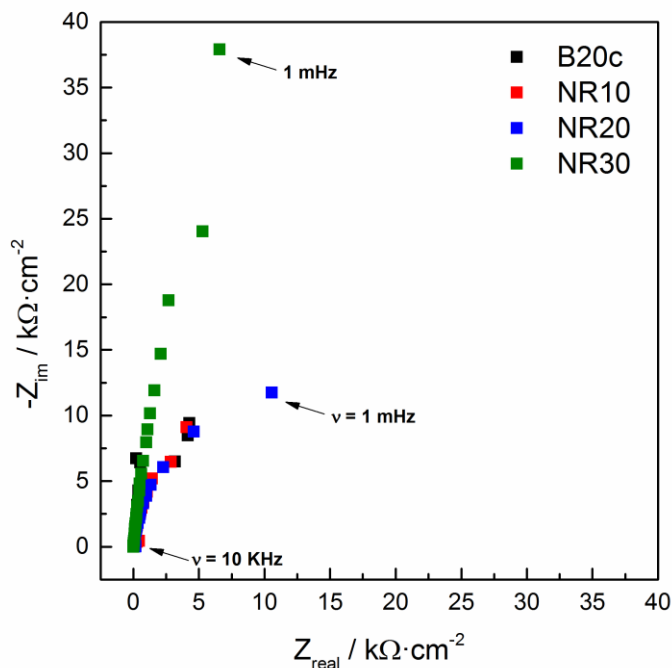


Figura 18: Espectro de impedancias de Nyquist para electrodo de SS304 Blanco y SS304 donde se ha depositado PNR durante 10,20 y 30 ciclos voltamperométricos.

En los diagramas de Nyquist se observan diferencias con respecto al número de ciclos en que han sido tratados los diferentes electrodos. Referente al electrodo de acero inoxidable sin depósito, así como a los electrodos en los cuales se ha depositado Rojo Neutro durante 10 y 20 ciclos voltamperométricos su comportamiento es similar. Sin embargo, en el caso del electrodo que ha sido sometido a 30 ciclos el aspecto del diagrama es distinto.

Este comportamiento indica que cuando se está generando electroquímicamente el film polimérico sobre la superficie se está aplicando un potencial positivo que genera una capa pasiva sobre la superficie del mismo además de la generación de una capa polimérica. De este modo, lo que está ocurriendo en el electrodo es una reacción competitiva de generación de capa polimérica y capa pasiva. Esto explicaría que cuando se procede a la polimerización de los electrodos en función del número de ciclos se observan variaciones en la intensidad del color sobre la superficie de los sustratos (Figuras 8 y 9).

Por tanto, de estos resultados se puede concluir que la respuesta de impedancia electroquímica –en estas condiciones de trabajo- es dependiente de la evolución de la capa pasiva que se produce simultáneamente con la película polimérica. Además, cabe destacar que las medidas muestran una baja reproducibilidad lo que dificulta en gran medida la cuantificación de magnitudes cinéticas ya que es necesario conocer previamente los procesos químico-físicos superpuestos a los causados por la perturbación sinusoidal de potencial.

Estos resultados vienen a confirmar la necesidad de profundizar en la investigación, particularmente, de la cinética de los procesos y la evolución de los materiales con el tiempo que se dan en este sistema multicapa. Por otra

parte, a pesar de las dificultades para caracterizar mediante EIS y voltamperometría este tipo de sistemas multicapa, debido al interés tecnológico que pueda tener, hay que resaltar la posibilidad de aplicar capas de PNR decorativas y protectoras sobre los aceros inoxidable. Incluso, puede utilizarse como imprimación para la polimerización posterior de otros polímeros como es el PAA, incluso para aceros al carbono.

Igualmente, se ha visto la gran influencia de la capa pasiva generada al trabajar en estas condiciones como se ha observado anteriormente mediante los histogramas de color, que no muestran una evolución lineal de la intensidad en el canal rojo, ya que se superpone el color de la capa polimérica al efecto que causa la propia capa pasiva. Además de la complejidad añadida que supone el hecho de que las capas poliméricas y pasivas varíen simultáneamente con el tiempo y de forma independiente, la técnica EIS es útil para caracterizar el sistema en unas condiciones determinadas.

Es por ello que se ha realizado un estudio mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica de dos sustratos de acero inoxidable en los cuales se ha depositado Rojo Neutro antes y después del tratamiento en cámara de niebla salina. Para observar mejor los cambios correspondientes a la capa pasiva que se genera se realiza una representación de Nyquist en el plano complejo donde se muestra la capacitancia de la parte imaginaria respecto de la real (Figura 19). En esta se puede observar que no existen diferencias significativas en los *loops* asociados a la doble capa entre los dos espectros de impedancia antes y después del tratamiento en la cámara de niebla salina. Sin embargo, en cuanto a los elementos difusivos que aparecen a bajas frecuencias, vemos que el tratamiento hace que dicho elemento decrezca respecto al electrodo que no ha pasado por la cámara de niebla.

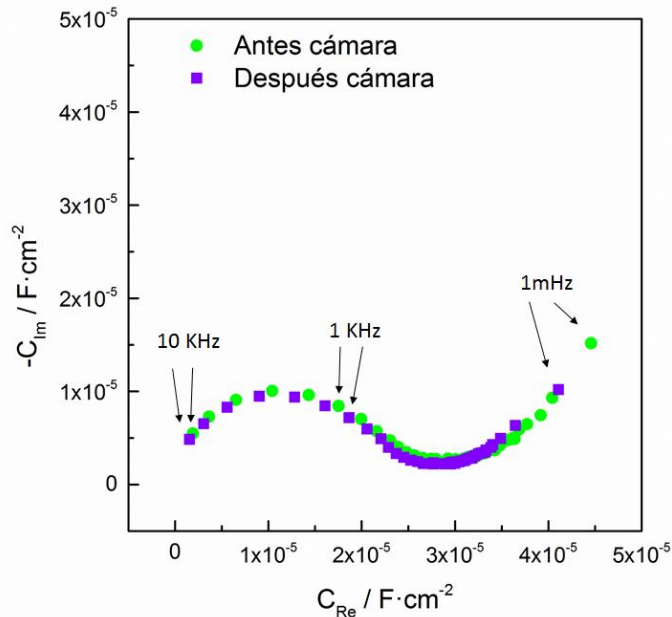
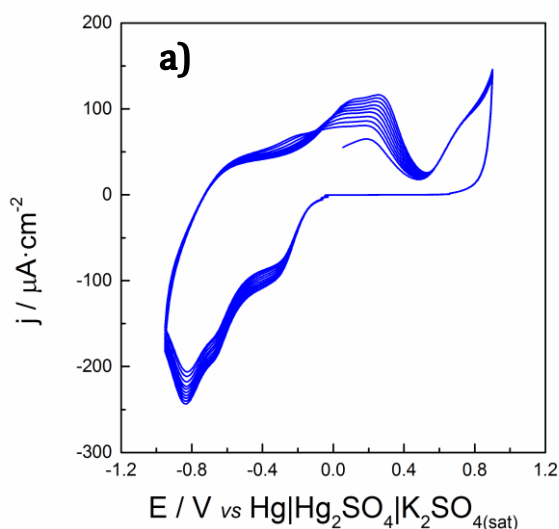


Figura 19: EIS en forma de capacitancia en el plano complejo de Poli-(Rojo Neutro) generado sobre electrodo de acero inoxidable 304 en medio $K_2C_2O_4$ antes y después del tratamiento en cámara de niebla salina en medio NaCl 0.86 M durante 72 horas a temperatura de 308 K.

Uno de los objetivos que persigue esta tesis es el estudio de materiales *composite* que mejoren las prestaciones anticorrosivas del Poli-(Rojo Neutro) sobre sustratos de acero al carbono y SS304. Como hemos comentado en la introducción, esta línea de investigación se propone debido a los estudios realizados por *Kulesza et al.* [36,77–79] que han mostrado la mejora de las propiedades como recubrimiento de algunos polímeros conductores al combinarlos con otros compuestos inorgánicos. En primer lugar, el compuesto propuesto para el estudio de recubrimientos anticorrosivos es el Azul de Prusia combinado con el PNR. El hecho de emplear este compuesto surge de los trabajos previos donde se ha mostrado la mejora contra la

corrosión al combinarlo con otros polímeros conductores. Al trabajar con este determinado compuesto se han observado diferentes problemas por lo que se descarta su utilización combinando sus propiedades con el Poli-(Rojo Neutro). Por este motivo se propone la utilización del Poli-(Azure A) siguiendo el mismo fundamento propuesto por *Kulesza* de la combinación de las propiedades de compuestos diferentes.

El procedimiento por el cual se lleva a cabo la polimerización del PAA sobre electrodos de acero se basa en estudios realizados anteriormente en el departamento de Electroquímica de la Universidad de Valencia [80]. Para ello se utiliza una disolución de KNO_3 0.1 M a la cual se añade Azure A 10^{-3} M. El rango de potenciales al cual se trabaja para la obtención de la película es de $-0.95 - 0.90$ V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{sat})}$ y se realizan 30 ciclos voltamperométricos a una velocidad de barrido de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. En la Figura 20 se muestran los voltamperogramas obtenidos en la polimerización del PAA sobre SS304 y acero al carbono en estas condiciones:



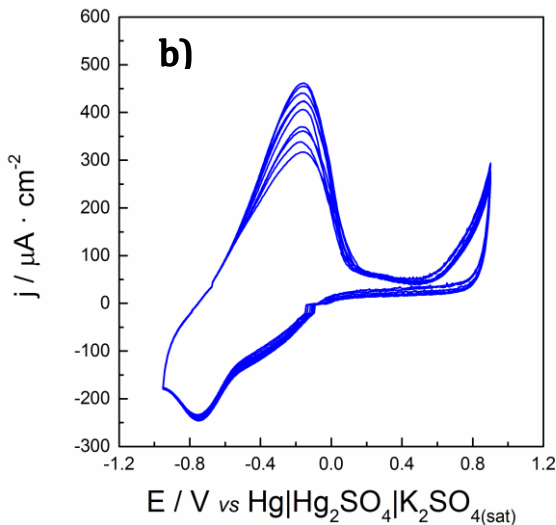


Figura 20: Voltamperograma de generación de PAA (sucesivos ciclos desde el 21 al 30) sobre superficie de acero inoxidable 304 (a) y acero al carbono (b) a $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ donde se ha depositado PNR durante 30 ciclos en medio KNO_3 0.1 M ($T = 298 \text{ K}$).

Observando el voltamperograma de polimerización de PAA sobre acero inoxidable 304 (Figura 20a) puede notarse la aparición de picos característicos de formación del film polimérico. Asimismo, en el rango de potenciales anódicos se detecta la aparición de un pico a 0.7 V que se asocia a la generación del radical catión, precursor de la formación del polímero, el cual está solapado con la evolución de oxígeno que se produce en este rango de potencial. Además, a potenciales catódicos se observan picos centrados a -0.8 V y a -0.3 V que se corresponden con las transferencias electrónicas que se producen en el polímero. Cabe remarcar que la intensidad de corriente de estos picos aumenta a medida que se incrementa el número de ciclos lo que nos permite observar el grado de crecimiento de la película polimérica. Otro de los picos que se percibe en el voltamperograma es la oxidación del film

polimérico a 0.1 V, cuyo pico asociado aparece con el aumento en el número de barridos.

En el caso del voltamperograma obtenido para la polimerización de PAA sobre acero al carbono (Figura 20b) se observan los picos característicos de formación del polímero como en el electrodo de SS304. En este caso observamos una mayor corriente en el pico de oxidación, es decir, se observan diferencias en el pico anódico mientras que en el pico catódico el comportamiento es similar.

En resumidas cuentas, de los resultados obtenidos de la generación de la película polimérica de PAA se puede extraer información. La primera de ellas es que, a diferencia de los voltamperogramas de PNR, se muestran picos característicos de generación del polímero lo cual permite ver el aumento de la intensidad de corriente que es proporcional al crecimiento de la película polimérica. Otro aspecto importante concierne a la intensidad de corriente del pico anódico que se observa en la comparación de ambos electrodos ya que esta es mucho mayor en el caso del electrodo de acero al carbono. Esto es debido a la composición diferente de los electrodos ya que la capa pasiva de óxido de cromo que se forma sobre la superficie del electrodo SS304 confiere un carácter pasivo al sustrato que se traduce en una menor intensidad de corriente. Además, referente al potencial al cual aparecen los picos de oxidación de la capa polimérica que está formándose sobre la superficie de los respectivos electrodos se observan algunas diferencias. Este potencial se desplaza hacia valores anódicos en el caso del electrodo SS304, hecho que puede ser explicado debido a la formación de la capa pasiva la cual provoca un coste de energía adicional en la oxidación de la película polimérica.

Otro de los métodos empleados para la caracterización de los depósitos poliméricos obtenidos es la espectroscopia Vis-NIR dado que se trata de una técnica bastante selectiva con la que se pueden determinar la eficacia en el depósito de las distintas especies sobre el electrodo. En este caso, se ha utilizado la espectroscopia de reflectancia para caracterizar los depósitos obtenidos sobre electrodos SS304, técnica mediante la cual se mide la luz reflejada por la superficie de un electrodo que no es transparente.

Para la realización de esta experiencia se han medido los espectros de reflectancia en diferentes electrodos de SS304 los cuales han sido sometidos a un tratamiento previo distinto. Por una parte se presentan tres electrodos en los cuales ha sido depositado PNR sobre SS304 durante 10, 20 y 30 ciclos voltamperométricos así como el SS304 sin depósito para realizar la comparación. Además se estudian también los espectros de un electrodo en el cual ha sido depositado PAA y otro en el cual se ha depositado PAA sobre un sustrato en el que previamente había sido depositado Rojo Neutro. En la Figura 21 se pueden observar las diferencias en los espectros obtenidos para los electrodos muestreados:

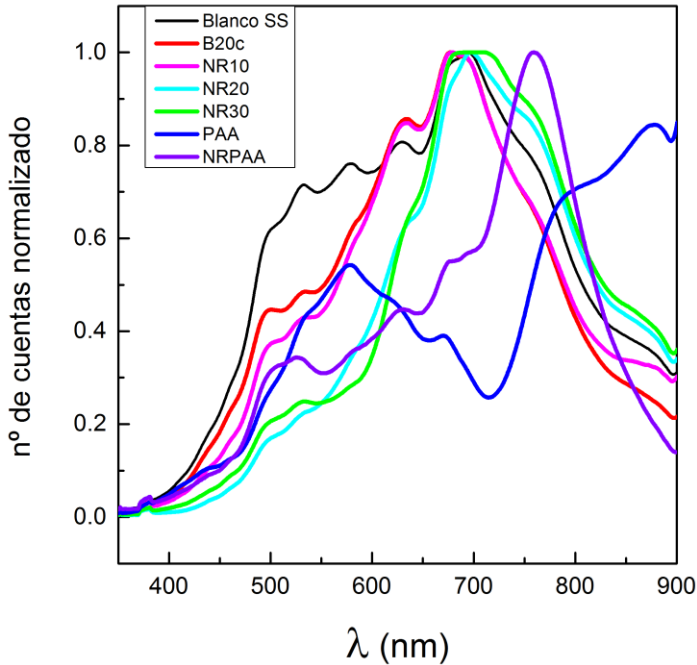


Figura 21: Espectros de reflectancia de distintos electrodos SS304 en los que se han realizado diferentes tratamientos.

En los espectros de reflectancia cabe destacar que la apariencia del espectro para los electrodos donde ha sido depositado Rojo Neutro es similar independientemente de los ciclos voltamperométricos empleados en la generación de la película polimérica donde observamos un pico a 700 nm. Por lo que respecta a la muestra en la cual se ha depositado PAA sobre la superficie de acero se observa un pico distinto centrado a 500 nm. Por último, en referencia al resultado obtenido para el composite de PNR/PAA, este presenta un pico característico a aproximadamente 780 nm, el cual es diferente a los demás depósitos realizados.

De estas experiencias –de validez semicuantitativa- puede observarse que los espectros están en consonancia con los distintos colores que se observan de forma visual. Este hecho pone en valor el uso de procedimientos ópticos que sirvan para caracterizar este tipo de depósitos poliméricos. Por esta razón, se están realizando investigaciones en vistas de profundizar en el estudio espectroelectroquímico del Poli-(Azure A) pero estos resultados no son de interés directo en su aplicación sobre la imprimación de Poli-(Rojo Neutro).

De los resultados expuestos anteriormente, se induce que la generación de polifenazinas y polifenotiazinas sobre aceros genera una barrera protectora pero también le confiere al metal un aspecto estético de interés en recubrimientos decorativos sobre metales.

Además del estudio espectroscópico mediante reflectancia se ha seguido la evolución del color del polímero PNR depositado sobre una superficie de ITO con una cámara de vídeo. Se trata de una cámara de 2 MP con 6 LEDs y una lente IP67 de 7 mm. Las imágenes que recoge son de 640 x 480 píxeles en color de 8 bits por canal y se registran a una velocidad de 30 fps. Este ensayo ha sido realizado debido al comportamiento electrocrómico que presenta el monómero de indicador redox, el cual se quiere corroborar que se muestra también en el polímero generado. Para ello, después de generar un electrodeposito de PNR sobre una superficie de ITO durante 30 ciclos voltamperométricos en medio KNO_3 0.1 M, se han adquirido imágenes durante 10 ciclos entre los potenciales donde muestra actividad el polímero. Siguiendo las respectivas imágenes se observa que los electrodos de ITO modificados por el film de PNR siguen el mismo comportamiento que debiera esperarse para la especie monomérica, es decir, que en su estado oxidado muestra un color rojo más intenso. A la vista de este comportamiento se

decide realizar un análisis digital RGB de las imágenes, método que ha sido probado de gran utilidad en el campo de la electroquímica [103]. Para realizar el estudio de las imágenes se emplean los histogramas de color empleando nuevamente el programa GIMP 2.8. Los resultados obtenidos se exponen a continuación diferenciando, dentro del primer ciclo que se ha tomado y el último, el barrido anódico y catódico.

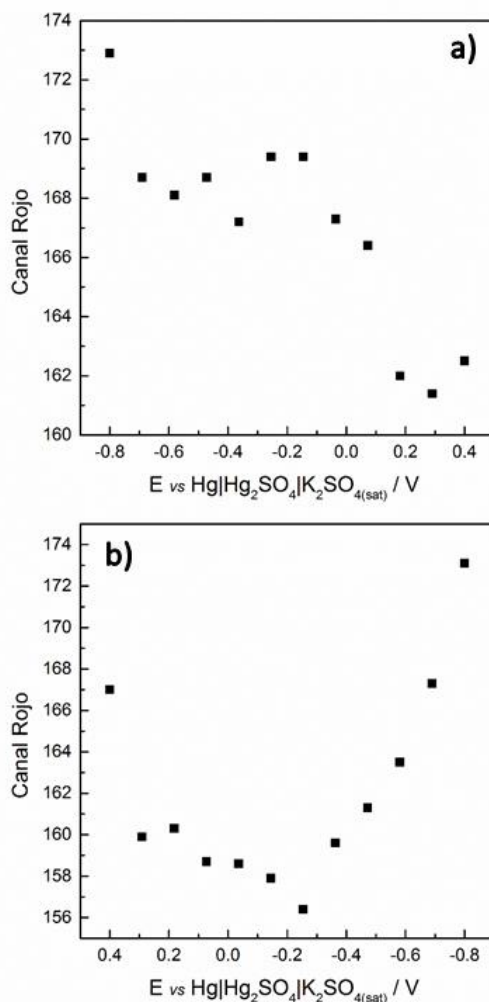


Figura 22: Representación de color del Canal Rojo del Ciclo 1 en función del potencial para un electrodo de ITO en el cual se ha depositado PNR. a) Barrido anódico. b) Barrido catódico.

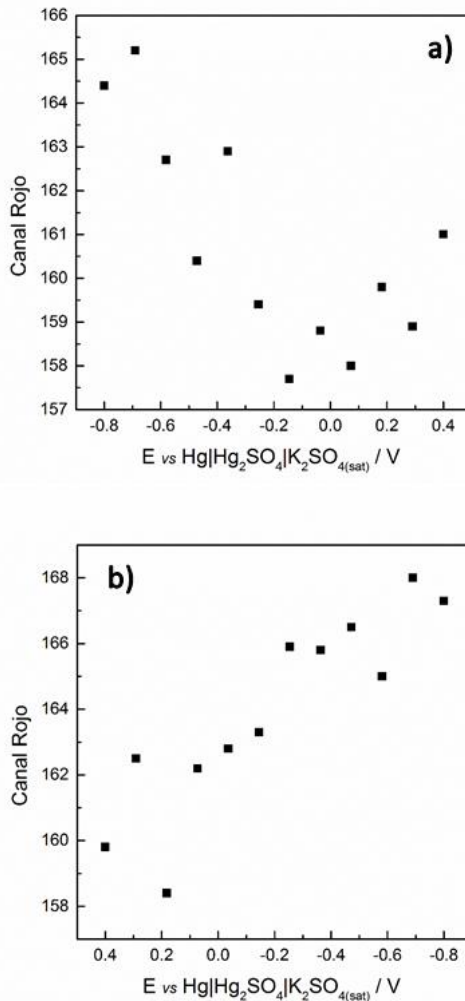


Figura 23: Representación de color del Canal Rojo del Ciclo 1 en función del potencial para un electrodo de ITO en el cual se ha depositado PNR. a) Barrido anódico. b) Barrido catódico.

En la Figura 22a la intensidad del color rojo es máxima en la zona de potenciales anódicos (valor mínimo de la intensidad). Análogamente, a medida que se realiza el barrido anódico el estado reducido presenta una menor coloración roja (Figura 22b). También observamos cambios de coloración similares para el ciclado 9 (Figura 23a y b), pero con una mayor

dispersión de las medidas, habida cuenta de que la respuesta registrada no se centra siempre en la misma superficie. A partir de estos registros de la imagen se puede concluir que la adquisición y tratamiento de imágenes puede ser un buen método para el control de calidad de dispositivos basados en el electrodepósito de PNR ya que el método nos permite controlar las intensidades de color relacionándolas con la actividad electroquímica de la película polimérica [103].

3.2 Espectroelectrogravimetría del PNR

Estudios realizados con anterioridad en el departamento [74,109] han mostrado algunas claves de la electroquímica del Poli-(Rojo Neutro) como son la importancia de la concentración de protones en la electroactividad del polímero. En esta dirección se ha intentado cuantificar esta intervención combinando los resultados electroquímicos con los espectroscópicos que han sido tomados simultáneamente mediante un espectrofotómetro UV-Vis *StellarNet*. Asimismo, a continuación se presentan los diferentes datos obtenidos en las experiencias junto con las conclusiones que se han extraído de los mismos.

En primer lugar se presenta el voltamperograma de generación de la película polimérica sobre un electrodo de oro. Cabe indicar que esta serie de experiencias han sido llevadas a cabo con el empleo de un potenciostato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT302. La polimerización se realiza empleando como electrolito de fondo KNO_3 0.1 M a pH 2.1 durante 10 ciclos voltamperométricos entre potenciales de $-0.55 - 1$ V vs $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat})}$ a una velocidad de barrido de $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. El electrodo auxiliar empleado es una malla de platino y el mencionado electrodo de referencia ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat})}$) se emplea en las siguientes experiencias. En estas condiciones de trabajo el voltamperograma muestra tres picos voltaméricos característicos que podemos ver en la Figura 24:

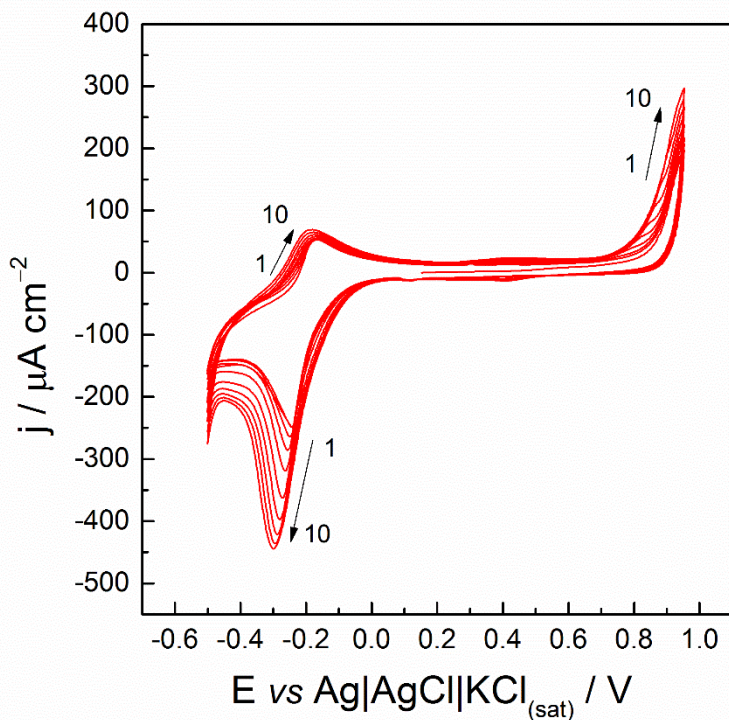


Figura 24: Voltamperograma de generación de PNR sobre electrodo de oro en medio KNO_3 0.1 M a pH 2.10 con una velocidad de barrido de $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ($T = 298 \text{ K}$)

En primer lugar, el pico anódico se asocia a la formación del radical catión del monómero NR el cual es el paso necesario para que se produzca la formación del polímero. Además, se observa durante el barrido catódico un pico a -0.23 V , cuya densidad de corriente aumenta a medida que aumentamos el número de ciclos. Este pico se asocia a la reducción del polímero generado y se desplaza a valores negativos a medida que aumenta el barrido. Este desplazamiento se corresponde con el aumento en la cantidad de polímero depositado conforme aumenta el número de ciclos. Esta mayor cantidad de polímero contribuye a una dificultad mayor para la reducción de la película por lo que se requieren potenciales más negativos para llevar a

cabo la reducción del film. Por lo que respecta al pico anódico que se observa a -0.17 V se trata de la corriente del proceso de oxidación de la película polimérica la cual también aumenta con el barrido pero en este caso hasta llegar casi a un valor constante de densidad de corriente de $70 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

En trabajos anteriores [74,109] se ha estudiado que a pesar de aumentar el número de ciclos, la densidad de corriente obtenida no aumenta proporcionalmente sino que se llega a un límite de especie electroactiva depositada. Sin embargo, si continuamos con el ciclado la cantidad de polímero depositada sí que aumenta, este hecho ha sido demostrado mediante medidas de absorbancia ya que este valor aumenta con el número de ciclos a pesar de que la densidad de corriente se mantiene constante. Estos resultados nos permiten hablar del polímero como un sistema bicapa ya que hay dos zonas diferenciadas a partir de cierta cantidad de depósito generado. La capa interior presenta actividad electroquímica mientras que la exterior se comporta como una membrana intercambiadora de aniones y cationes [43].

Asimismo, en el estudio que se ha llevado a cabo se genera el polímero de forma que la cantidad depositada sea electroactiva para así poder estudiar su actividad en función del pH. Para ello se ha realizado el estudio empleando medidas de reflectancia UV-Vis y controlando el depósito con una Micro-Balanza de Cristal de Cuarzo. De esta forma se puede recoger mucha información que nos permita esclarecer el comportamiento del polímero en diferentes medios y poder dar una explicación a las diferentes observaciones.

Utilizando las técnicas anteriores acopladas se puede estudiar el polímero en función del pH del medio variando la concentración de protones desde un pH 2-10. En primer lugar, mediante las medidas de EQCM se puede controlar la variación de la frecuencia de resonancia del

electrodo y por tanto, la cantidad de masa depositada sobre la superficie la cual muestra un comportamiento característico dependiendo del pH de la disolución. En la Figura 25 se muestran estas diferencias:

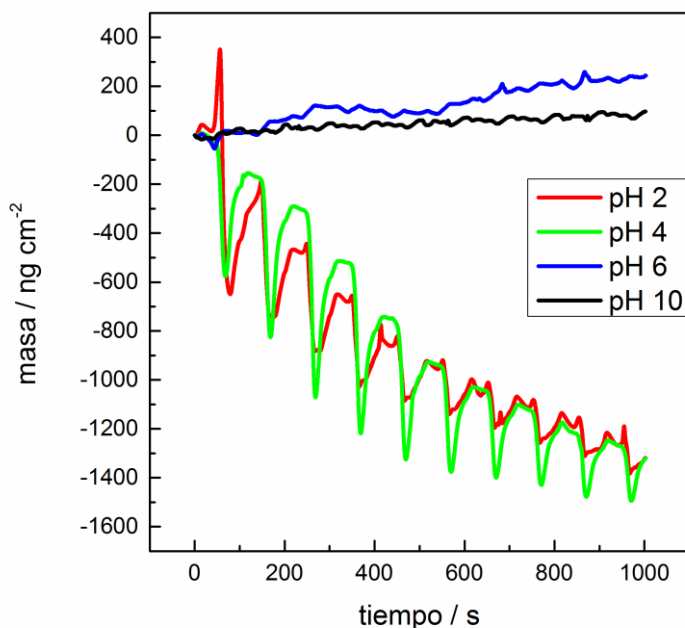


Figura 25: Gráfico comparativo de las variaciones de masa de PNR depositado sobre un electrodo de oro en función del pH. El film se genera voltamperométricamente en medio KNO_3 0.1 M a pH 2.10 y velocidad de barrido de $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ durante 10 ciclos ($T = 298 \text{ K}$).

Existen dos claras tendencias en función del pH. En primer lugar las experiencias que han sido realizadas a un pH inferior al correspondiente al pKa del polímero (experiencias a pH = 2 y pH = 4) muestran una disminución en promedio de la masa sobre el electrodo. Mientras que, en los ensayos realizados a un pH mayor que el pKa (experiencias a pH = 6 y pH = 10) se observa que la masa del film polimérico aumenta ligeramente.

Centrándonos en las experiencias de estabilización a pH 2 y 4 se ha observado una disminución global en torno a $1400 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$. Esta disminución

puede ser debida a diversos factores, ya que debido a la reducción del film polimérico se puede dar la evolución de hidrógeno de los protones del interior de la película y, por tanto, es posible que se produzca un descenso en la masa a medida que se sigue con el ciclado. Además, a pH ácido la cantidad de protones es más elevada por lo que se lleva a cabo la evolución a potenciales menos negativos, por lo que esta pérdida en la cantidad de masa puede estar relacionada con este hecho. Adicionalmente, se ha visto en estudios previos que a estos valores de pH se produce la compensación de carga por parte de los protones del medio los cuales presentan una baja masa molecular por lo que las variaciones de masa son de pequeño orden de magnitud. Todo esto, está en concordancia con la fenomenología observada en el comportamiento de la masa ya que, si bien en valor promedio decrece, presenta un aumento/disminución en torno al 15% de la disminución total de la masa durante los sucesivos ciclos de estabilización. Además cabe destacar que esta aumento/disminución de la masa es más acusado para $\text{pH} = 4$ que para $\text{pH} = 2$.

Por otra parte, a pH próximo a 6, donde se encuentra el pK_a del monómero [110], esta tendencia desaparece y lo que se observa es un aumento en la cantidad de masa sobre la superficie del electrodo. Este hecho puede ser debido a que la compensación de carga debida a los procesos electroquímicos se lleva a cabo por la inserción iones presentes en disolución, en este caso aniones NO_3^- los cuales presentan una mayor masa molecular lo que puede provocar el aumento observado. A $\text{pH} = 10$ el aumento de la masa es menor debido a que el polímero es menos electroactivo por lo que la compensación de la carga por parte de los aniones se produce en menor medida.

Se han comentado previamente las propiedades electrocromáticas del polímero PNR pero para llegar a obtener un mejor entendimiento de las

mismas se realiza un estudio exhaustivo del mismo mediante espectroscopia de reflectancia variando el pH del medio. En la comparación de voltamperogramas en función de la concentración de protones se ha observado como varía la electroactividad del polímero de forma que esta desaparece a pH básico debido a que los protones actúan como reactivos en los procesos redox que se producen [67]. Por esta razón la densidad de corriente asociada a los picos faradaicos de oxidación y reducción de la película no aparece en los voltamperogramas. En la Figura 26 se puede observar la diferencia en la caracterización voltamperométrica de un electrodo de oro depositado con PNR estabilizado a pH 2 y 10 siendo estos representativos para el comportamiento a pH ácido y básico:

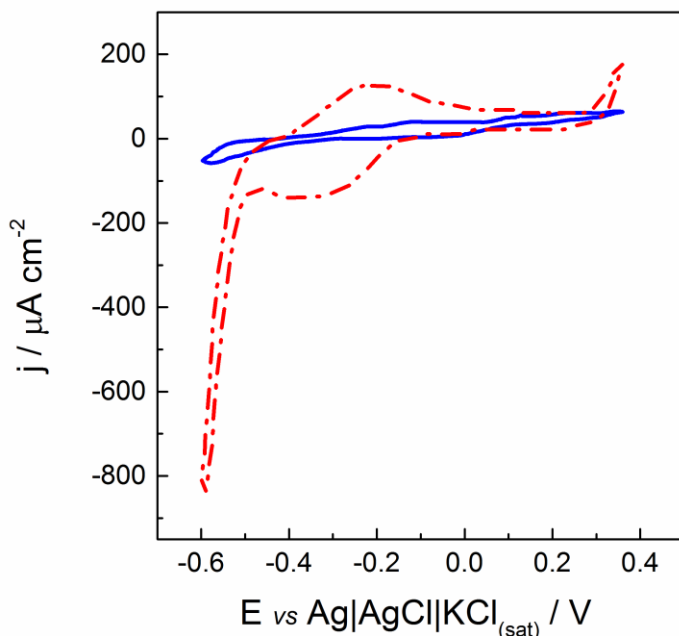


Figura 26: Voltamperogramas de caracterización de PNR sobre electrodo de oro en medio KNO_3 0.1 M a pH 2 y 10 ($T = 298$ K).

Como hemos comentado y ha sido reportado previamente, el polímero no presenta actividad en medio básico por lo que no presenta corriente asociada a los procesos redox característicos de la película polimérica. Por tanto, cabe esperar que la actividad electroquímica del polímero esté asociada a la presencia de protones en la región interfacial.

Según los datos de espectroscopia UV-Vis reportados en la bibliografía, el polímero presenta dos máximos de absorbancia a 418 y 578 nm que corresponden al anillo fenazínico. Además en torno a 745 y 925 nm aparecen máximos de absorción correspondientes al enlace intermonomérico formado en la generación polimérica y que difiere de las medidas espectroscópicas correspondientes al monómero Rojo Neutro. A continuación, se muestra la superficie tridimensional de la derivada de la absorbancia de PNR depositado sobre un electrodo de oro junto con la densidad de corriente y las longitudes de onda en función del potencial a un pH de 2.0:

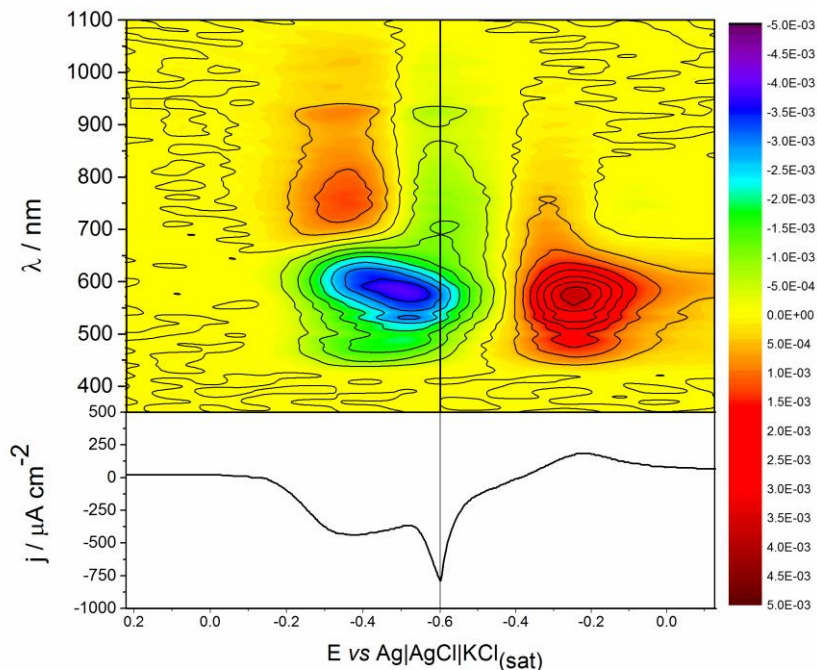


Figura 27: Superficie tridimensional de dA/dt y densidad de corriente en función del potencial para el primer ciclo de caracterización de PNR sobre electrodo de oro en medio KNO_3 0.1 M a pH 2.0 ($T = 298$ K).

En la Figura 27 se observa cómo se asocian los picos voltamperométricos con las diferencias en la derivada de la absorbancia a 580 nm en el barrido anódico y la correlación entre los picos catódicos del voltamperograma y la derivada de la absorbancia a 580 y 735 nm.

La transición a 580 nm corresponde a la reducción y oxidación del anillo fenazínico del polímero el cual está presente también en la especie monomérica y se trata de la especie electroactiva en este tipo de moléculas como se ha visto en otros estudios [111]. Se recogen valores negativos de la derivada de la absorbancia cuando se produce la desaparición de color del

polímero que se vuelve transparente y esta se asocia a la reducción del mismo. Siguiendo con el barrido anódico, se produce la oxidación del polímero que permite recuperar el tono rojizo dando resultados positivos en la derivada de la absorbancia a esta longitud de onda. Estos picos, como hemos comentado anteriormente, están relacionados ya que se trata de la especie electroactiva que interviene en los procesos electroquímicos.

Por otra parte, se detecta también un máximo en la derivada de la absorbancia a 735 nm. En publicaciones anteriores se ha asociado este máximo a la actividad redox del enlace intermonomérico formado en la generación del polímero [111]. Este máximo aparece justo antes de llevarse a cabo la reducción de la capa polimérica por lo que podría asociarse a la generación de un intermedio antes de producirse la reducción o bien, a una reorganización previa de la película. El cambio en la estructura puede explicar la aparición de un máximo ya que la reestructuración del film puede influir en la espectroscopia del mismo. El máximo de 735 nm empieza a disminuir al llevarse a cabo la reducción del anillo fenazínico y desaparece por completo cuando se da la evolución de hidrógeno. Sin embargo, posteriormente vuelve a haber un incremento de la $dA_{\lambda=735}/dt$ durante el proceso de oxidación. En este caso la aparición del intermedio es menos significativa por lo que a efectos prácticos puede ser despreciable considerando la cantidad de intermedio observada en el proceso de reducción.

Se ha realizado el estudio espectroscópico para los diez ciclos de la estabilización del Poli-(Rojo Neutro) en medio nitrato tanto a pH = 2 como a pH = 4. La Figura 28 muestra la evolución de la derivada de la absorbancia en el rango de longitudes de onda de trabajo en función del tiempo para ambos medios.

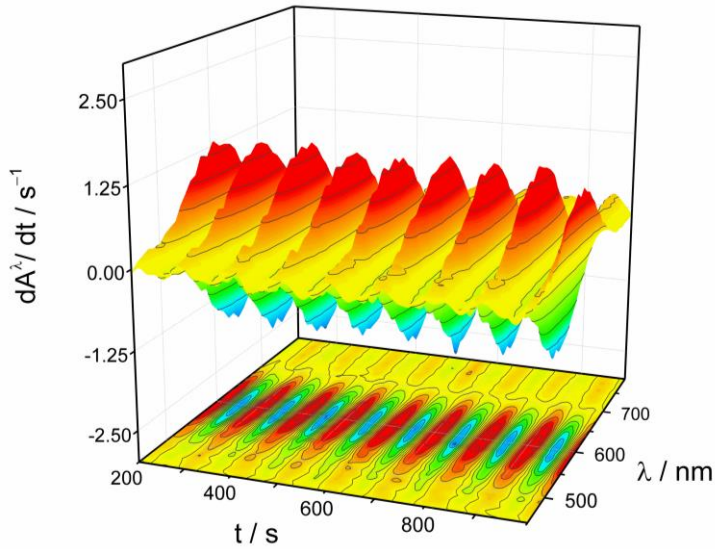


Figura 28: Superficie tridimensional de la dA^λ/dt y longitud de onda en función del tiempo para la estabilización voltamperométrica de PNR depositado sobre superficie de oro en medio KNO_3 .0.1 M a $pH = 2$.

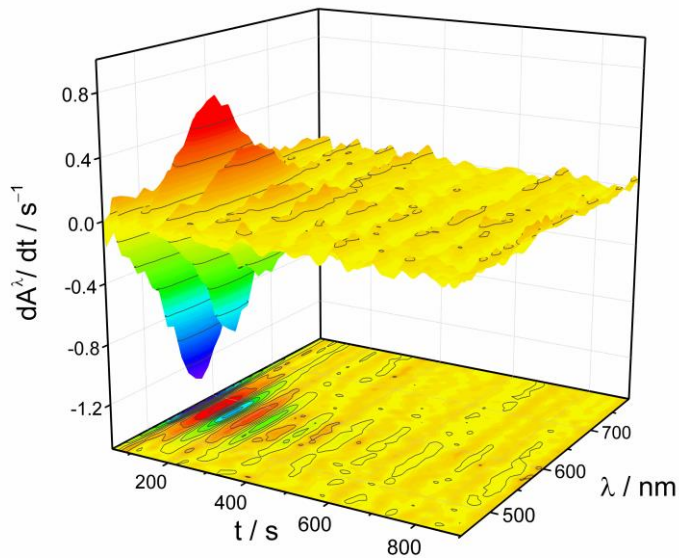


Figura 29: Superficie tridimensional de la dA^λ/dt y longitud de onda en función del tiempo para la estabilización voltamperométrica de PNR depositado sobre superficie de oro en medio KNO_3 .0.1 M a $pH = 4$.

En la Figura 28 correspondiente a la evolución de dA/dt a $\text{pH} = 2$ podemos ver que la velocidad de aparición/desaparición del color sobre la superficie electroódica es constante durante los diez ciclos, ya que la dA/dt alcanza en todos los casos máximos y mínimos similares en altura y anchura de pico. Sin embargo, en el caso del $\text{pH} = 4$ (Figura 29) vemos que el valor de la dA/dt disminuye a medida que avanza la experiencia, siendo prácticamente cero a partir del ciclo 5. A su vez, esto también ocurre con la anchura de los picos de la derivada, los cuales disminuyen de forma paralela a la altura.

Todo esto puede deberse a una dependencia de la actividad electrocrómica del film con la concentración de protones en la región interfacial polímero|disolución [74,109]. De modo que, a $\text{pH} = 2$ la concentración de protones en el seno de la disolución permite que a efectos prácticos, el pH de la región interfacial sea prácticamente constante, por lo que no se observan variaciones en la respuesta electrocrómica del film durante su estabilización. Por otra parte, a $\text{pH} = 4$, la menor concentración de protones en la disolución provoca que se produzcan cambios locales de pH en la región interfacial durante los sucesivos ciclos, lo cual queda patente en el decrecimiento de los picos de la derivada de la absorbancia con la consecuente pérdida de actividad electrocrómica.

En vistas de comparar la actividad electroquímica recogida mediante los voltamperogramas y la electrocrómica recogida de los espectros UV de reflectancia se muestran los resultados en función del pH en la Tabla 4:

Tabla 4: Comparación de densidad de corriente y dA/dt para los picos anódicos y catódicos de un electrodo de PNR depositado sobre oro en función del pH a $\lambda = 580$ nm.

pH	$J_{p_{cat}} / A \cdot cm^{-2}$	$J_{p_{an}} / A \cdot cm^{-2}$	$(dA/dt)_{p_{cat}} / s^{-1}$	$(dA/dt)_{p_{an}} / s^{-1}$
2.18	$-4.36 \cdot 10^{-4}$	$1.83 \cdot 10^{-4}$	$-1.88 \cdot 10^{-3}$	$1.34 \cdot 10^{-3}$
4.00	$-2.30 \cdot 10^{-4}$	$6.25 \cdot 10^{-5}$	$-1.78 \cdot 10^{-3}$	$7.19 \cdot 10^{-4}$
6.00	—	—	—	—
10.28	—	—	—	—

En esta tabla vemos que a pH superiores al pKa del polímero no aparecen picos anódicos y catódicos en los voltamperogramas, a su vez, la Figura 29 muestra un decrecimiento de la actividad electrocrómica del film. Todo ello hace de los ensayos a pH = 2 los más adecuados para realizar un estudio mecanístico de los procesos electroquímicos que acontecen en el interior de la película de Poli-(Rojo Neutro) durante su estabilización en KNO_3 0.1 M.

Teniendo en cuenta los resultados espectroelectroquímicos se pueden poner en consenso diferentes ideas que nos sugieren la existencia de dos etapas en el proceso de reducción. Estos indicios vienen dados por diversos factores: el primero de ellos es la mayor densidad de carga que presenta el pico catódico respecto al anódico a pH = 2. Otro de los hechos que nos indica la existencia de un segundo proceso es la aparición de color observada a 735 nm previa a la reducción electroquímica del polímero, lo cual indica la existencia de una especie intermedia.

Por tanto, el planteamiento es realizar un estudio de la densidad de corriente asociada al cambio de color. Para ello se realiza un investigación de la eficiencia electrocrómica ($F dA/dQ$) del proceso redox de la película de forma que se pueda distinguir la cantidad de carga asociada a los cambios en

la dA/dt . Este estudio será realizado mediante la deconvolución de los picos voltamétricos observados junto con las medidas de la derivada de la absorbancia. En primer lugar, cabe indicar que los cambios de color corresponden al proceso redox del polímero, el cual se asocia a la densidad de carga del proceso faradaico, es decir, a la corriente anódica y catódica. Por una parte, en el caso del pico anódico se ha observado un cambio en la dA/dt a 580 nm el cual se asocia a la oxidación de la película polimérica. A este potencial se observa también un cambio de color mínimo a 735 nm que podemos considerar despreciable respecto al observado en el proceso catódico. Por tanto, como solamente tenemos un proceso podemos combinar la ley de Faraday y Lambert-Beer para obtener el coeficiente de extinción molar aparente del film polimérico, el cual se supone constante durante la experiencia por lo que será el mismo en el proceso de reducción a dicha longitud de onda.

Teniendo en cuenta la ley de Lambert-Beer, la absorbancia es proporcional a la concentración de especies a una longitud de onda:

$$\frac{dA_{580}}{dt} = \varepsilon_{580} l \frac{dc_{PNR}}{dt} \quad (16)$$

Donde A_{580} es la absorbancia para la longitud de onda de 580 nm, c_{PNR} es la concentración de especies de PNR, ε_{580} es el coeficiente de extinción molar aparente a 580 nm, y l es el camino óptico de la luz a través de la muestra.

Análogamente, teniendo en cuenta la ley de Faraday para esta reacción:

$$j = \frac{zF}{A} \frac{dn_{PNR}}{dt} = zFl \frac{dc_{PNR}}{dt} \quad (17)$$

Combinando las ecuaciones anteriores (16 y 17) se puede obtener una relación que nos permita calcular el coeficiente de extinción molar aparente del proceso de oxidación de forma que la ecuación queda:

$$\frac{dA_{580}}{dt} = \frac{\varepsilon_{580}}{zF} j = \frac{\varepsilon_{580}}{zF} \frac{dQ}{dt} \quad (18)$$

El valor calculado para el coeficiente de extinción molar a 580 nm mediante este procedimiento es $5.24 \cdot 10^7 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Una vez obtenido este valor para el proceso de oxidación es posible obtener el coeficiente de extinción molar para el intermedio a 735 nm que aparece en el proceso de reducción. Durante dicho proceso la dA/dt presenta cambios a longitudes de onda de 580 y 735 nm, atendiendo a que ε_{580} debe ser constante durante todo el proceso podemos calcular ε_{735} a partir de la relación de valores de las derivadas de absorbancia a ambas longitudes de onda según la ecuación (19):

$$\frac{\frac{dA_{735}}{dt}}{\frac{dA_{580}}{dt}} = \frac{\varepsilon_{735} \frac{dn_{PNR}}{dt}}{\varepsilon_{580} \frac{dn_{PNR}}{dt}} = \frac{\varepsilon_{735}}{\varepsilon_{580}} \quad (19)$$

Por tanto, el coeficiente de extinción molar a 735 nm es $3,33 \cdot 10^7 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Una vez han sido calculados los coeficientes de absortividad molar para el PNR a las diferentes longitudes de onda (580 y 735 nm) se pueden calcular las densidades de corriente teóricas de los picos anódico y catódico.

$$j_1 (\text{PNR}_{\text{red}} \leftrightarrow \text{PNR}_{\text{ox}}) = z_1 F \frac{dn_{\text{PNR}_{\text{ox}}}}{dt} = F \left(\frac{dA_{580}}{dt} \right) \quad (20)$$

$$j_2 (\text{PNR}_{\text{ox}} \leftrightarrow \text{PNR}_{\text{red}}) = z_2 F \frac{dn_{\text{PNR}_{\text{red}}}}{dt} = F \left(\frac{dA_{580}}{dt} - \frac{dA_{735}}{dt} \right) \quad (21)$$

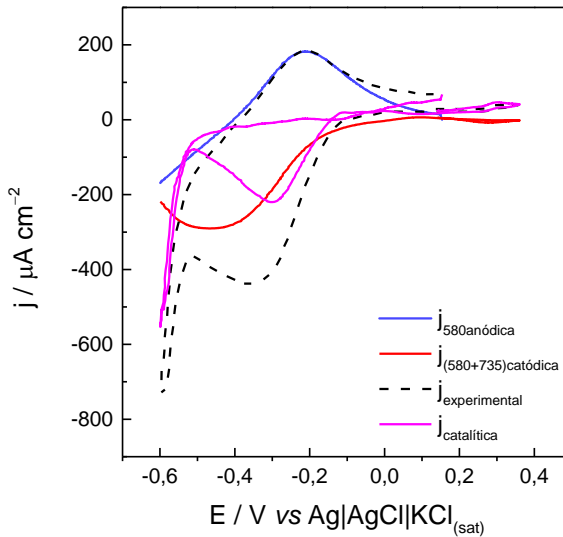


Figura 30: Voltamperogramas simulados de los procesos redox del PNR a partir de los datos experimentales de estabilización de la película polimérica

En primer lugar, se obtiene la densidad de carga asociada al proceso a 580 nm en el pico anódico como hemos comentado anteriormente (línea azul de la Figura 30). A partir de este valor se puede obtener la densidad de carga a esta longitud de onda también para el proceso catódico. Además, se puede calcular la densidad de carga del proceso catódico global a partir de la combinación lineal de los procesos de 580 y la calculada a partir del coeficiente de extinción molar de 735 nm (línea roja en la Figura 30). Asimismo, si restamos la densidad de carga experimental (línea negra en la Figura 30) y la calculada del proceso de oxidación/reducción global podemos obtener la densidad de carga asociada a la evolución de hidrógeno sobre la superficie electródica (línea magenta en la Figura 30). Cabe destacar que esta corriente de evolución de hidrógeno calculada muestra dos zonas diferentes: la primera asociada a la propia evolución de hidrógeno a los potenciales más

catódicos y la segunda asociada a una corriente catalítica a -0.3 V mientras se produce la propia reducción del polímero.

El estudio espectroelectrogravimétrico del comportamiento de polímeros conductores mediante la medida simultánea de datos espectroscópicos, intensidad de corriente, potencial y masa es una poderosa herramienta en la caracterización de este tipo de films. Además, la EQCM-R permite, a su vez, tomar medidas de la impedancia acústica caracterizada por la Resistencia Electromecánica (R_m) en un circuito Butterworth-Van Dyke (Imagen 5). Esta R_m se asocia con la pérdida de energía por fricción en la dirección perpendicular a la superficie electródica, siendo por tanto de gran utilidad en el estudio de la viscoelasticidad de las regiones interfaciales.

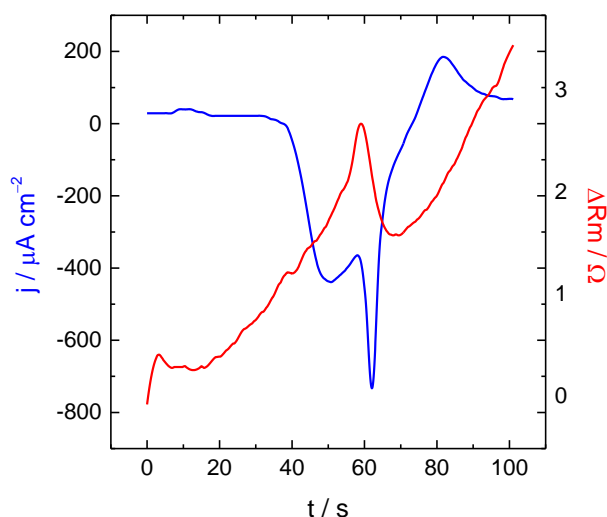


Figura 31: Variaciones de densidad de corriente y ΔR_m en función del tiempo para la estabilización de PNR sobre electrodo de oro en medio KNO_3 0.1 M a pH = 2.

La Figura 31 muestra la variación de la densidad de corriente y el incremento de la R_m en función del tiempo durante la estabilización de PNR en medio KNO_3 0.1 M a pH 2. Se observa que la ΔR_m aumenta durante los

primeros 60 segundos de la experiencia llegándose a un máximo relativo que coincide con el inicio de la evolución de hidrógeno del voltamperograma experimental. A partir de este punto ΔR_m decrece 1Ω durante los siguientes 10 segundos cuando se está llevando a cabo la descarga de hidrógeno. Desde este punto, cuando empieza el proceso anódico nuevamente, la ΔR_m vuelve a aumentar a la misma velocidad que en la primera etapa ($0.2 \Omega \cdot s^{-1}$). Este comportamiento se relaciona con un aumento de la viscoelasticidad de la región interfacial film|disolución durante todo el proceso redox a excepción de la etapa de evolución de hidrógeno.

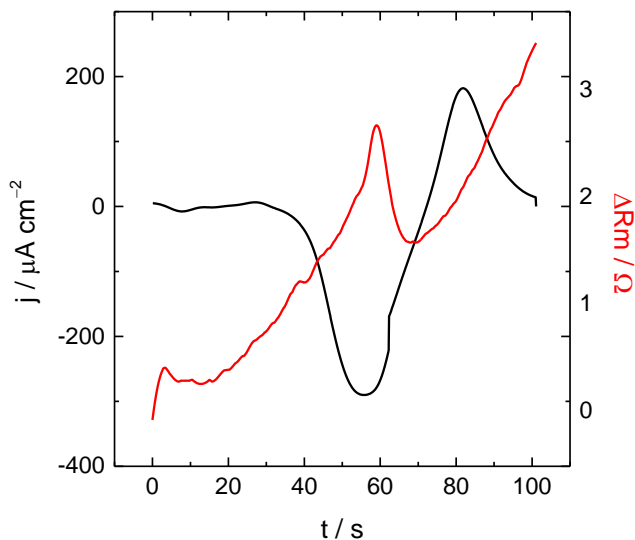


Figura 32: Variaciones de densidad de corriente calculada a partir de la deconvolución espectroscópica y ΔR_m en función del tiempo para la estabilización de PNR sobre electrodo de oro en medio KNO_3 0.1 M a $pH = 2$.

La Figura 32 muestra la evolución de la densidad de corriente calculada a partir de la deconvolución espectroscópica y la ΔR_m en función del tiempo. En este caso podemos ver que el máximo de la ΔR_m coincide con

el máximo de la intensidad de corriente del proceso catódico. Esto es indicativo de que existe una reorganización del polímero durante el proceso de reducción lo cual aumenta la viscoelasticidad del film.

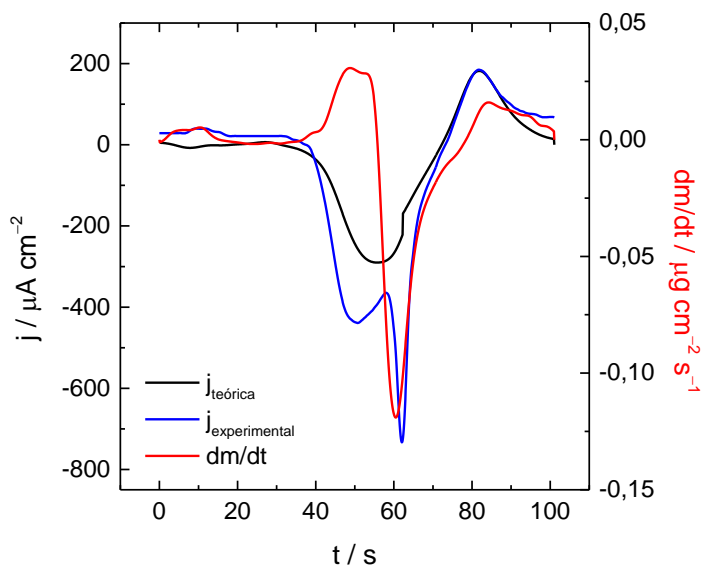


Figura 33: Variaciones de densidad de corriente experimental (línea azul), densidad de corriente calculada a partir de la deconvolución espectroscópica (línea negra) y dm/dt (línea roja) en función del tiempo para la estabilización de PNR sobre electrodo de oro en medio KNO_3 0.1 M a $\text{pH} = 2$.

Además de la propia reestructuración polimérica, el aumento de la viscoelasticidad y el consiguiente aumento de la ΔR_m pueden ser debidos a una inserción de iones en el film. La Figura 33 muestra la derivada de la masa (línea roja en la Figura 33) y las densidades de corriente experimental (línea azul en la Figura 33) y teórica (línea negra en la Figura 33) en función del tiempo. Aquí podemos ver que el valor máximo de dm/dt coincide con el pico catódico del voltamperograma experimental siendo indicativo de que es en este punto cuando se produce la mayor inserción iónica. Sin embargo, el

máximo del voltamperograma teórico corresponde a un valor de $dm/dt = 0$ lo cual indica que el polímero se reduce tanto en la inserción iónica como en la reestructuración de la película. Esto nos indica que no se produce intercambio iónico durante la reestructuración del polímero. Una vez se ha producido la reorganización se produce una salida de iones tal y como se ve en los valores negativos de dm/dt .

Todos los datos analizados hasta el momento apuntan hacia la participación del protón como reactivo en el proceso electroquímico [74,109]. Un análisis en profundidad de la variación de la masa molecular promedio durante el proceso redox nos puede aportar información de las especies que participan en el mismo. La función Fdm/dQ permite conocer cómo cambia la masa molecular promedio de forma puntual en el proceso faradaico.

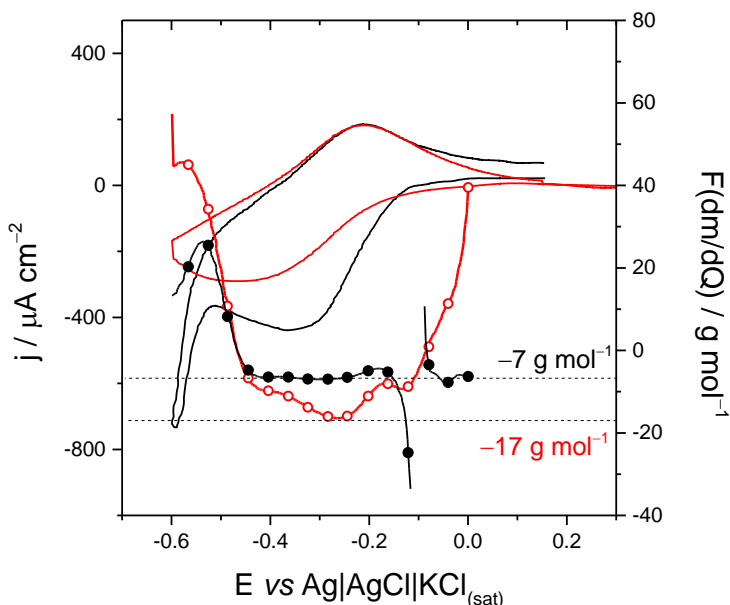


Figura 34: Voltamperogramas experimental y teórico junto con las funciones Fdm/dQ calculadas en función del potencial para la estabilización de PNR sobre electrodo de oro en medio KNO_3 0.1 M a $\text{pH} = 2$.

La Figura 34 muestra el voltamperograma experimental y teórico junto con las funciones Fdm/dQ calculadas para ambos. En el caso del voltamperograma experimental vemos que el valor de la función Fdm/dQ durante el proceso de reducción está en torno a $-7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, este valor es inferior al esperado para la participación del protón hidratado. Sin embargo, la función Fdm/dQ calculada en base a la densidad de corriente teórica muestra un valor cercano a $-17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ el cual es muy próximo al valor esperado de $-18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el protón hidratado. La diferencia entre los valores de ambas funciones puede explicarse mediante la corriente catalítica calculada en la Figura 34 ya que el proceso de evolución de hidrógeno consume carga, pero no produce variaciones en la masa por lo que el valor que se obtiene en la función Fdm/dQ es menor.

3.3 **Electrogravimetría de capas pasivas sobre Níquel**

Uno de los objetivos importantes que se ha propuesto en la Tesis es el estudio de las capas pasivas de óxido que se generan sobre las superficies de metales. El estudio parte del hecho de generar películas poliméricas de PNR sobre acero inoxidable y los problemas acontecidos con la generación de las capas pasivas de cromo que se forman sobre este tipo de electrodos con la aplicación de potenciales anódicos elevados. En busca de obtener un mejor entendimiento de cómo se generan las capas poliméricas sobre este determinado tipo de capas pasivas se ha trabajado sobre superficies de níquel. Este es un metal importante en el ámbito de la corrosión ya que se emplea en numerosas aplicaciones además de ser uno de los componentes principales en la síntesis de aceros inoxidables.

Debido a estos hechos se realiza la generación de PNR sobre esta superficie de forma que puedan ser analizadas las variaciones que se producen en el metal a consecuencia del depósito generado y el comportamiento del mismo metal con la aplicación de los potenciales necesarios para la formación del film polimérico.

El objetivo de este apartado es analizar el efecto de la generación de PNR sobre una capa pasiva de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ que se forma en medio ácido por disolución anódica del níquel. Para este propósito, los cambios de masa y carga que se producen sobre la superficie del electrodo son recogidos simultáneamente mediante medidas de EQCM. Esto permite que la función $F(dm/dQ)$ sea calculada dentro del marco de referencia del PDM y el análisis del comportamiento voltamperométrico de este níquel pasivado, el cual está asociado al proceso de electropolimerización del Rojo Neutro para ser explorado mediante el análisis de la EQCM. La polimerización del PNR

y la electroactividad del polímero han sido ya sujetos a estudios de EQCM [43,58,88,109,112,113] así como la electroquímica del níquel [92,114,115].

En primer lugar, debemos tomar en cuenta algunas consideraciones teóricas de la función $F(dm/dQ)$ durante la disolución anódica del níquel. Los principales portadores de carga en la capa pasiva sobre la superficie de níquel son vacantes catiónicas los cuales confieren un carácter de semiconductor tipo p a esta capa [116]. Sin embargo, el crecimiento de la capa pasiva implica la formación de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Por tanto, los aniones OH^- deben ser insertados en la capa pasiva a través de las vacantes aniónicas. La Figura 35 muestra esquemáticamente las características físicas del recubrimiento de la capa pasiva sobre la superficie de níquel [117].

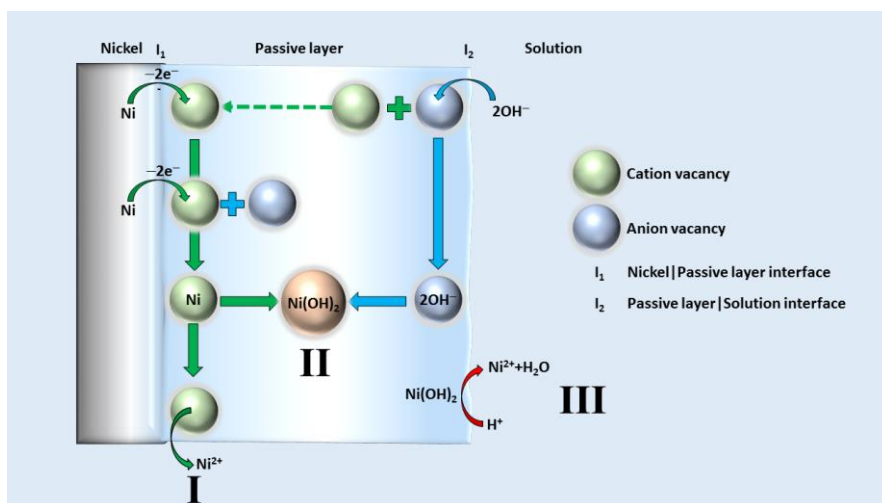


Figura 35: Representación esquemática del proceso que se lleva a cabo en las interfases níquel/capa pasiva/disolución como rutas I, II y III.

El proceso de oxidación del níquel inserta Ni^{+2} en un vacante catiónico generado en la capa pasiva en la interfase níquel/capa pasiva (I_1) empleando dos electrones. Por tanto, este proceso está asociado a una variación de carga medible ΔQ_1 y, de acuerdo con la ley de Faraday, un cambio de masa tal que

$\Delta m_1 = M_{Ni} \Delta Q_1 / z_{Ni} F$ donde $M_{Ni} = 58.71 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $z_{Ni} = 2$. Simultáneamente, las vacantes aniónicas pueden ser generadas en la interfase níquel|capa pasiva (I₁) cuando el níquel es oxidado. Este proceso ha sido asociado también a una variación de carga medible ΔQ_2 , y, de acuerdo con la ley de Faraday, una variación de masa $\Delta m_2 = M_{Ni} \Delta Q_2 / z_{Ni} F$.

En la interfase capa pasiva|electrolito (I₂), los iones Ni^{2+} son expulsados de los vacantes catiónicos a la disolución con una variación de masa Δm_3 . En esta interfase, hay una interacción entre el agua y la capa pasiva implicando la inserción de OH^- en los vacantes aniónicos generados de la oxidación del níquel o generando nuevos vacantes catiónicos con una variación de masa Δm_4 asociada.

De acuerdo con la Figura 35, si consideramos que todos los vacantes catiónicos generados en la interfase película|solución son consumidos en la interfase metal|capa pasiva, ambos procesos definen la electrodisolución del níquel cuando este está completamente cubierto por una capa pasiva (etapa I). La formación de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ define la pasivación del níquel (crecimiento de película pasiva). En este caso, cada vacante aniónico producido en la interfase metal|capa pasiva es consumido en la interfase película|solución para el crecimiento de la película (etapa II). Entonces $F \Delta m_4 / \Delta Q_2 = 17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, si una capa pasiva de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ es considerada, ya que puede ser tomado en cuenta que en las etapas iniciales de la pasivación del níquel la capa pasiva está formada principalmente por $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en ausencia de oxígeno y se considera que no se incorporan otros aniones a la estructura de la película pasiva[118,119]. Finalmente, la capa pasiva formada por $\text{Ni}(\text{OH})_2$ puede también ser reducida por disolución química con una variación de masa Δm_5

(etapa III), la cual en medio alcalino es relativamente insignificante en el balance de masa total.

La siguiente ecuación demuestra la aplicabilidad de la función $F(dm/dQ)$ (ecuación 22) para calcular la fracción de disolución y pasivación del níquel cuando la capa pasiva cubre completamente la superficie de níquel como se ha mostrado en la Figura 35.

$$F \frac{dm}{dQ} = -29\gamma_1 + 17\gamma_2 \quad (22)$$

Considerando que $dQ = dQ_1 + dQ_2$, y γ_1 y γ_2 definen la fracción de carga asociada con la electrodisolución y pasivación del níquel (crecimiento de la capa pasiva) respectivamente como:

$$\gamma_1 = \frac{dQ_1}{dQ_1 + dQ_2} \quad (23)$$

$$\gamma_2 = \frac{dQ_2}{dQ_1 + dQ_2} \quad (24)$$

donde $\gamma_1 + \gamma_2 = 1$.

Por lo que respecta a las experiencias realizadas, en primer lugar se procede a realizar la electrodeposición del níquel sobre electrodos de oro, los cuales son los mismos que en el caso del estudio espectroelectroquímico del PNR ya que de esta forma se permite su utilización en la EQCM. El níquel es depositado sobre los electrodos de trabajo aplicando un potencial de -1 V durante 5 min en disolución K_2SO_4 0.245 M, H_2SO_4 $5 \cdot 10^{-3}$ M y $1 \cdot 10^{-3}$ M

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pH = 2.7 and T = 298 K). El electrodo de referencia que ha sido empleado en la realización de los diferentes experimentos es $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat})}$ así como contraelectrodo se utiliza una malla de platino. Este proceso ha sido repetido varias veces al mismo potencial, y finalmente, la masa calculada por unidad de superficie para el depósito de níquel sobre la superficie del electrodo es de alrededor de $56 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$. Empleando el valor de la densidad del níquel, el espesor de la película depositada puede ser estimado a $\delta = 63 \mu\text{m}$. Este espesor es bastante pequeño, respecto a las contribuciones no ideales que se pueden esperar, por lo que la ecuación de Sauerbrey puede ser utilizada [120,121].

En segundo lugar, el crecimiento de la capa pasiva de níquel se lleva a cabo en condiciones potencioestáticas: un potencial de pulso desde el potencial de circuito abierto, $E_{OCP} = -0.86 \text{ V}$, hasta el potencial aplicado, $E_0 = 0.5 \text{ V}$ durante 30 min en una disolución K_2SO_4 0.245 M. La celda electroquímica es purgada durante 5 min con Argon (99.999% de pureza, *AlphaGaz*) suministrado por *Air Liquide* y la celda se mantiene en atmósfera inerte a temperatura constante y controlada de 298 K. El níquel pasivado ha sido caracterizado por voltamperometría cíclica entre -1.24 V y 1.15 V a una velocidad de barrido de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en la misma disolución (pH = 5.6 and T = 298 K).

La Figura 36 muestra los cambios de masa y carga durante el proceso de pasivación:

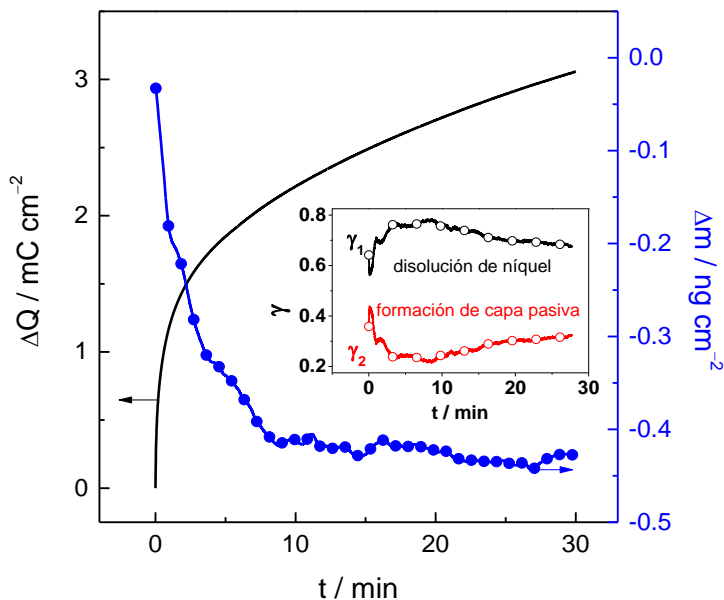


Figura 36: Incremento de carga y masa recogidos durante la pasivación del níquel en solución K_2SO_4 0.245 M (pH = 5.6 y $T = 298$ K). El potencial aplicado es de 0.50 V.

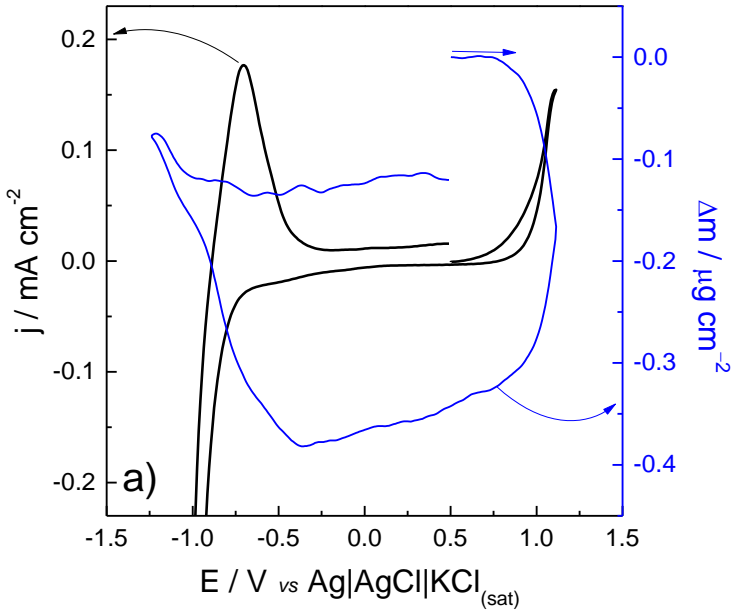
En la Figura 36 observamos como la densidad de corriente disminuye rápidamente y alcanza un valor cercano a cero después de 2 minutos de aplicación de corriente. Sin embargo, los incrementos de carga prueban la existencia de un proceso faradaico constante. Después de 30 minutos, la carga eléctrica pasada durante todo el experimento es $3.1 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ la cual corresponde solo al 2% de la cantidad total de níquel depositado sobre el electrodo de oro. Este comportamiento es similar al de las variaciones de masa, las cuales inicialmente también tienden a disminuir hasta un valor constante alrededor de $-0.42 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. Considerando las ecuaciones (23) y (24), γ_1 y γ_2 han sido calculados en el transcurso de la pasivación (indexado en la Figura 36). En las etapas iniciales, la electrodisolución del níquel está alrededor del 60% y la formación de la capa pasiva alrededor del 40%. De acuerdo con los

resultados presentados en la Figura 36, después de 30 segundos de corriente transitoria, una película pasiva de espesor cercano a 0.8 nm se forma. Si consideramos que la distancia entre monocapas de hidróxido de níquel es de alrededor de 0.3 nm, entonces, se generan aproximadamente tres monocapas de hidróxido de níquel después de 30 segundos. Por tanto, el efecto pasivante de estas monocapas conlleva un descenso en la corriente. La formación de la primera monocapa requiere 2-3 s, para la segunda 10 s y para la tercera más de 30 s. Se ha comprobado que esta evolución del espesor estimada se ajusta bien con la expresión teórica derivada del PDM durante los primeros 30 segundos [114]. Entre los 5 y 10 min de pasivación la eficiencia de la electrodisolución del níquel alcanza un 80%. Sin embargo, esta eficiencia disminuye lentamente a medida que la capa pasiva aumenta alcanzando eficiencias del 70% y 30 %, respectivamente.

A continuación se realiza la caracterización mediante voltamperometría cíclica acoplada a la EQCM de la capa pasiva de níquel generada. El comportamiento voltamétrico y gravimétrico del níquel pasivado se muestra en la Figura 37a.

Durante el proceso de oxidación observado a 0.9 V, la masa depositada sobre el electrodo disminuye aproximadamente $0.35 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. Esta disminución está asociada a la disolución transpasiva del níquel, la cual se produce a unos sobrepotenciales relativamente altos bajo nuestras condiciones experimentales[122]. A pesar de que el proceso electroquímico no se observa aparentemente, la masa decrece continuamente desde 0.5 a -0.3 V en la dirección de barrido de reducción. Desde -0.3 V a -0.725 V, un incremento de masa se observa, el cual está asociado a la reducción de los iones de níquel con su consiguiente electrodeposición. El *onset* de la reacción

de evolución de hidrógeno está cercano a -0.725 V pero ello no esconde el proceso de redeposición de los iones de níquel. En la dirección de barrido anódico, un pico de oxidación aparece a -0.7 V debido a la oxidación del níquel, la cual no lleva un cambio significativo en la masa posiblemente debido a la formación de la capa pasiva.



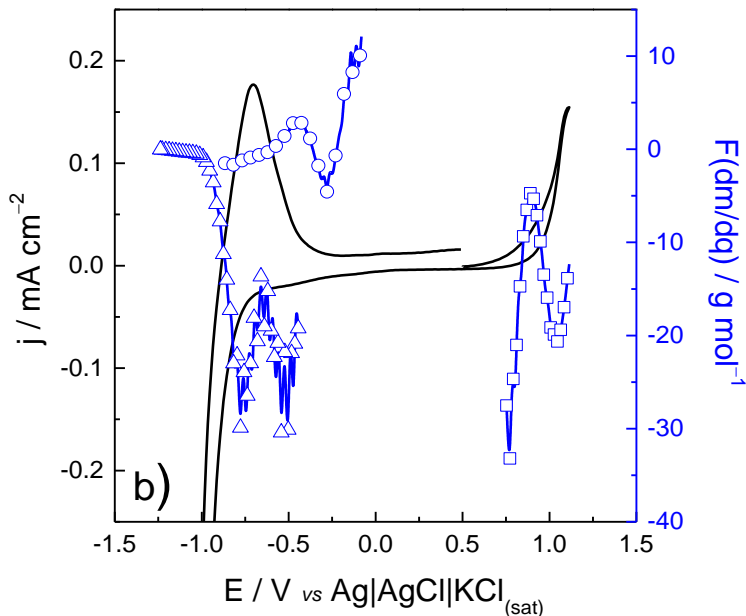
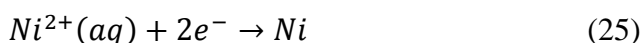


Figura 37: Voltametría cíclica y masa (a) y $F(dm/dQ)$ (b) para un níquel pasivado en una solución de K_2SO_4 0.245 M (pH = 5.6 y $T = 298$ K). La velocidad de barrido empleada es de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. La flecha indica el comienzo de la dirección de barrido.

La función $F(dm/dQ)$ ha sido calculada en el rango de potenciales donde se aprecian variaciones definidas de masa y carga. A 0.75 V (cuadrados en Figura 37b), un valor de $F(dm/dQ)$ cercano a $-30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ se observa, lo cual indica que las especies de Ni^{+2} son expulsadas a la disolución durante la disolución transpasiva. Este valor cambia a $-5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ probablemente debido a la progresiva oxidación de Ni(II) a Ni(III). Entonces, la función $F(dm/dQ)$ alcanza $-20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ lo cual concuerda con la expulsión de Ni^{+2} o Ni^{+3} en la solución durante la disolución transpasiva en este rango de potencial. Aproximadamente a 1.15 V, la reacción catalítica de evolución de oxígeno (OER) consume carga sin implicar cambios en la masa, por lo que $F(dm/dQ)$ se acerca a $0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ [122]. El análisis de la función $F(dm/dQ)$

permite, en los intervalos de potencial donde la expulsión de Ni^{2+} o Ni^{3+} a la solución es predominante, hacer distinciones durante la disolución transpasiva del níquel.

Durante el barrido de reducción, en el rango de -0.3 V a -0.725 V la función $F(dm/dQ)$ es cercana a -25 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, (triángulos en Figura 37b). Este valor es consistente con un proceso de reducción tal como:



Por otra parte, $F(dm/dQ)$ se aproxima a 0 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ en el intervalo de potencial donde la reacción de evolución de hidrógeno (HER) predomina, incluso si hay un incremento importante en la masa (Figura 37a)

Finalmente, en torno al pico anódico a -0.7 V, un valor de $F(dm/dQ)$ de aproximadamente 0 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ es estimado (círculos en Figura 37b). Tomando en consideración las ecuaciones 23 y 24 durante el análisis, este valor implica que el 63% de la carga de oxidación es consumida en el proceso de pasivación ($\gamma_2 = 0.63$), el resto de la carga es para la electrodisolución del níquel ($\gamma_1 = 0.37$). Por tanto, la pasivación del níquel se observa en mayor medida respecto la disolución bajo estas condiciones experimentales. Sin embargo, el hecho de que el valor de la función $F(dm/dQ)$ está cercano a 17 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 0 V significa que toda la carga es consumida por el crecimiento de la capa pasiva considerando que solamente ocurre la electrodisolución y la pasivación del níquel [123].

De forma que se puedan comprobar las propiedades protectoras de películas poliméricas de PNR en medio ácido se realiza el depósito sobre la capa pasiva de níquel previamente generada. La electropolimerización del

Rojo Neutro (NR) se lleva a cabo en una disolución acuosa $5 \cdot 10^{-4}$ M de NR y 0.245 M de K_2SO_4 en una celda de tres electrodos la cual es purgada previamente con Argón durante 5 min. La generación de PNR requiere la formación de radical cationes de NR alrededor de 0.9 V. Entre otras técnicas, la voltametría cíclica es frecuentemente preferida para la electrodeposición y monitorización del crecimiento del polímero [124]. De ese modo, la evaluación de los procesos electroquímicos del níquel puede ser realizada simultáneamente.

La Figura 38a muestra la voltamperometría cíclica de un electrodo de níquel pasivado en una solución que contiene monómero NR. Comparado con la respuesta voltamperométrica obtenida para un níquel pasivado en una solución libre de monómero (Figura 37), el proceso de oxidación alrededor de 1 V es de mayor amplitud en la Figura 38a debido a la formación de radical cationes de NR. Además, la respuesta gravimétrica entre 0.5 y 1.15 V (Figura 38a) muestra un aumento en la masa de aproximadamente $0.59 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$. En la Figura 37, la transpasivación del níquel se lleva a cabo en este rango de potencial con un significativo descenso en la masa, por tanto, la polimerización de NR o bien dificulta la transpasivación o la polimerización lleva a una ganancia de masa respecto a la pérdida observada en la Figura 37 sobre el electrodo de la EQCM.

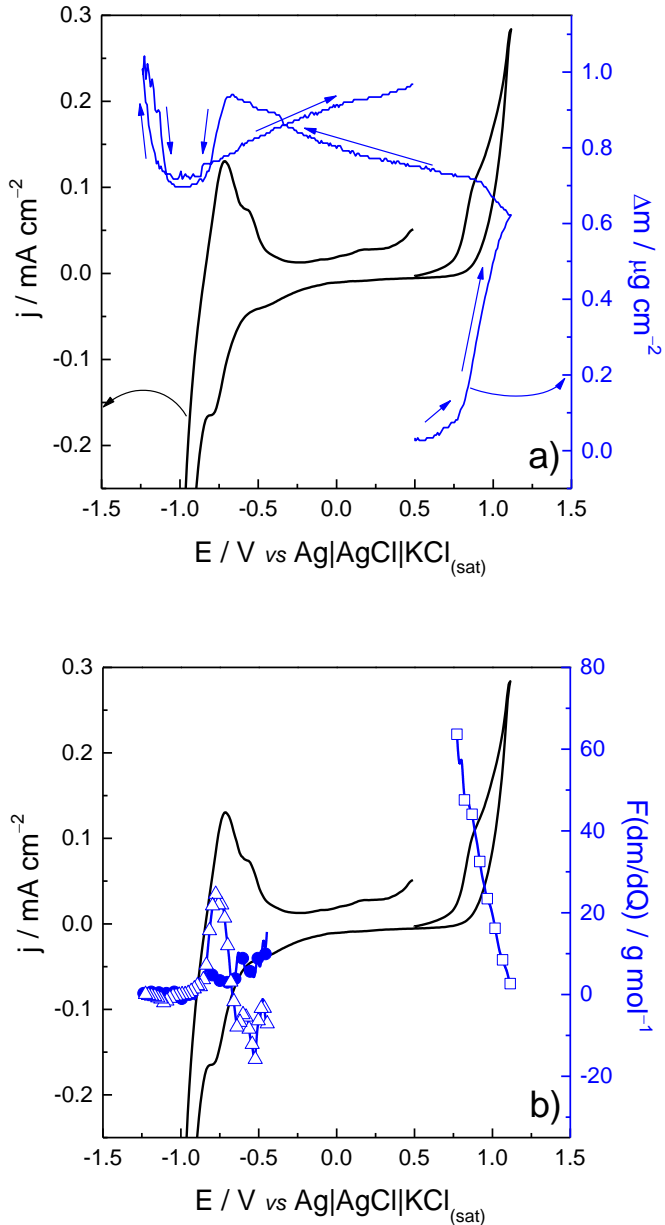


Figura 38: Primer ciclo voltamperométrico y masa (A) y $F(\text{d}m/\text{d}Q)$ (B) de la electropolimerización de NR sobre níquel pasivado en disolución K_2SO_4 0.245 M y NR 0.25 mM (pH = 5.6 y $T = 298$ K. La velocidad de barrido empleada es de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$).

El análisis de la función $F(dm/dQ)$ puede ser aplicado también para estudiar el proceso de polimerización sobre la capa pasiva de níquel. La función $F(dm/dQ)$ presenta un valor de alrededor de $50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 0.8 V donde un hombro de corriente (cuadros en Figura 38b) es observado. Si consideramos que el proceso de polimerización consume un electrón para formar un radical catión entonces el valor teórico de la función $F(dm/dQ)$ es $289 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. El valor experimental prueba claramente el solapamiento de los procesos. Por tanto, existe una competición entre la polimerización de PNR, la cual implica un aumento de masa, y la disolución transpasiva del níquel, la cual implica un descenso neto de masa. A medida que el potencial se desplaza a valores más anódicos, la OER se convierte en el proceso dominante [125], y por tanto la función $F(dm/dQ)$ muestra una tendencia hacia $0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. A pesar de la disolución transpasiva del níquel y OER, la superficie está coloreada a simple vista lo cual confirma la formación de un composite $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PNR}$.

El pico anódico a -0.7 V en la Figura 38 está asociado a la reacción de oxidación $\text{Ni}/\text{Ni}(\text{II})$ como comentamos anteriormente [126]. Este proceso electroquímico no se elimina por la generación del polímero, sin embargo, la carga consumida por la electrodisolución del níquel es más baja. Por tanto, el PNR depositado sobre la capa pasiva de níquel probablemente obstaculiza la oxidación de níquel más eficientemente de lo que lo hace la capa pasiva. Alrededor de -0.7 V , la función $F(dm/dQ)$ es aproximadamente $4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ lo cual indica que la capa pasiva consume el 75% de carga y la disolución del níquel disminuye. Por consiguiente, este valor implica que más carga de oxidación de níquel se consume en el crecimiento de la película pasiva formada debido a la presencia de PNR. Este hecho puede implicar que el PNR

actúa como una barrera la cual no permite el paso de iones de níquel a la disolución como fue observado bajo condiciones de voltametría cíclica a pH más ácido [74].

Finalmente, dos hombros de corriente aparecen alrededor de -0.5 V en la dirección anódica y en torno a -0.7 V en la dirección catódica en la Figura 38. Este par redox no fue observado cuando se emplea una disolución libre de monómero como es el caso de la Figura 37. Debido a que las variaciones de masa se observan en el rango de potencial de este par redox, probablemente esté relacionado con los procesos de oxidación/reducción del PNR. La respuesta gravimétrica en la Figura 38a muestra que la disminución/incremento de masa en el rango de potencial de este par redox se debe a la expulsión/inserción de aniones dentro del polímero de modo que se preserve la condición de electroneutralidad dentro de la película mientras se llevan a cabo los procesos redox del polímero [109].

En torno a -0.7 V en la dirección de barrido catódico, la función $F(dm/dQ)$ es de $20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cercano a este potencial, la redeposición del níquel se lleva a cabo con un valor de la función $F(dm/dQ)$ cercano a $-20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este hecho indica la expulsión de especies de la capa de composite $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PNR}$, probablemente aniones. De forma similar, el hombro anódico tiene un valor de la función $F(dm/dQ)$ cercano a $10 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Por tanto, este valor es consistente con el hecho de que los iones OH^- participan en la preservación de la electroneutralidad local durante los procesos redox del polímero.

Finalmente, la función $F(dm/dQ)$ se acerca a $0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ entre -1.0 V y -1.24 V lo cual es atribuido a la HER, aunque se observa un incremento/disminución de masa reversible (Figura 38b), similar a lo

observado en la disolución libre de monómero (Figura 37b). Este incremento/disminución reversible en la masa puede ser asociado con la adsorción/desorción de cationes, los cuales interaccionan con la película para mantener la electroneutralidad ya que se espera que se reduzcan los iones hidrógeno en el interior de la película.

La Figura 39 muestra el quinto ciclo voltamperométrico de un electrodo de níquel pasivado con y sin NR en disolución. El par redox a 0.6 V en ambos voltamperogramas corresponde a los procesos de oxidación/reducción de Ni(II)/Ni(III) [127,128]. Como se puede ver, el proceso de oxidación de Ni(II) a Ni(III) presenta una contribución de carga mayor cuando el NR está presente. Los iones de níquel insertados cuando se produce la oxidación de níquel en torno a -0.72 V (Figura 37) reaccionan con los iones OH^- para preservar la electroneutralidad (Figura 35). Por tanto, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se inserta dentro de la red polimérica formando estructuras composite $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PNR}$ [72,129]. Estos iones níquel pueden actuar como centros redox los cuales son oxidados y reducidos a 0.6 V (Figura 39). Además, estos iones insertados pueden estar también relacionados con un incremento en la conductividad del polímero composite más la capa pasiva. Este incremento en la conductividad iónica facilita el proceso redox Ni(II)/Ni(III) con la transferencia de protones, lo cual juega un papel importante en la electroquímica del PNR en medio ácido [130]. Este efecto de la polimerización de PNR sobre el proceso redox Ni(II)/Ni(III) puede ser prometedor en aplicaciones como baterías y fuentes de energía. Aunque la OER es una reacción parásita no deseable para aplicaciones en baterías, es muy interesante para celdas de combustible, y está favorecida en presencia del polímero PNR. El hombro de corriente a 0.9 V está asociado a la formación de algunos productos intermedios en la OER [125,131].

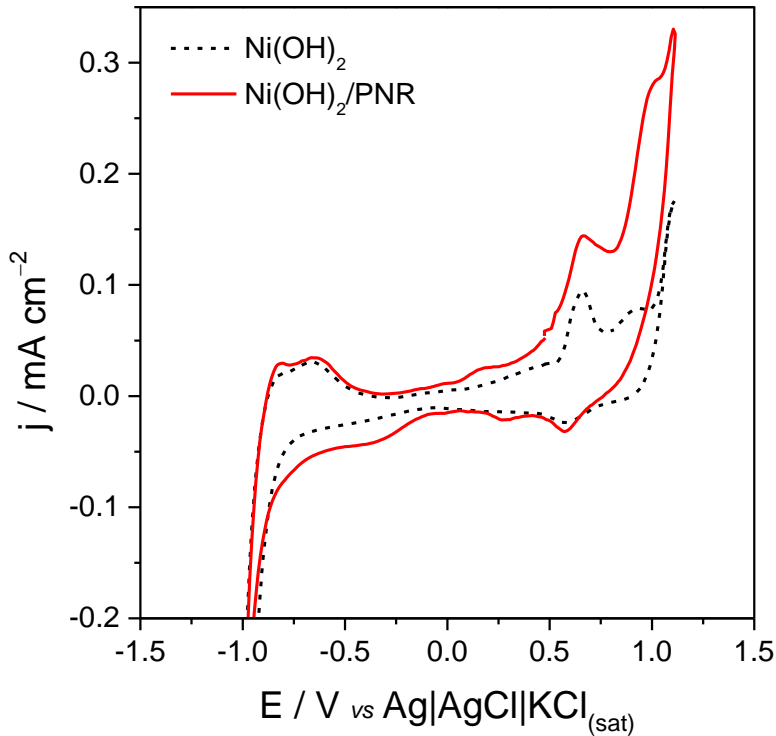


Figura 39: Quinto ciclo voltamperométrico para un electrodo de níquel pasivado con (línea) y sin (puntos) NR en disolución. Las condiciones experimentales se especifican anteriormente en el texto.

Por otra parte, una magnitud más elevada de carga se observa entre -0.2 y -0.7 V en el barrido de reducción, cuando el níquel pasivado es ciclado en una solución que contiene monómero NR. Esta observación es debida a la reducción del PNR acumulado sobre la capa pasiva de la superficie. Este hecho evidencia que un depósito de PNR se forma y además puede almacenar especies evitando su difusión al medio.

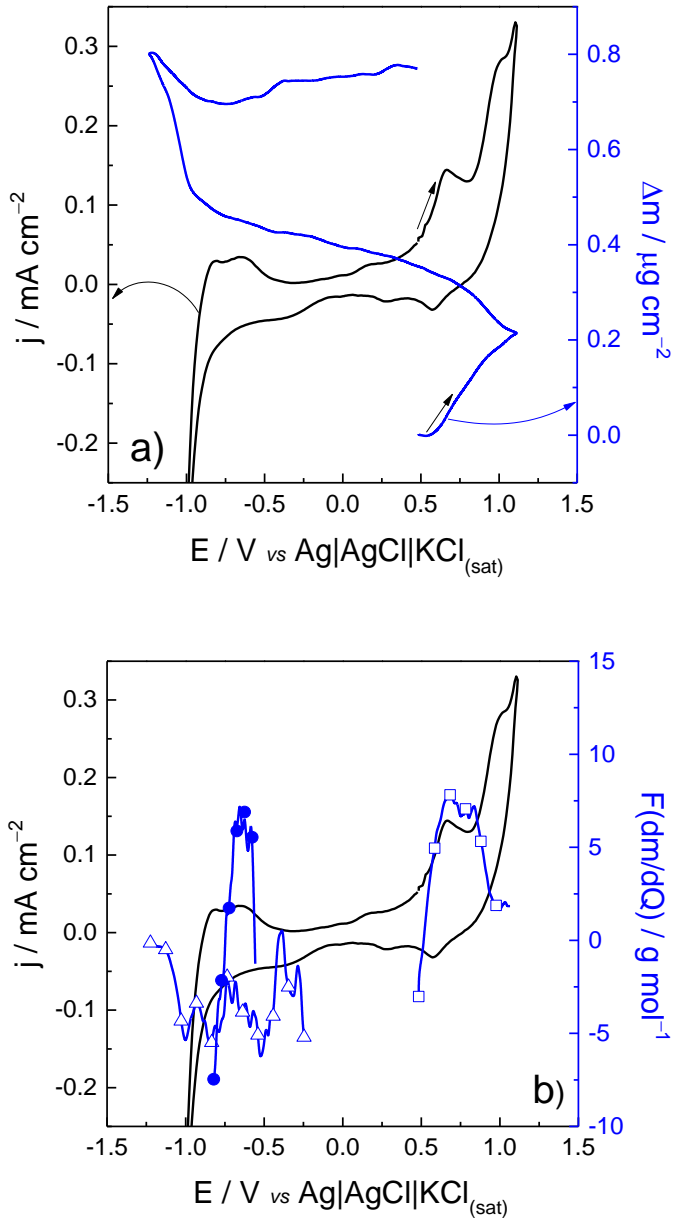


Figura 40: Quinto ciclo voltamperométrico y masa (A) y $F(dm/dQ)$ (B) de la electropolimerización de NR sobre níquel pasivado en disolución K_2SO_4 0.245 M y NR $5 \cdot 10^{-4}$ M (pH = 5.6 y $T = 298$ K). La velocidad de barrido es de $20\ mV \cdot s^{-1}$.

La Figura 40a muestra la respuesta de masa y corriente durante el quinto ciclo voltamperométrico de polimerización. La masa aumenta casi continuamente en este ciclo. Como comentamos anteriormente, esto puede ser debido a la incorporación de unidades monoméricas a la fase polimérica de la capa pasiva y a la acumulación de especies dentro del composite Ni(OH)₂/PNR lo cual implica la inserción de especies para mantener la electroneutralidad en el interior.

La acumulación de procesos electroquímicos (después de algunos ciclos) reduce los valores de la función $F(dm/dQ)$ (Figura 40b). En la dirección de barrido anódico de potencial, la función $F(dm/dQ)$ está en torno a $7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, mientras que la función $F(dm/dQ)$ se aproxima a $0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a medida que la OER es la reacción dominante (cuadros en la Figura 40b). Estos valores son bastante diferentes a los esperados para la polimerización; por tanto, hay una importante cantidad de carga que no contribuye a un cambio de masa. En la dirección de barrido catódico, la función $F(dm/dQ)$ está alrededor de $-5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ entre -0.2 V y -1 V (triángulos en Figura 40b). Por tanto, algunas especies son insertadas durante la reacción de reducción. La reducción de PNR y la redeposición de níquel se esperan en este rango de potencial. Por tanto, estas especies insertadas pueden ser protones para mantener la electroneutralidad de la capa de composite Ni(OH)₂/PNR.

Comparando la respuesta voltamétrica de los electrodos modificados durante 30 ciclos voltamperométricos bajo las mismas condiciones que la Figura 38, secado a temperatura ambiente y almacenado en ausencia de luz, el composite Ni(OH)₂/PNR está protegido de la disolución anódica cuando se testa bajo las mismas condiciones que la Figura 37 (en ausencia de monómero) un año después del depósito. A pesar de los resultados

prometedores que hemos mencionado, este nuevo material debe ser estudiado en profundidad por medio de herramientas estructurales y moleculares para obtener una vista precisa de sus posibilidades tecnológicas [132].

En vistas de realizar un resumen de los resultados obtenidos cabe destacar algunos aspectos clave a los que se ha llegado después de la experimentación y posterior tratamiento de los resultados. En primer lugar, la disolución anódica de níquel en este medio sulfato débilmente ácido puede ser explicada mediante la simplificación de la teoría PDM si las dos contribuciones siguientes son asumidas a la intensidad de corriente general: la disolución para dar Ni^{+2} hidratado dentro de la disolución y la formación de una capa pasiva $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sobre la superficie de níquel en ausencia de oxígeno. A pesar de esto, el ratio instantáneo masa/carga $F(dm/dQ)$ aporta solamente información semicuantitativa acerca de la polimerización del Rojo Neutro sobre un electrodo de níquel previamente pasivado debido al solapamiento de las respuestas del sustrato y la película depositada. Sin embargo, este análisis junto con la información obtenida mediante EQCM contribuye a la caracterización del composite $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PNR}$. En conclusión, este material protege al níquel de la electrodisolución y obstaculiza la difusión de Ni^{+2} y Ni^{+3} al medio

4. CONCLUSIONES

4. CONCLUSIONES

- Ha sido posible generar películas estables de Poli-(Rojo Neutro) sobre electrodos de acero inoxidable y acero al carbono. El método empleado para la generación de estas películas es el mismo para los distintos soportes y se ha conseguido mediante voltamperometría cíclica. Las condiciones empleadas para la generación son una disolución de oxalato de potasio ($K_2C_2O_4$) 0.1 M junto con Rojo Neutro $5 \cdot 10^{-4}$ M a pH 7.20 y a una temperatura de 25 °C. El intervalo de potenciales utilizado es de -1.0 a 1.0 (V) vs. $Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_{4(sat)}$ a una velocidad de barrido de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ durante 20 ciclos voltamperométricos.
- Se han generado sistemas multicapa poliméricos sobre electrodos de acero al carbono y acero inoxidable 304. Para ello han sido empleados dos polímeros distintos como el Poli-(Rojo Neutro) y el Poli-(Azure A) los cuales ha sido posible generar sobre los distintos sustratos. El procedimiento empleado para la generación de los sistemas multicapa consta de dos etapas: en la primera se genera el Poli-(Rojo Neutro) sobre la superficie siguiendo las condiciones descritas anteriormente. En segundo lugar se realiza el depósito de Poli-(Azure A) voltamperométricamente en disolución de KNO_3 0.1 M y Azure A 10^{-3} M a pH 6.8 y temperatura de 25 °C. El intervalo de potenciales empleado para la generación de la película es de -1.0 a 1.0 (V) vs. $Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_{4(sat)}$ a una velocidad de barrido de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

- A pesar de que el tratamiento en cámara de niebla salina ha sido muy agresivo, las muestras de acero inoxidable recubiertas con PNR no quedan afectadas a diferencia del acero al carbono, incluso las recubiertas con la película de PNR. Esto es consistente con el carácter de membrana de este film polimérico capaz de intercambiar cationes y aniones con el medio.
- Al tratarse el PNR de un material electrocrómico, los procedimientos basados en la adquisición de imágenes por métodos ópticos proporcionan una práctica caracterización de sus películas y de sus transformaciones tanto por efecto del medio para su electrosíntesis como por los procesos corrosivos que pueda sufrir el sustrato.
- El hecho de la posibilidad de generar películas delgadas de PNR sobre sustratos de acero conduce a proponer aplicaciones en campos tecnológicos distintos al de la corrosión, como son la decoración de sustratos.
- A partir de los datos de la bibliografía se ha desarrollado un procedimiento de deconvolución de picos voltamperométricos a partir de los resultados obtenidos por técnicas espectroelectrogravimétricas lo que ha permitido concluir que el comportamiento electroquímico en medio ácido del PNR viene determinado por el protón hidratado. Mediante el método de la deconvolución es posible conocer la proporción de corriente asociada a la electrocatálisis de formación de hidrógeno.

- Se ha observado que el composite $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PNR}$ formado durante la polimerización de PNR protege al níquel de la electrodisolución y evita la difusión de especies Ni^{+2} y Ni^{+3} al medio.

5. BIBLIOGRAFÍA

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Gerard, A. Chaubey, B.D. Malhotra, Application of conducting polymers to biosensors, *Biosens. Bioelectron.* 17 (2002) 345–359. doi:10.1016/S0956-5663(01)00312-8.
- [2] R.M. Rosa, R.L. Szulc, R.W.C. Li, J. Gruber, Conducting polymer-based chemiresistive sensor for organic vapours, *Macromol. Symp.* 229 (2005) 138–142. doi:10.1002/masy.200551116.
- [3] P.P. Sengupta, S. Barik, B. Adhikari, Polyaniline as a gas-sensor material, *Mater. Manuf. Process.* 21 (2006) 263–270. doi:10.1080/10426910500464602.
- [4] S.K. Dhawan, D. Kumar, M.K. Ram, S. Chandra, D.C. Trivedi, Application of conducting polyaniline as sensor material for ammonia, *Sens. Actuators B Chem.* 40 (1997) 99–103. doi:10.1016/S0925-4005(97)80247-X.
- [5] W.H. Kim, A.J. Mäkinen, N. Nikolov, R. Shashidhar, H. Kim, Z.H. Kafafi, Molecular organic light-emitting diodes using highly conducting polymers as anodes, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 3844–3846. doi:10.1063/1.1480100.
- [6] K.-Y. Shen, C.-W. Hu, L.-C. Chang, K.-C. Ho, A complementary electrochromic device based on carbon nanotubes/conducting polymers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 98 (2012) 294–299. doi:10.1016/j.solmat.2011.11.020.
- [7] T.F. Otero, I. Cantero, Conducting polymers as positive electrodes in rechargeable lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 81–82 (1999) 838–841. doi:10.1016/S0378-7753(98)00236-5.
- [8] F.M. Mazar, M. Alijanianzadeh, A. Molaeirad, P. Heydari, Development of Novel Glucose oxidase Immobilization on Graphene/Gold nanoparticles/Poly Neutral red modified electrode, (2017). doi:10.1016/j.procbio.2017.02.008.
- [9] M. Arulepp, L. Permann, J. Leis, A. Perkson, K. Rumma, A. Jänes, E. Lust, Influence of the solvent properties on the characteristics of a double layer capacitor, *J. Power Sources.* 133 (2004) 320–328. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.03.026.
- [10] M. Grätzel, Photoelectrochemical cells, *Nature.* 414 (2001) 338–344. doi:10.1038/35104607.
- [11] W.J. Albery, A.W. Foulds, K.J. Hall, A.R. Hillman, The Thionine-Coated Electrode for Photogalvanic Cells, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 654–661. doi:10.1149/1.2129727.
- [12] A. Talaie, J.Y. Lee, Y.K. Lee, J. Jang, J.A. Romagnoli, T. Taguchi, E. Maeder, Dynamic sensing using intelligent composite: An investigation to

- development of new pH sensors and electrochromic devices, *Thin Solid Films*. 363 (2000) 163–166. doi:10.1016/S0040-6090(99)00987-6.
- [13] H.J. Byker, *Electrochromics and polymers*, *Electrochimica Acta*. 46 (2001) 2015–2022. doi:10.1016/S0013-4686(01)00418-2.
- [14] P.R. Somani, S. Radhakrishnan, *Electrochromic materials and devices: Present and future*, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2003) 117–133. doi:10.1016/S0254-0584(01)00575-2.
- [15] C. Marcel, J.-M. Tarascon, *An all-plastic WO₃·H₂O/polyaniline electrochromic device*, *Solid State Ion.* 143 (2001) 89–101. doi:10.1016/S0167-2738(01)00837-2.
- [16] E.S. Lee, D.L. DiBartolomeo, *Application issues for large-area electrochromic windows in commercial buildings*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 71 (2002) 465–491. doi:10.1016/S0927-0248(01)00101-5.
- [17] N. Kobayashi, H. Chinone, A. Miyazaki, *Polymer electrolyte for novel electrochromic display*, *Electrochimica Acta*. 48 (2003) 2323–2327. doi:10.1016/S0013-4686(03)00222-6.
- [18] H. Hu, L. Hechavarría, J. Campos, *Optical and electrical responses of polymeric electrochromic devices: Effect of polyacid incorporation in polyaniline film*, *Solid State Ion.* 161 (2003) 165–172. doi:10.1016/S0167-2738(03)00214-5.
- [19] M.E. Nicho, H. Hu, C. López-Mata, J. Escalante, *Synthesis of derivatives of polythiophene and their application in an electrochromic device*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 82 (2004) 105–118. doi:10.1016/j.solmat.2004.01.009.
- [20] M.R. Anderson, B.R. Mattes, H. Reiss, R.B. Kaner, *Gas separation membranes: A novel application for conducting polymers*, *Synth. Met.* 41 (1991) 1151–1154. doi:10.1016/0379-6779(91)91575-U.
- [21] J. Mansouri, R.P. Burford, *Novel membranes from conducting polymers*, *J. Membr. Sci.* 87 (1994) 23–34. doi:10.1016/0376-7388(93)E0034-B.
- [22] P. Zarras, N. Anderson, C. Webber, D.J. Irvin, J.A. Irvin, A. Guenther, J.D. Stenger-Smith, *Progress in using conductive polymers as corrosion-inhibiting coatings*, *Radiat. Phys. Chem.* 68 (2003) 387–394. doi:10.1016/S0969-806X(03)00189-0.
- [23] D.W. DeBerry, *Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels with an Electroactive Coating*, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 1022–1026. doi:10.1149/1.2114008.
- [24] K. Naoi, M. Takeda, H. Kanno, M. Sakakura, A. Shimada, *Simultaneous electrochemical formation of Al₂O₃/polypyrrole layers (I): effect of electrolyte anion in formation process*, *Electrochimica Acta*. 45 (2000) 3413–3421. doi:10.1016/S0013-4686(00)00423-0.

- [25] D.E. Tallman, Y. Pae, G.P. Bierwagen, *Conducting Polymers and Corrosion: Part 2 — Polyaniline on Aluminum Alloys*, *Corrosion*. 56 (2000) 401–410. doi:10.5006/1.3280544.
- [26] T.D. Nguyen, T.A. Nguyen, M.C. Pham, B. Piro, B. Normand, H. Takenouti, Mechanism for protection of iron corrosion by an intrinsically electronic conducting polymer, *J. Electroanal. Chem.* 572 (2004) 225–234. doi:10.1016/j.jelechem.2003.09.028.
- [27] H. Nguyen Thi Le, B. Garcia, C. Deslouis, Q. Le Xuan, Corrosion protection and conducting polymers: polypyrrole films on iron, *Electrochimica Acta*. 46 (2001) 4259–4272. doi:10.1016/S0013-4686(01)00699-5.
- [28] J. Petitjean, S. Aeiyaich, J.C. Lacroix, P.C. Lacaze, Ultra-fast electropolymerization of pyrrole in aqueous media on oxidizable metals in a one-step process, *J. Electroanal. Chem.* 478 (1999) 92–100. doi:10.1016/S0022-0728(99)00418-0.
- [29] J.I. Martins, T.C. Reis, M. Bazzaoui, E.A. Bazzaoui, L. Martins, Polypyrrole coatings as a treatment for zinc-coated steel surfaces against corrosion, *Corros. Sci.* 46 (2004) 2361–2381. doi:10.1016/j.corsci.2004.02.006.
- [30] A. Romeiro, C. Gouveia-Caridade, C.M.A. Brett, Evaluation of the corrosion protection behaviour of poly(neutral red) films on passivated copper, *Corros. Sci.* 53 (2011) 3970–3977. doi:10.1016/j.corsci.2011.07.044.
- [31] V.-T. Truong, P.K. Lai, B.T. Moore, R.F. Muscat, M.S. Russo, Corrosion protection of magnesium by electroactive polypyrrole/paint coatings, *Synth. Met.* 110 (2000) 7–15. doi:10.1016/S0379-6779(99)00174-5.
- [32] S. Sathiyarayanan, S.S. Azim, G. Venkatachari, Corrosion protection of magnesium ZM 21 alloy with polyaniline–TiO₂ composite containing coatings, *Prog. Org. Coat.* 59 (2007) 291–296. doi:10.1016/j.porgcoat.2007.04.004.
- [33] E. De Giglio, M.R. Guascito, L. Sabbatini, G. Zambonin, Electropolymerization of pyrrole on titanium substrates for the future development of new biocompatible surfaces, *Biomaterials*. 22 (2001) 2609–2616. doi:10.1016/S0142-9612(00)00449-X.
- [34] K. Idla, O. Inganäs, M. Strandberg, Good adhesion between chemically oxidised titanium and electrochemically deposited polypyrrole, *Electrochimica Acta*. 45 (2000) 2121–2130. doi:10.1016/S0013-4686(99)00433-8.
- [35] G.M. Spinks, A.J. Dominis, G.G. Wallace, D.E. Tallman, Electroactive conducting polymers for corrosion control, *J. Solid State Electrochem.* 6 (2001) 85–100. doi:10.1007/s100080100211.
- [36] M.A. Malik, M.T. Galkowski, H. Bala, B. Grzybowska, P.J. Kulesza, Evaluation of polyaniline films containing traces of dispersed platinum for protection of

- stainless steel against corrosion, *Electrochimica Acta*. 44 (1999) 2157–2163. doi:10.1016/S0013-4686(98)00324-7.
- [37] P. Herrasti, P. Ocón, Polypyrrole layers for steel protection, *Appl. Surf. Sci.* 172 (2001) 276–284. doi:10.1016/S0169-4332(00)00866-7.
- [38] J. Bonastre, R. Lapuente, P. Garcés, F. Cases, Electrochemical and chemical characterization of polypyrrole/phosphotungstate coatings electrosynthesized on carbon steel electrodes in acetonitrile medium, *Synth. Met.* 159 (2009) 1723–1730. doi:10.1016/j.synthmet.2009.05.016.
- [39] J. Bonastre, P. Garcés, F. Huerta, C. Quijada, L.G. Andión, F. Cases, Electrochemical study of polypyrrole/ PW12 O403 - coatings on carbon steel electrodes as protection against corrosion in chloride aqueous solutions, *Corros. Sci.* 48 (2006) 1122–1136. doi:10.1016/j.corsci.2005.05.004.
- [40] J. Bonastre, P. Garcés, J.C. Galván, F. Cases, Characterisation and corrosion studies of steel electrodes covered by polypyrrole/phosphotungstate using Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Prog. Org. Coat.* 66 (2009) 235–241. doi:10.1016/j.porgcoat.2009.07.012.
- [41] P. Garcés, R. Lapuente, L.G. Andión, F. Cases, E. Morallón, J.L. Vázquez, Electropolymerization of phenol on carbon steel and stainless steel electrodes in carbonate aqueous medium, *Polym. J.* 32 (2000) 623–628. doi:10.1295/polymj.32.623.
- [42] A.A. Karyakin, E.E. Karyakina, H.L. Schmidt, Electropolymerized azines: A new group of electroactive polymers, *Electroanalysis*. 11 (1999) 149–155. doi:10.1002/(SICI)1521-4109(199903)11:3<149::AID-ELAN149>3.0.CO;2-G.
- [43] D. Benito, J.J. García-Jareño, J. Navarro-Laboulais, F. Vicente, Electrochemical behaviour of poly(neutral red) on an ITO electrode, *J. Electroanal. Chem.* 446 (1998) 47–55. doi:10.1016/S0022-0728(97)00565-2.
- [44] R. Osborne, M.A. Perkins, An approach for development of alternative test methods based on mechanisms of skin irritation, *Food Chem. Toxicol.* 32 (1994) 133–142. doi:10.1016/0278-6915(94)90174-0.
- [45] A.C. Allison, I.A. Magnus, M.R. Young, Role of Lysosomes and of Cell Membranes in Photosensitization, *Nature*. 209 (1966) 874–878. doi:10.1038/209874a0.
- [46] C.M.A.B. Mariana Emilia Ghica, Development of Novel Glucose and Pyruvate Biosensors at Poly(Neutral Red) Modified Carbon Film Electrodes. Application to Natural Samples, *Electroanalysis*. 18 (2006) 748–756. doi:10.1002/elan.200503468.
- [47] T.V.S. G. Broncova, Citrate selectivity of poly(neutral red) electropolymerized films, *Anal. Chim. Acta*. 511 (2004) 197–205. doi:10.1016/j.aca.2004.01.052.

- [48] M.M. Barsan, J. Klinčar, M. Batič, C.M.A. Brett, Design and application of a flow cell for carbon-film based electrochemical enzyme biosensors, *Talanta*. 71 (2007) 1893–1900. doi:10.1016/j.talanta.2006.08.032.
- [49] B.S.B. Salomi, C.K. Mitra, Electrochemical studies on horseradish peroxidase covalently coupled with redox dyes, *Biosens. Bioelectron.* 22 (2007) 1825–1829. doi:10.1016/j.bios.2006.08.042.
- [50] X. Zhong, J. Chen, B. Liu, Y. Xu, Y. Kuang, Neutral red as electron transfer mediator: enhanced electrocatalytic activity of platinum catalyst for methanol electro-oxidation, *J. Solid State Electrochem.* 11 (2006) 463–468. doi:10.1007/s10008-006-0174-3.
- [51] H. Heli, S.Z. Bathaie, M.F. Mousavi, An electrochemical study of neutral red–DNA interaction, *Electrochimica Acta*. 51 (2005) 1108–1116. doi:10.1016/j.electacta.2005.05.055.
- [52] Y. Kuzin, A. Ivanov, G. Evtugyn, T. Hianik, Voltammetric Detection of Oxidative DNA Damage Based on Interactions between Polymeric Dyes and DNA, *Electroanalysis*. 28 (2016) 2956–2964. doi:10.1002/elan.201600297.
- [53] G. Zhang, S. Shuang, C. Dong, D. Liu, M.M.F. Choi, Investigation on DNA assembly to neutral red-cyclodextrin complex by molecular spectroscopy, *J. Photochem. Photobiol. B*. 74 (2004) 127–134. doi:10.1016/j.jphotobiol.2004.03.006.
- [54] Y. Ni, S. Du, S. Kokot, Interaction between quercetin–copper(II) complex and DNA with the use of the Neutral Red dye fluorophore probe, *Anal. Chim. Acta*. 584 (2007) 19–27. doi:10.1016/j.aca.2006.11.006.
- [55] P. Hashemi, R.A. Zarjani, M.M. Abolghasemi, Å. Olin, Agarose film coated glass slides for preparation of pH optical sensors, *Sens. Actuators B Chem.* 121 (2007) 396–400. doi:10.1016/j.snb.2006.04.002.
- [56] G.B. Dutt, M.K. Singh, A.V. Sapre, Rotational dynamics of neutral red: Do ionic and neutral solutes experience the same friction?, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 5994–6003. doi:10.1063/1.477225.
- [57] W. van Schalkwijk, B. Scrosati, *Advances in Lithium-Ion Batteries*, Springer, 2002.
- [58] D.D. Schlereth, A.A. Karyakin, Electropolymerization of phenothiazine, phenoxazine and phenazine derivatives: Characterization of the polymers by UV-visible difference spectroelectrochemistry and Fourier transform IR spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.* 395 (1995) 221–232. doi:10.1016/0022-0728(95)04127-A.
- [59] C. Chen, Y. Gao, Electrosyntheses of poly(neutral red), a polyaniline derivative, *Electrochimica Acta*. 52 (2007) 3143–3148. doi:10.1016/j.electacta.2006.09.056.
- [60] C. Yang, J. Yi, X. Tang, G. Zhou, Y. Zeng, Studies on the spectroscopic properties of poly(neutral red) synthesized by electropolymerization, *React.*

- Funct. Polym. 66 (2006) 1336–1341.
doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2006.03.015.
- [61] J.M. Bauldreay, M.D. Archer, Dye-modified electrodes for photogalvanic cells, *Electrochimica Acta*. 28 (1983) 1515–1522. doi:10.1016/0013-4686(83)85210-4.
- [62] W.J. Albery, A.W. Foulds, K.J. Hall, A.R. Hillman, R.G. Egdell, A.F. Orchard, Thionine coated electrode for photogalvanic cells, *Nature*. 282 (1979) 793–797. doi:10.1038/282793a0.
- [63] M.M. Barsan, C.M.A. Brett, A new modified conducting carbon composite electrode as sensor for ascorbate and biosensor for glucose, *Bioelectrochemistry*. 76 (2009) 135–140.
doi:10.1016/j.bioelechem.2009.03.004.
- [64] A. Ricardo Goncalves, M. Emilia Ghica, C.M.A. Brett, Preparation and characterisation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(neutral red) modified carbon film electrodes, and application as sensors for hydrogen peroxide, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 3685–3692. doi:10.1016/j.electacta.2010.11.056.
- [65] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, P. Rivas, J.M. Rodríguez-Mellado, F. Vicente, Electrochemistry and electrocatalysis of a Pt@poly(neutral red) hybrid nanocomposite, *Electrochimica Acta*. 171 (2015) 165–175.
doi:10.1016/j.electacta.2015.04.120.
- [66] A. Carolina Torres, M. Emilia Ghica, C.M.A. Brett, Poly(Neutral Red)/Cholesterol Oxidase Modified Carbon Film Electrode for Cholesterol Biosensing, *Electroanalysis*. 24 (2012) 1547–1553.
doi:10.1002/elan.201200111.
- [67] D. Benito, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, M. Keddám, H. Perrot, F. Vicente, Study by EQCM on the voltammetric electrogeneration of poly(neutral red). The effect of the pH and the nature of cations and anions on the electrochemistry of the films, *Electrochimica Acta*. 48 (2003) 4039–4048.
doi:10.1016/S0013-4686(03)00561-9.
- [68] S.-M. Chen, K.-C. Lin, The electrocatalytic properties of polymerized neutral red film modified electrodes, *J. Electroanal. Chem*. 511 (2001) 101–114.
doi:10.1016/S0022-0728(01)00566-6.
- [69] D. Shan, S. Mu, B. Mao, Detection of intermediate during the electrochemical polymerization of azure B and growth of poly(azure B) film, *Electroanalysis*. 13 (2001) 493–498. doi:10.1002/1521-4109(200104)13:6<493::AID-ELAN493>3.0.CO;2-M.
- [70] M.M. Barsan, E.M. Pinto, C.M.A. Brett, Electrosynthesis and electrochemical characterisation of phenazine polymers for application in biosensors, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 3973–3982.
doi:10.1016/j.electacta.2007.10.012.

- [71] M.M. Barsan, E.M. Pinto, C.M.A. Brett, Methylene blue and neutral red electropolymerisation on AuQCM and on modified AuQCM electrodes: An electrochemical and gravimetric study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 5462–5471. doi:10.1039/c1cp20418a.
- [72] I. Marawi, A. Khaskelis, A. Galal, J.F. Rubinson, R.P. Papat, F.J. Boerio, J. Mark, Metal ion incorporation in the conducting polymer electrode matrix using an “active” metal substrate, *J. Electroanal. Chem.* 434 (1997) 61–68.
- [73] A.O. Nizhegorodova, R.V. Apraksin, V.V. Kondratiev, Electrochemical properties of composite materials based on poly-3,4-Ethylenedioxythiophene with nickel oxide inclusions, *Russ. J. Electrochem.* 51 (2015) 908–915. doi:10.1134/S1023193515100092.
- [74] F. Vicente, J.J. García-Jareño, D. Benito, J. Agrisuelas, Poly(neutral red) on Indium-Tin Oxide Electrode, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 6 (2003) 267–274.
- [75] C. Gouveia-Caridade, A. Romeiro, C.M.A. Brett, Electrochemical and morphological characterisation of polyphenazine films on copper, *Appl. Surf. Sci.* 285 (2013) 380–388. doi:10.1016/j.apsusc.2013.08.064.
- [76] A. Romeiro, C. Gouveia-Caridade, C.M.A. Brett, Polyphenazine films as inhibitors of copper corrosion, *J. Electroanal. Chem.* 688 (2013) 282–288. doi:10.1016/j.jelechem.2012.07.033.
- [77] P.J. Kulesza, K. Miecznikowski, M.A. Malik, M. Galkowski, M. Chojak, K. Caban, A. Wieckowski, Electrochemical preparation and characterization of hybrid films composed of Prussian blue type metal hexacyanoferrate and conducting polymer, *Electrochimica Acta.* 46 (2001) 4065–4073. doi:10.1016/S0013-4686(01)00687-9.
- [78] M.A. Malik, R. Włodarczyk, P.J. Kulesza, H. Bala, K. Miecznikowski, Protective properties of hexacyanoferrate containing polypyrrole films on stainless steel, *Corros. Sci.* 47 (2005) 771–783. doi:10.1016/j.corsci.2004.07.022.
- [79] M.A. Malik, P.J. Kulesza, R. Włodarczyk, G. Wittstock, R. Szargan, H. Bala, Z. Galus, Formation of ultra-thin prussian blue layer on carbon steel that promotes adherence of hybrid polypyrrole based protective coating, *J. Solid State Electrochem.* 9 (2005) 403–411. doi:10.1007/s10008-005-0654-x.
- [80] J. Agrisuelas, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, H. Perrot, F. Vicente, Ionic exchanges of poly-(Azure A) studied by Ac-electrogravimetry, in: 2011: pp. 43–51. doi:10.1149/1.3640403.
- [81] J. Agrisuelas, A. Cuenca, A. Frau, D. Ferrús, J.J. García-Jareño, R. Sanchis-Gual, F. Vicente, Ageing Effect on the Electrochemical Properties in Poly(Azure A) Films, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) H593–H602. doi:10.1149/2.0791709jes.

- [82] C. Gabrielli, M. Keddam, F. Minouflet, H. Perrot, Investigations of the anodic behaviour of iron in sulfuric medium by the electrochemical quartz crystal microbalance under ac regime, *Mater. Sci. Forum.* 185–188 (1995) 631–640.
- [83] M. Sánchez, J. Gregori, C. Alonso, J.J. García-Jareño, H. Takenouti, F. Vicente, Electrochemical impedance spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores, *Electrochimica Acta.* 52 (2007) 7634–7641. doi:10.1016/j.electacta.2007.02.012.
- [84] C. Gabrielli, P. Moçotéguy, H. Perrot, D. Nieto-Sanz, A. Zdunek, An investigation of copper interconnect deposition bath ageing by electrochemical impedance spectroscopy, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 457–468. doi:10.1007/s10800-007-9459-1.
- [85] S. Nakayama, T. Kaji, T. Notoya, T. Osakai, Mechanistic study of the reduction of copper oxides in alkaline solutions by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta.* 53 (2008) 3493–3499. doi:10.1016/j.electacta.2007.12.019.
- [86] M. Xu, H.D. Dewald, Impedance studies of copper foil and graphite-coated copper foil electrodes in lithium-ion battery electrolyte, *Electrochimica Acta.* 50 (2005) 5473–5478. doi:10.1016/j.electacta.2005.03.051.
- [87] C.C. Ku, R. Liepins, *Electrical properties of polymers: chemical principles*, Hanser Publishers, 1987.
- [88] D. Benito, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, M. Keddam, H. Perrot, F. Vicente, An electrochemical impedance and ac-electrogravimetry study of PNR films in aqueous salt media, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 613–619. doi:10.1016/S1388-2481(02)00387-9.
- [89] D. Benito, J.J. García-Jareño, J. Navarro-Laboulais, F. Vicente, Electrochemical behaviour of poly(neutral red) on an ITO electrode, *J. Electroanal. Chem.* 446 (1998) 47–55.
- [90] S.J. Martin, V.E. Granstaff, G.C. Frye, A.J. Ricco, Using quartz crystal microbalances to simultaneously sense mass accumulation and solution properties, in: 1991: pp. 785–788.
- [91] S.J. Martin, V.E. Granstaff, G.C. Frye, Characterization of a quartz crystal microbalance with simultaneous mass and liquid loading, *Anal. Chem.* 63 (1991) 2272–2281.
- [92] R. Etchenique, E.J. Calvo, Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Gravimetric and Viscoelastic Studies of Nickel Hydroxide Battery Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A361–A367. doi:10.1149/1.1357170.
- [93] M.A. Mohamoud, A.R. Hillman, The effect of anion identity on the viscoelastic properties of polyaniline films during electrochemical film deposition and redox cycling, *Electrochimica Acta.* 53 (2007) 1207–1217. doi:10.1016/j.electacta.2007.01.042.

- [94] A. Arnau, T. Sogorb, Y. Jiménez, Circuit for continuous motional series resonant frequency and motional resistance monitoring of quartz crystal resonators by parallel capacitance compensation, *Rev. Sci. Instrum.* 73 (2002) 2724. doi:10.1063/1.1484254.
- [95] G. Vatankhah, J. Lessard, G. Jerkiewicz, A. Zolfaghari, B.E. Conway, Dependence of the reliability of electrochemical quartz-crystal nanobalance mass responses on the calibration constant, C_f : analysis of three procedures for its determination, *Electrochimica Acta.* 48 (2003) 1613–1622. doi:10.1016/S0013-4686(03)00083-5.
- [96] L. Rodríguez-Pardo, J.F. Rodríguez, C. Gabrielli, H. Perrot, R. Brendel, Sensitivity, noise, and Resolution in QCM sensors in liquid media, *IEEE Sens. J.* 5 (2005) 1251–1256. doi:10.1109/JSEN.2005.859257.
- [97] J.J. García-Jareño, C. Gabrielli, H. Perrot, Validation of the mass response of a quartz crystal microbalance coated with Prussian Blue film for ac electrogravimetry, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 195–200. doi:10.1016/S1388-2481(99)00168-X.
- [98] C. Gabrielli, M. Keddam, R. Torresi, Calibration of the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2657–2660. doi:10.1149/1.2086033.
- [99] C. Gabrielli, M. Keddam, N. Nadi, H. Perrot, Ions and solvent transport across conducting polymers investigated by ac electrogravimetry. Application to polyaniline, *J. Electroanal. Chem.* 485 (2000) 101–113. doi:10.1016/S0022-0728(00)00093-0.
- [100] N. Gu, L. Niu, S. Dong, Simultaneous determination of both the calibration constant in an electrochemical quartz crystal microbalance and the active surface area of a polycrystalline gold electrode, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 48–50. doi:10.1016/S1388-2481(99)00142-3.
- [101] D. Giménez-Romero, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, H. Perrot, F. Vicente, Electrochemical quartz crystal microbalance study of copper electrochemical reaction in acid medium containing chlorides, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) J32–J39. doi:10.1149/1.2181315.
- [102] J. Agrisuelas, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, J. Gregori, H. Perrot, F. Vicente, Usefulness of $F(dm/dQ)$ function for elucidating the ions role in PB films, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) F134–F140. doi:10.1149/1.2728038.
- [103] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, E. Perianes, F. Vicente, Use of RGB digital video analysis to study electrochemical processes involving color changes, *Electrochem. Commun.* 78 (2017) 38–42. doi:10.1016/j.elecom.2017.04.001.
- [104] A. Ait, A. Eddib, J. Douch, Y. Berghoute, M. Hamdani, R.M. Souto, Electrochemical behaviour of AISI 316 austenitic stainless steel in acidic media containing chloride ions, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 4614–4627.

- [105] A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, E. Matykina, Effect of Mo and Mn additions on the corrosion behaviour of AISI 304 and 316 stainless steels in H₂SO₄, *Corros. Sci.* 50 (2008) 780–794. doi:10.1016/j.corsci.2007.11.004.
- [106] F.V. Pedrós, Aplicabilidad de la microbalanza de cuarzo: ensayos con el poli (rojo neutro), Moliner-40, 2001. <http://books.google.es/books?id=CHNEQwAACAAJ>.
- [107] S. Bialozor, A. Kupniewska, Conducting polymers electrodeposited on active metals, *Synth. Met.* 155 (2005) 443–449. doi:10.1016/j.synthmet.2005.09.002.
- [108] A.M. Fenelon, C.B. Breslin, An investigation into the degradation of polyaniline films grown on iron from oxalic acid, *Synth. Met.* 144 (2004) 125–131. doi:10.1016/j.synthmet.2004.02.014.
- [109] D. Benito, C. Gabrielli, J.J. García-Jareño, M. Keddam, H. Perrot, F. Vicente, Study by EQCM on the voltammetric electrogeneration of poly(neutral red). The effect of the pH and the nature of cations and anions on the electrochemistry of the films, *Electrochimica Acta.* 48 (2003) 4039–4048. doi:10.1016/S0013-4686(03)00561-9.
- [110] M.K. Singh, H. Pal, A.S.R. Koti, A.V. Sapre, Photophysical Properties and Rotational Relaxation Dynamics of Neutral Red Bound to β -Cyclodextrin, *J. Phys. Chem. A.* 108 (2004) 1465–1474. doi:10.1021/jp035075e.
- [111] Photophysical Properties of the Cationic Form of Neutral Red - Singh - 1999 - Photochemistry and Photobiology - Wiley Online Library, (n.d.). <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1751-1097.1999.tb03323.x/full> (accessed March 5, 2017).
- [112] G. Inzelt, E. Csahók, Electrochemical quartz crystal microbalance studies of the formation and redox behavior of poly(neutral red) electrodes, *Electroanalysis.* 11 (1999) 744–748.
- [113] A.A. Karyakin, E.E. Karyakina, W. Schuhmann, H.-L. Schmidt, Electropolymerized azines: Part II. In a search of the best electrocatalyst of NADH oxidation, *Electroanalysis.* 11 (1999) 553–557.
- [114] J. Gregori, J.J. García-Jareño, F. Vicente, Determination of time dependence of passive layer on nickel from instantaneous mass/charge function $F(dm/dQ)$ in competitive passivation/dissolution conditions, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 683–687. doi:10.1016/j.elecom.2006.03.006.
- [115] F. Vicente, J. Gregori, J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, Cyclic voltammetric generation and electrochemical quartz crystal microbalance characterization of passive layer of nickel in a weakly acid medium, *J. Solid State Electrochem.* 9 (2005) 684–690. doi:10.1007/s10008-004-0643-5.
- [116] E. Sikora, D.D. Macdonald, Nature of the passive film on nickel, *Electrochimica Acta.* 48 (2002) 69–77. doi:10.1016/S0013-4686(02)00552-2.

- [117] J. Gregori, J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, F. Vicente, Growth of passive layers on nickel during their voltammetric anodic dissolution in a weakly acid medium, *Electrochimica Acta*. 52 (2006) 658–664. doi:10.1016/j.electacta.2006.05.051.
- [118] G. Barral, S. Maximovitch, F. Njanjo-Eyoke, Study of electrochemically formed Ni(OH)₂ layers by EIS, *Electrochimica Acta*. 41 (1996) 1305–1311.
- [119] J. Scherer, B.M. Ocko, O.M. Magnussen, Structure, dissolution, and passivation of Ni(111) electrodes in sulfuric acid solution: An in situ STM, X-ray scattering, and electrochemical study, *Electrochimica Acta*. 48 (2003) 1169–1191. doi:10.1016/S0013-4686(02)00827-7.
- [120] G. Sauerbrey, Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung, *Z. Für Phys.* 155 (1959) 206–222. doi:10.1007/BF01337937.
- [121] M. Nakamura, N. Ikemiya, A. Iwasaki, Y. Suzuki, M. Ito, Surface structures at the initial stages in passive film formation on Ni(1 1 1) electrodes in acidic electrolytes, *J. Electroanal. Chem.* 566 (2004) 385–391. doi:10.1016/j.jelechem.2003.11.050.
- [122] M. Keddam, H. Takenouti, N. Yu, TRANSPASSIVE DISSOLUTION OF Ni IN ACIDIC SULFATE MEDIA: A KINETIC MODEL., *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 2561–2566.
- [123] Z.I. Kudryavtseva, L.A. Burkal'tseva, A.G. Pshenichnikov, Surface properties of nickel electrodes in an alkaline electrolyte: An ellipsometry study, *Russ. J. Electrochem.* 40 (2004) 1208–1213. doi:10.1023/B:RUEL.0000048656.31084.12.
- [124] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, D. Gimenez-Romero, F. Vicente, An approach to the electrochemical activity of poly-(phenothiazines) by complementary electrochemical impedance spectroscopy and Vis-NIR spectroscopy, *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 6128–6135. doi:10.1016/j.electacta.2009.12.092.
- [125] M. Cappadonia, J. Divisek, der H. von, U. Stimming, Oxygen evolution at nickel anodes in concentrated alkaline solution, *Electrochimica Acta*. 39 (1994) 1559–1564. doi:10.1016/0013-4686(94)85135-2.
- [126] M. Grdeń, K. Klimek, EQCM studies on oxidation of metallic nickel electrode in basic solutions, *J. Electroanal. Chem.* 581 (2005) 122–131. doi:10.1016/j.jelechem.2005.04.026.
- [127] G. Schrebler, J.R. Vilche, A.J. Arvia, RATE PROCESSES RELATED TO THE HYDRATED NICKEL HYDROXIDE ELECTRODE IN ALKALINE SOLUTIONS., *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 1578–1587.
- [128] R. Barnard, C.F. Randell, F.L. Tye, Studies concerning charged nickel hydroxide electrodes. Part III. Reversible potentials at low states of charge, *J. Electroanal. Chem.* 119 (1981) 17–24.

-
- [129] S.B. Saidman, The effect of pH on the electrochemical polymerisation of pyrrole on aluminium, *J. Electroanal. Chem.* 534 (2002) 39–45. doi:10.1016/S0022-0728(02)01102-6.
- [130] J.J. García-Jareño, A. Sanmatías, F. Vicente, C. Gabrielli, M. Keddad, H. Perrot, Study of Prussian Blue (PB) films by ac-electrogravimetry: Influence of PB morphology on ions movement, *Electrochimica Acta.* 45 (2000) 3765–3776.
- [131] O. Diaz-Morales, D. Ferrus-Suspedra, M.T.M. Koper, The importance of nickel oxyhydroxide deprotonation on its activity towards electrochemical water oxidation, *Chem. Sci.* 7 (2016) 2639–2645. doi:10.1039/c5sc04486c.
- [132] E.M. Shembel, R.D. Apostolova, V.M. Nagirnyi, Electrolytic nickel oxides in the electrodes of lithium secondary batteries, *Russ. J. Electrochem.* 40 (2004) 36–43. doi:10.1023/B:RUEL.0000012072.31361.5d.