

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA**  
**Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial**



**Intercambio iónico durante el proceso redox en el sistema polipirrol perclorato de litio. Estudio mediante técnicas experimentales y de simulación de Dinámica Molecular.**

**Titulación:** INGENIERÍA INDUSTRIAL  
**Intensificación:** GENERAL  
**Alumno/a:** Martín Ramírez Andreu  
**Director/a/s:** Dr. Jose Javier López Cascales  
Dr. Antonio Jesús Fernández Romero

Cartagena, Junio de 2008





## **PRÓLOGO**

Antes de terminar el proyecto quisiera mostrar mi agradecimiento a todas aquellas personas que, de una u otra forma, han colaborado para hacerlo realidad.

Por una parte agradecer al Departamento de Arquitectura y Tecnología de la Edificación, Área de Químico-Física, de la UPCT el poner a mi disposición los medios materiales necesarios para la ejecución de este trabajo y muy especialmente a mis profesores Dr. José Javier López Cascales y Dr. Antonio Jesús Fernández Romero la dedicación y atención recibida.

Por otro lado también quiero aprovechar estas líneas para mostrar mi agradecimiento a mis padres por darme la posibilidad de estudiar esta carrera y por su apoyo; a mis padrinos porque siempre me han animado a continuar y a mi novia por su paciencia, por todas esas tardes sin salir para poder concluir este trabajo. Muchas gracias a todos.



## ÍNDICE

<b>1. Introducción al estudio de los polímeros conductores</b>	<b>4</b>
<b>2. Polímeros conductores</b>	
<b>2.1. Introducción</b>	<b>7</b>
<b>2.2. La conductividad</b>	<b>11</b>
<b>2.3. Propiedades y aplicaciones</b>	<b>15</b>
<b>2.4. Proceso redox</b>	<b>16</b>
<b>2.5. Técnicas experimentales para el seguimiento de la oxidación de una película de polímero conductor</b>	<b>19</b>
<b>2.5.1. Voltametría cíclica</b>	<b>19</b>
<b>2.5.2. Cronoamperometria</b>	<b>21</b>
<b>3. Objetivos del trabajo</b>	<b>23</b>
<b>4. Equipos utilizados</b>	<b>27</b>
<b>5. Síntesis del polipirrol</b>	<b>32</b>
<b>5.1. Reactivos</b>	<b>32</b>
<b>5.2. Generación de la película polimérica</b>	<b>33</b>
<b>6. Estudio experimental del tipo de intercambio iónico producido durante el proceso redox de la película PPy/CIO<sub>4</sub></b>	<b>40</b>
<b>6.1. Estudio Voltamétrico a distintas concentraciones de electrolito. Tratamiento de Nernst y Butler-Volmer</b>	<b>40</b>
<b>6.2. Estudio del intercambio iónico mediante la técnica de EDX</b>	<b>45</b>
<b>7. Técnica de simulación de Dinámica Molecular</b>	<b>48</b>
<b>7.1. Introducción</b>	<b>48</b>
<b>7.2. Campo de fuerzas</b>	<b>52</b>
<b>7.3. Condiciones frontera o de borde</b>	<b>55</b>
<b>7.4. Sistema físico en estudio</b>	<b>56</b>
<b>7.5. Técnica de modelado</b>	<b>57</b>



<b>8. Resultados</b>	<b>62</b>
<b>9. Conclusiones</b>	<b>78</b>
<b>10. Referencias</b>	<b>79</b>



## 1. Introducción al estudio de los polímeros conductores.

Una de las propiedades más atractivas de los polímeros orgánicos clásicos, como el poliestireno, polipropileno, nylon, etc, ha sido la capacidad de actuar como excelentes aislantes eléctricos. Sin embargo, siempre ha existido un gran interés en la posibilidad de producir polímeros que actuasen como conductores eléctricos. Con ello se pretendía combinar en un mismo material las propiedades eléctricas de un semiconductor con las de un polímero. Estos nuevos materiales, a los que se han denominado polímeros conductores, podrían revolucionar la industria eléctrica y electrónica al combinar excelentes propiedades económicas (fácil preparación y bajo coste de fabricación), mecánicas (flexibilidad, ligereza y resistencia al impacto) y químicas (como la resistencia a la corrosión). Los polímeros conductores son un ejemplo del progreso científico y técnico del desarrollo y estudio de nuevos materiales.

En 1800 se observó que un material de goma natural (normalmente un excelente aislante eléctrico) podía aumentar su conductividad mediante la adición de negro de humo, material que tiene conductividad natural.

En 1888 Dennsted publicó un trabajo en el que dio a conocer el polipirrol, pero su conductividad eléctrica no fue estudiada hasta 1963.

El estudio sistemático en este campo comenzó en la década de los 60. La oxidación llegó a ser el método general para sintetizar compuestos poliaromáticos y poliheterociclos, con conductividades hasta  $0.1 \text{ S cm}^{-1}$ . En estos tiempos, los resultados causaron un gran impacto y expectación en el mundo científico, porque aparentemente se revelaba la paradoja de que los polímeros orgánicos, familia de aislantes bien conocidos, pasaron a ser conductores [1].

El año 1968 Dall'Ohio y col. iniciaron la síntesis electroquímica de polímeros conductores y obtuvieron el llamado negro de pirrol, con una conductividad eléctrica de  $8 \text{ S cm}^{-1}$ .



En un artículo titulado “Structure and conductivity of organic polymers”, publicado en 1969, se decía que una compleja formación de aceptores o donadores de electrones incrementaba la conductividad eléctrica en varios ordenes de magnitud.

Antes del 1973 sólo un polímero, el polisulfonitrilo, era conocido por tener una apreciable conductividad, alrededor de  $10^3 \text{ S cm}^{-1}$ , pero el interés por este polímero decreció debido a la naturaleza explosiva de su monómero,  $\text{S}_2\text{N}_2$ . Posteriormente, se investigó la posibilidad de aumentar la conductividad de este elastómero natural mediante el dopado con un aceptor de electrones como el bromuro. Como resultado se alcanzó una conductividad de  $10^4 \text{ S cm}^{-1}$ .

En 1973, Walatka, Labes y Peristein observaron que los cristales poliméricos de politiazina ( $(\text{SN}_x)$ ) en lugar de tener propiedades características de los semiconductores, como se creía, llegaban a comportarse como conductores metálicos. Este descubrimiento aumentó el interés por los nuevos materiales, ya que se desterraba la idea de que fueran intrínsecamente aislantes y se demostraba que podían pasar a ser conductores sin la adición de partículas de materiales conductores.

Unos años después, en 1977, se demostró que el poliacetileno presenta propiedades metálicas y semiconductoras si se le somete a modificaciones como la oxidación o la reducción parcial con aceptores o donadores de electrones.

En otros experimentos llevados a cabo en 1979 por Díaz y col. con negro de pirrol [2] [3], electrogenerado en acetonitrilo sobre electrodos de platino, se llegó a obtener valores de conductividad iguales a  $100 \text{ S cm}^{-1}$ . La diferencia principal entre este negro de pirrol y el obtenido anteriormente por Dall’Ohio y col. se debe a que en este caso las películas son continuas y pueden ser despegadas del electrodo de platino. Estos trabajos hicieron que la generación electroquímica de polímeros conductores cobrara un especial interés a partir de este momento.

En 1983, Genies y Bidan [4] estudiaron el mecanismo de generación del polipirrol, llegando a la conclusión de que se trataba de una dimerización de radicales.



En 1986, Satoh y col. [5] mejoraron las condiciones de polimerización del polipirrol, obteniendo conductividades de  $500 \text{ S cm}^{-1}$ . Estos autores llegaron a la conclusión de que había una concentración límite de dopante en el polímero.

Un año más tarde, en 1987, Ferraris y Skiles [6] estudiaron los polímeros obtenidos a partir de diversos monómeros de anillos de tres heterociclos.

Dentro del campo de los monómeros de los mencionados anillos de tres heterociclos, son de destacar los estudios realizados por el equipo de Brillas en la década de los noventa [7-9] sobre la síntesis, electropolimerización y comportamiento electroquímico del 2,5-di-(2-tienil)-pirrol, así como los trabajos del mencionado equipo en la misma década [10,11], sobre el 2,5-di-(2-tienil)-tiofeno.





## 2. Polímeros conductores.

### 2.1. Introducción.

A principios de la década de los años 70, un estudiante de Hideki Shirakawa (en aquel entonces en el Instituto Tecnológico de Tokio) se encontraba realizando la síntesis de un polímero conocido como poliacetileno a partir del gas de acetileno (esta reacción se conocía desde los años 50). En lugar de obtener algo el esperado polvo oscuro y opaco, el estudiante obtuvo una película lustrosa, con apariencia de aluminio y al mismo tiempo flexible, similar al plástico usado en embalaje. Dicho producto presentaba, además, una conductividad inusualmente elevada. Al investigar el origen de estos asombrosos cambios, resultó que tal “alquimia” había sido originada por un error. Durante el proceso de polimerización, el mencionado estudiante agregó por lo menos mil veces más catalizador que el requerido en las instrucciones de preparación. Aunque la función del catalizador es favorecer la reacción de polimerización, una cantidad excesiva de este reactivo provocó importantes cambios en la estructura del polímero. Es este un ejemplo más de *serendipia*, fenómeno tan frecuente en la investigación científica a lo largo de la historia.

A partir de ese momento, el estudio de los polímeros conductores se convirtió en blanco de atención de Shirakawa, así como de otros grupos de investigadores, entre los que destacaban Alan G. MacDiarmid y Alan J. Heeger. En el verano de 1977 estos tres científicos dieron a conocer sus descubrimientos en relación con las propiedades conductoras de algunos materiales poliméricos en los que habían centrado sus estudios. Su contribución fue considerada como un gran avance, hasta el punto de que se les concedió el premio Nóbel de química en el año 2000 “Por el descubrimiento y Desarrollo de los Polímeros Conductores” (figura 2.1.1).

El desarrollo de la ciencia de los polímeros conductores modificó extraordinariamente el concepto de los polímeros, también llamados plásticos, que

hasta este momento eran considerados como materiales aislantes, y que ahora podían ser sintetizados en su forma conductora. Desde entonces la investigación en este campo se ha desarrollado considerablemente y ha dado lugar a importantes aplicaciones. Los primeros polímeros conductores no eran procesables ni estables. Hoy disponemos de polímeros conductores solubles, por lo tanto, fácilmente procesables como polvos, películas o fibras.



### **Premio Nóbel de Química 2000**

"Por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores"



**Alan J. Heeger**

1/3 del premio  
EEUU

Universidad de California  
Santa Barbara, CA, USA

b. 1936



**Alan G. MacDiarmid**

1/3 del premio  
EEUU y Nueva Zelanda

Universidad de  
Pensilvania  
Filadelfia, PA, USA

b. 1927



**Hideki Shirakawa**

1/3 del premio  
Japón

Universidad de Tsukuba  
Tokyo, Japón

b. 1936

*Figura 2.1.1: Premios Nóbel en Química año 2000*

Los polímeros conductores son materiales formados por largas cadenas hidrocarbonadas con dobles enlaces alternos, o conjugados. Cuando extraemos un electrón de uno de estos dobles enlaces se genera un radical catión, también llamado polarón, y al seguir oxidando se puede arrancar un segundo electrón para formar un dicatión, o bipolarón, que es muy estable. Esta carga positiva puede desplazarse por la



cadena pasando de un doble enlace a otro conduciendo de este modo la electricidad. La extracción de electrones, u oxidación, puede ser continuada formándose más de un catión por cadena (hasta uno cada tres unidades monoméricas).

Por otro lado, los materiales tienden a ser neutros, tal y como nos indica el Principio de Electroneutralidad. De este modo, un material lleno de cargas positivas necesita ser compensado por algo y debido a que la oxidación del material se lleva a cabo en una celda electroquímica alguno de los componentes de dicho sistema tendrá esa responsabilidad. Los electrodos están fijos y el disolvente es habitualmente neutro, pero debido precisamente a este último hecho se añade un electrolito que permite la conducción iónica a través del mencionado disolvente. Este electrolito (una sal o a veces un ácido) está formado por especies positivas (cationes) y negativas (aniones), siendo estas últimas las que compensarán las cargas positivas generadas en nuestro polímero (los cationes se desplazarán al electrodo contrario para compensar las cargas negativas allí generadas manteniéndose nuevamente el Principio de Electroneutralidad).

Tal y como decíamos la oxidación electroquímica de un polímero neutro tiene lugar a través de la generación de cargas positivas a lo largo de las fibras poliméricas en la interfase polímero/electrolito. La presencia de cargas positivas favorece los procesos de repulsión entre fibras y la apertura de canales con la consiguiente penetración de contraiones en el interior de la película.

Los procesos inversos de expulsión de contraiones, eliminación de las cargas positivas a lo largo de las fibras, interacciones de Van der Waals y cierre de la estructura polimérica ocurren durante la reducción. La apertura y cierre de canales a lo ancho de una película polimérica, relacionados con un potencial eléctrico, mimetiza procesos similares a través de membranas biológicas.

Cuando hablamos de los polímeros conductores, generalmente nos referimos a diferentes clases de materiales poliméricos: policonjugados o conjugados, composites, metal-polímero, complejos de transferencia de carga que tienen al menos un componente polimérico, etc. De todos estos los que nos interesan son los materiales policonjugados y en ellos nos vamos a centrar en este proyecto. Las familias más comunes de polímeros conductores son derivados de: poliacetileno, polianilina, polipirrol poliparafenileno y politiofeno, cuyas estructuras se muestran a continuación en la figura 2.1.2:

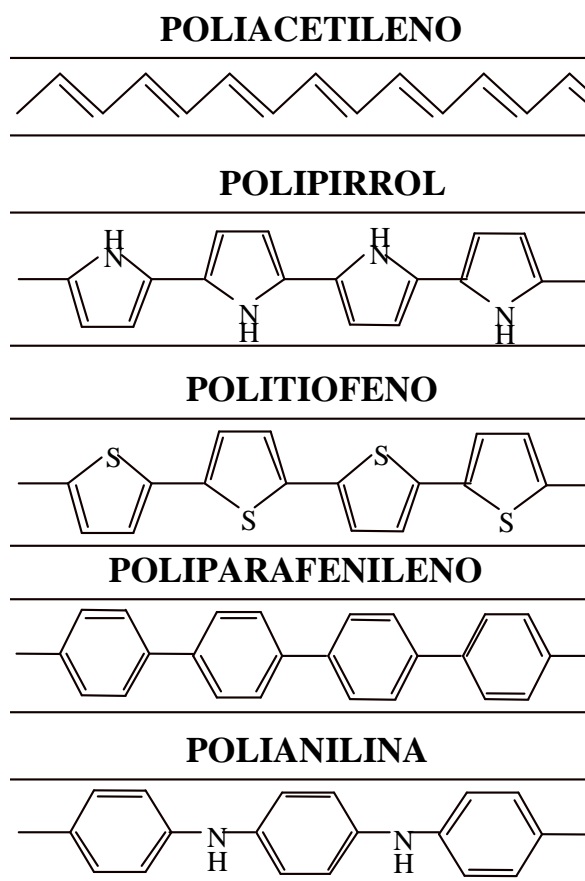


Figura 2.1.2: Familias más comunes de polímeros conductores

## 2.2. La conductividad.

La conductividad electrónica en los polímeros conductores es debida a la facilidad de saltos electrónicos entre las cadenas. Dichos saltos electrónicos suceden gracias a la presencia de agentes dopantes, los cuales modifican la cantidad de electrones entre las bandas. Al dopar el poliacetileno con vapor de yodo, Shirakawa y sus colaboradores lograron aumentar la conductividad del poliacetileno en mil millones de veces por vez primera [42]. Desde entonces se ha podido emplear el dopaje en diversos polímeros, como las polianilinas, el polipirrol, el politiofeno, etc., logrando nuevamente un aumento considerable de la conductividad [41, 52-55].

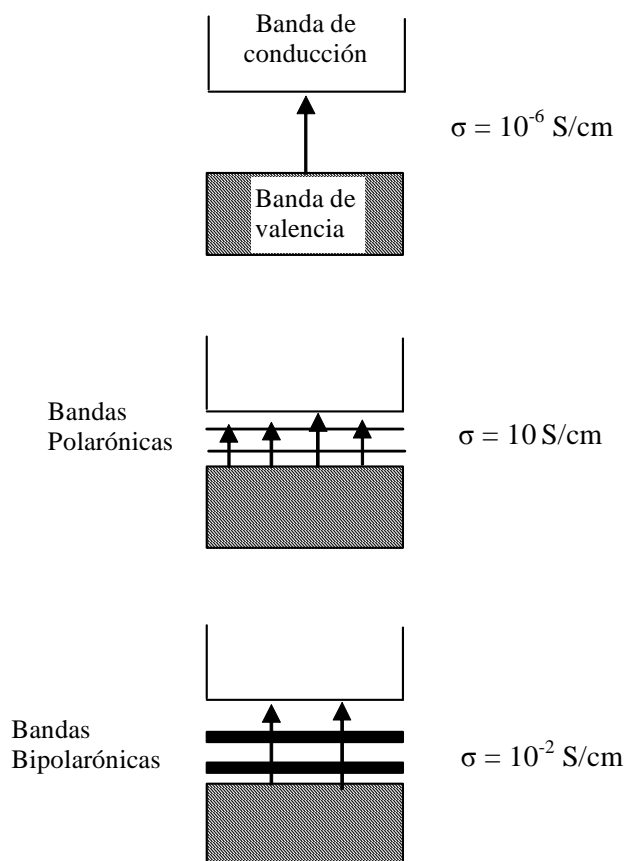


Figura 2.2.1: Transiciones energéticas en niveles polarónicos y bipolarónicos oxidados y neutros.



Para comprender un poco mejor la conductividad de los polímeros conductores, existen varios modelos. Cabe destacar que esta conductividad es compleja y depende de su preparación y dopado.

En los materiales conductores el flujo eléctrico se relaciona con la libertad de movimiento de los electrones a través del material, dentro y a través de estados discretos de energía conocidos como bandas. Cada banda tiene una capacidad finita de ser ocupada por electrones y las bandas también pueden estar vacías. El movimiento de los electrones únicamente ocurre cuando el material posee bandas parcialmente ocupadas. No hay conducción cuando las bandas están completamente llenas ni en bandas vacías, como es el caso de los aislantes. Los metales, por su parte, poseen bandas llenas, llamadas banda de valencia, mientras que la banda superior a esta en energía es conocida como banda de conducción, que está parcialmente llena y es responsable del movimiento de los electrones. Los polímeros ordinarios tienen una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía, las cuales están muy separadas energéticamente y, por lo tanto, se comportan como aislantes.

En los materiales aislantes existe una importante separación energética entre la banda de conducción y la de valencia, mientras que en los semiconductores esta separación es algo menor.

En los semiconductores extrínsecos los dopantes conocidos como tipo aceptores quitan electrones de la banda de valencia, lo cual deja a la molécula cargada positivamente. Por su parte los donadores agregan electrones a la banda de conducción; de esta manera, la carga de la molécula es de signo negativo. Los polímeros conductores deben su conductividad a la aparición de "islas" de carga que pueden ser de tres tipos distintos, llamados solitones, polarones y bipolarones [41]. Los polímeros conductores conjugados, al tener anillos aromáticos, no forman solitones pero sí polarones (radical catiónico) o bipolarones (un par de polarones con spin opuesto). Cuando se tienen altos niveles de dopado en las cadenas poliméricas, las islas se empiezan a traslapar, lo cual da como resultado bandas semi-llenas, que

permiten a los electrones fluir libremente a través de ellas y convierten así, al polímero, en un conductor de electricidad. Esta formación de islas de carga la podemos lograr de varias formas. Una de ellas es el dopado electroquímico con el cual el polímero conductor puede oxidarse o reducirse introduciendo iones negativos o positivos y otra forma es mediante el fotodopado en el cual en vez de realizarse por iones se realiza por fotones.

A continuación, en la figura 2.2.2, se muestra un pequeño esquema en el que podemos contrastar la conductividad eléctrica de estos polímeros conductores con la de algunos metales, observando que se encuentran en el rango entre el mercurio y el silicio.

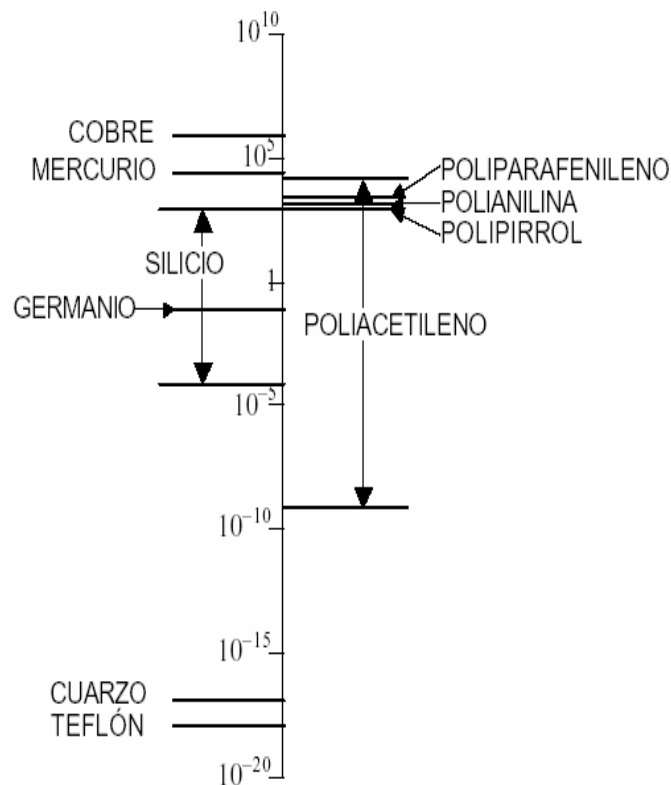


Figura 2.2.2: Conductividad (S/cm) de algunos metales

Además de la variación en la conductividad, el cambio de estado del polímero conductor debido al dopado puede provocar cambios en otras propiedades de mismo, como por ejemplo el color del polímero, el volumen o la porosidad. Estas propiedades están relacionadas con el estado de oxidación del polímero, y este estado se encuentra



bajo control electroquímico. Esto quiere decir que el polímero neutro, el polímero totalmente oxidado, o cualquier estado intermedio, pueden alcanzarse aplicando el potencial adecuado y en cada estado el polímero presentará distintas propiedades.

### **2.3. Propiedades y aplicaciones.**

Además de la conductividad eléctrica, estos materiales tienen propiedades relacionadas con su comportamiento electroquímico dignas de destacar. Podemos citar las siguientes:

- Capacidad de almacenamiento de carga, fácilmente detectable con los estudios de comportamiento electroquímico del material.
- Propiedades electrocrómicas, basadas en el cambio de color al modificar el estado de oxidación del polímero [48-51].
- Propiedades electroquímomecánicas, consistentes en la variación de volumen del polímero en los procesos de oxidación y reducción. Este hecho fue observado el año 1982 por Murria y Bourgmayer [34]. Okabayashi [35] estudió el cambio de volumen durante el proceso de dopado de la polianilina, obteniendo un aumento del 120%, aplicación muy interesante en el campo de los músculos artificiales [43-47]. Se han realizado estudios similares sobre otros polímeros conductores, como el polipirrol [36] y el politiofeno [37], así como para el acetileno [38].
- Propiedades electrocatalíticas, que presentan selectividad en determinadas reacciones [39]. En este campo, Dong y Ding [40], en el año 1988, compararon el comportamiento electroquímico del ferrocianuro potásico trabajando con un electrodo de platino y con un electrodo recubierto con un film de polipirrol. Estos autores encontraron un aumento en la reversibilidad del proceso en el segundo caso, hecho que atribuyeron a la mayor rugosidad del film polimérico





(que implica más superficie específica), a su carga positiva (interacciones electrostáticas) y la permeabilidad del film. Adscribieron la rápida transferencia de electrones en el proceso redox, a los centros activos del film polimérico que actúan como mediadores de la reacción.

- Electrodisolución, en que el polímero generado sobre el electrodo en un proceso de oxidación puede volverse a disolver en el mismo medio en un proceso de reducción. Estudios realizados por Brillas, Carrasco, Otero y col. Con el 2,5-di(-2tienl)-pirrol, muestran que este polímero conductor se comporta como un metal orgánico.
- Procesos de relajación, observados como resultado de los cambios estructurales que tienen lugar en las formas oxidada y neutra del polímero.
- Propiedades de inhibición de la corrosión [56]. Sathiyarayanan y col. [57,58] estudiaron en medio ácido la inhibición de la corrosión del hierro utilizado polietoxianilina y poli(o-metoxianilina) disueltas en etanol como inhibidor. Este efecto se siguió por el método Tafel, impedancia faradaica y pérdida de masa. Asimismo, Haase y Beck [59] consideraron la capacidad de inhibición de la corrosión de polipirroles N-sustituídos electrodepositados sobre hierro, encontrando factores negativos como la porosidad y las propiedades oxidantes del polímero dopado.

Las propiedades indicadas han permitido proyectar distintas aplicaciones tecnológicas de los polímeros conductores. Las más importantes son las siguientes:

- ✓ Electrodo polimérico en baterías recargables [60-63], atendiendo a la capacidad de polímeros conductores, como el polipirrol, de ser dopados y desdopados de forma reversible por métodos electroquímicos [64,65].
- ✓ Recubrimientos protectores antiestáticos [66]. El efecto perjudicial de la electricidad estática sobre componentes electrónicos, producida



generalmente por rozamiento con el material envasado, se puede evitar utilizando un polímero conductor, aprovechando así también su propiedad de almacenamiento de carga. De esta forma la carga queda retenida en el propio material del envase.

- ✓ Dispositivos electrocrómicos [67], empleados en ventanas inteligentes, pantallas planas, dispositivos de visualización, espejos adaptables y filtros ópticos.
  
- ✓ Membranas [68-71] y materiales adaptables.
  
- ✓ Músculos artificiales [43-47], que consisten en un sistema tricapas, dos capas poliméricas adheridas a una cinta no conductora y flexible que experimenta un movimiento orientado al aplicar una corriente eléctrica.
  
- ✓ Sensores, basados en enlazar un enzima específico sobre el film polimérico depositado sobre el electrodo [72-78].
  
- ✓ Otros: electrodos modificados, supercondensadores, electrolitografía, electrofotografía [79], y electrorreprografía.

Las aplicaciones tecnológicas de los polímeros conductores están limitadas por la baja procesabilidad y estabilidad de estos materiales. Se puede mejorar su procesabilidad trabajando con polímeros fusibles (degradables) o bien con polímeros solubles. Como los polímeros conductores se descomponen térmicamente, la única alternativa válida es obtener materiales solubles.

## **2.4. Procesos redox.**

Los procesos de oxidación y reducción en películas de polímeros conductores son reacciones en el estado sólido que pueden ser controladas electroquímicamente



[82]. Estos procesos son responsables de sus propiedades de interés tecnológico: cambios en la conductividad [80,83], capacidad de almacenamiento de carga [84,85], propiedades electrocrómicas [86,87], etc.

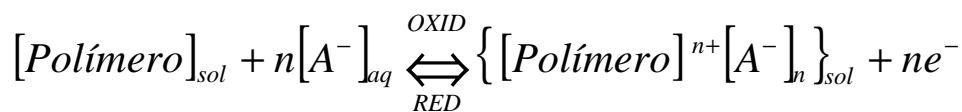
Cuando un polímero electroactivo, introducido en una disolución electrolítica, es sometido a un potencial eléctrico adecuado se oxida, o reduce, hasta alcanzar un estado de equilibrio transcurrido un cierto tiempo. Este estado está caracterizado por un determinado grado de oxidación, que viene dado por la cantidad de carga eléctrica que la película ha sido capaz de almacenar.

Si en este momento se altera el valor del potencial se producen cambios importantes en el estado de oxidación de la película: este aumenta si el nuevo potencial es más anódico que el inicial (se ha producido una oxidación), o disminuye en caso contrario (reducción).

En el proceso de oxidación, se produce una transferencia de electrones desde el polímero hasta el electrodo [88]. De este modo, el polímero adquiere cargas positivas distribuidas a lo largo de las cadenas que lo forman. Para mantener la electroneutralidad debe producirse la entrada de contraiones desde la disolución hasta los centros positivos, a través de la película, en un proceso conocido como dopado electroquímico. El fenómeno es reversible: durante la reducción se transfieren electrones desde el electrodo hasta las cadenas de polímero, reduciendo las cargas positivas presentes en las cadenas poliméricas, y los aniones que formaban parte de la matriz polimérica son expulsados hacia la disolución. (Nota: en este apartado consideraremos que el polímero se encuentra dopado con un anión pequeño, por lo que durante un proceso redox se producirá únicamente un intercambio aniónico. Este intercambio no suele ser exclusivamente aniónico, aunque sí mayoritario, y por tanto, consideraremos que sólo existe entrada/salida de aniones. En caso de que el anión dopante sea de gran tamaño, el intercambio mayoritario será catiónico. A continuación presentaremos una explicación del comportamiento redox del PPy basándonos en un intercambio exclusivamente aniónico).



El proceso completo puede resumirse de la siguiente forma:



Desde el punto de vista molecular el proceso de dopado es equivalente al de plastificación. La presencia de cargas positivas a lo largo de las cadenas provoca su repulsión, lo que favorece la apertura de la estructura y la creación de canales y huecos. El hecho está favorecido por la penetración de aniones procedentes de la disolución, que pueden ser muy voluminosos puesto que frecuentemente están solvatados [89]. Esto trae consigo cambios en la conformación de las cadenas y, consecuentemente, aumentos de volumen [90,91]. El proceso no es instantáneo, por lo que se puede hablar de un proceso de relajación estructural [87, 92], paralelo a los demás procesos de difusión de iones y transferencia de carga eléctrica. Entendemos como relajación aquel proceso en el que un polímero amorfo alcanza un estado de equilibrio termodinámico, tras haber sido sometido a algún tipo de perturbación, mediante cambios en la conformación de las cadenas que lo forman [93-95].

Durante el proceso de reducción o desdopado también tienen lugar fenómenos de relajación estructural, que no afectan a la cinética del proceso en la misma medida que durante el proceso de oxidación, y, por lo tanto, son más difíciles de observar en las respuestas electroquímicas. La razón es que la oxidación requiere de una apertura de la estructura que permita la entrada de contraiones al interior de la película. Por el contrario, durante la reducción se expulsan los contraiones hacia la disolución, lo cual no ofrece dificultad. Sólo después de completarse el proceso tendrán lugar movimientos moleculares de cierre de la estructura que no afectarán al proceso de reducción.

La fuerza impulsora de la relajación es la variación del potencial eléctrico, en forma de salto o barrido. La consecuencia más importante es un aumento considerable en la conductividad eléctrica de la película [82, 96-98].



Usualmente este tipo de procesos ha sido tratado en la literatura como transiciones en estado sólido y en la fase amorfa, a través de procesos de nucleación [99], transiciones metal – no metal (o conductor – no conductor) [100] o reacciones electroquímicas en el estado sólido [101]. Estos tratamientos atribuyen el control cinético del proceso de oxidación, bien a los fenómenos de difusión de iones a través del polímero, o bien, a la conducción y transferencia de la carga eléctrica o a reacciones químicas.

## **2.5. Técnicas experimentales para el seguimiento de la oxidación de una película de polímero conductor.**

Los procesos electroquímicos pueden ser muy complejos. Además de etapas de transferencia de electrones, pueden tener lugar diversas reacciones químicas acopladas entre sí, así como procesos superficiales de adsorción. Por otro lado, dado que las relaciones electródicas son de naturaleza heterogénea, los procesos de transporte y difusión de materia jugarán un papel importante, constituyendo frecuentemente la etapa dominante.

En la actualidad los electroquímicos disponen de un amplio rango de técnicas que permiten determinar todos los parámetros cinéticos y electroquímicos relacionados con los procesos electródicos [102]. Dos técnicas electroquímicas de medida a destacar serían:

### **2.5.1. Voltametría Cíclica**

Conocida también como “barridos de potencial”, es posiblemente la técnica que más información proporciona acerca del comportamiento de un sistema electroquímico. Consiste en aplicar al electrodo una variación lineal del potencial eléctrico, en forma de ciclos consecutivos, desde un potencial ( $E_1$ ) hasta otro valor ( $E_2$ ), a una velocidad de barrido determinada ( $m$ ), como vemos en la siguiente figura.

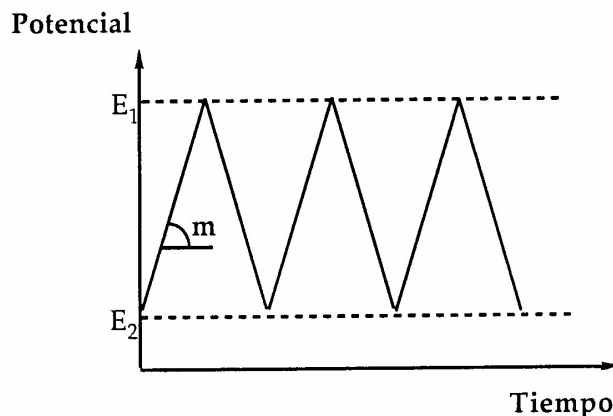


Figura 2.5.1: Variación del potencial eléctrico aplicado sobre el electrodo con el tiempo, en un experimento de voltametría cíclica.

La respuesta del sistema se registra con la forma de una curva intensidad – potencial, conocida como curva potenciodinámica o voltagrama, de la que la siguiente figura constituye un claro ejemplo.

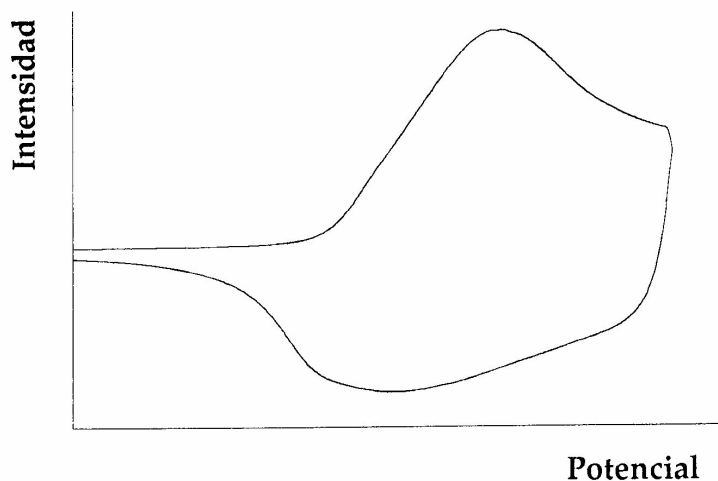


Figura 2.5.2: Representación de la respuesta voltamétrica asociada a un proceso electroquímico sencillo.

En principio las dos partes de la curva (oxidación y reducción) deberían ser simétricas, es decir, los máximos deberían darse al mismo valor del potencial, si el proceso fuese totalmente reversible [92]. Esto no ocurre por varias razones: condiciones de síntesis de la película, velocidad de barrido, procesos de relajación, etc.

### 2.5.2. Cronoamperometría

Es una de las técnicas electroquímicas más sencillas. En el estudio y seguimiento de los fenómenos de relajación estructural que tiene lugar durante la oxidación electroquímica de polímeros electroactivos, se revela además como la técnica más útil y adecuada. Consiste en hacer pasar el potencial instantáneamente desde un valor  $E_1$  a otro valor  $E_2$  (mayor o menor que  $E_1$ ), una sola vez, o en forma de ciclos sucesivos.

Cuando se realiza un único salto de potencial entre  $E_1$  y  $E_2$ , la técnica se denomina polarización. Esta puede ser anódica, cuando tiene lugar una oxidación, por ser  $E_2 > E_1$ , o catódica si  $E_2 < E_1$ , teniendo lugar una reducción. En la siguiente figura se representa un esquema potencial – tiempo correspondiente a un proceso de polarización anódica.

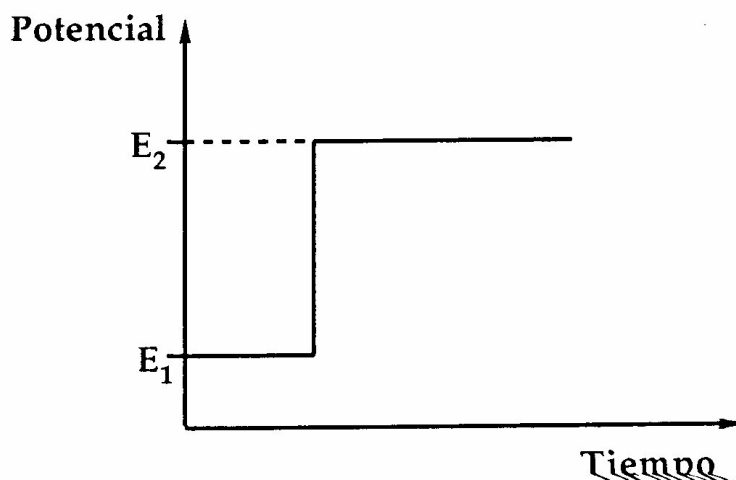


Figura 2.5.3: Representación de un salto de potencial en un proceso de polarización anódica, en el que  $E_2 > E_1$

La respuesta en corriente se registra en forma de diagramas intensidad – tiempo, conocidos como cronoamperogramas.

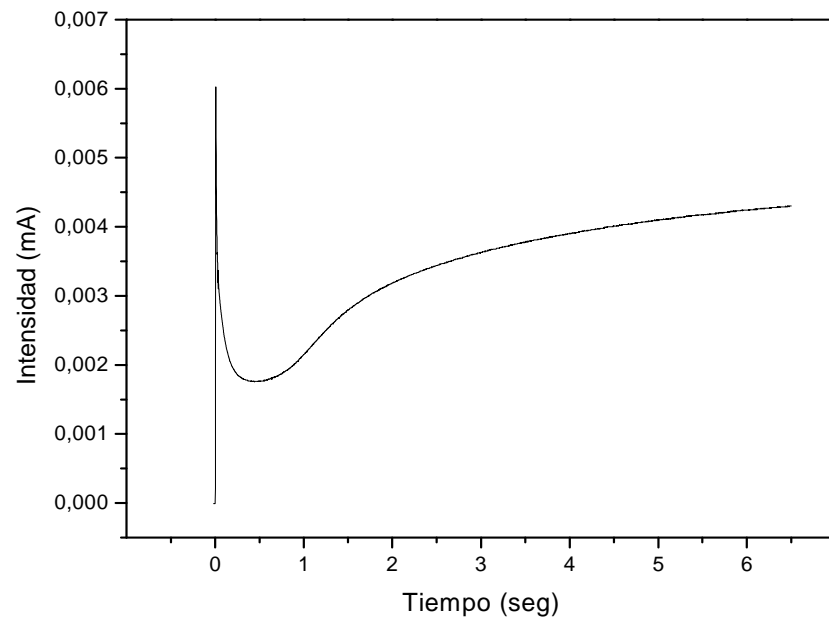


Figura 2.5.4: Representación de la respuesta en corriente, cronoamperograma.





### 3. Objetivos del trabajo.

Tradicionalmente, el progreso de la ciencia se ha basado en dos enfoques clásicos:

*La realización de ensayos experimentales*, los cuales nos permiten obtener mediciones de las propiedades de un determinado sistema, expresadas en forma numérica.

*El desarrollo de modelos teóricos*, usualmente bajo la forma de ecuaciones matemáticas, del sistema en estudio, y su operación con el fin de validarlos o rechazarlos, utilizando como criterio su capacidad de entregar una descripción adecuada del comportamiento del sistema.

Una de las limitaciones que han estorbado de alguna manera el perfeccionamiento de los modelos teóricos, es la incapacidad de someterlos a verificación más allá de unos pocos casos, lo bastante simples como para permitir soluciones exactas. En la actualidad con la simulación por ordenador y el poder de cálculo que nos proporciona los ordenadores podemos estudiar sistemas antes impensables.

El marco de este trabajo se encuadra dentro de un tema de gran interés básico y con un evidente potencial de aplicación tecnológico dentro del estudio de Nuevos Materiales como es el de los polímeros conductores.

Con este trabajo se pretende demostrar el intercambio aniónico, y no catiónico, durante los procesos de reducción y oxidación en el sistema formado por una película de polipirrol y perclorato de litio. Para ello, para diferentes estados de oxidación, se va a desarrollar el programa necesario para estudiar, mediante una herramienta de simulación por ordenador como la Dinámica Molecular, el modelo del PPy/LiClO<sub>4</sub> (Polipirrol / Perclorato de litio) en disolución acuosa y los resultados se compararán con los obtenidos en el laboratorio de forma experimental.

Podemos decir que la Dinámica Molecular representará un punto intermedio entre la experimentación y la teoría, figura 3.1.

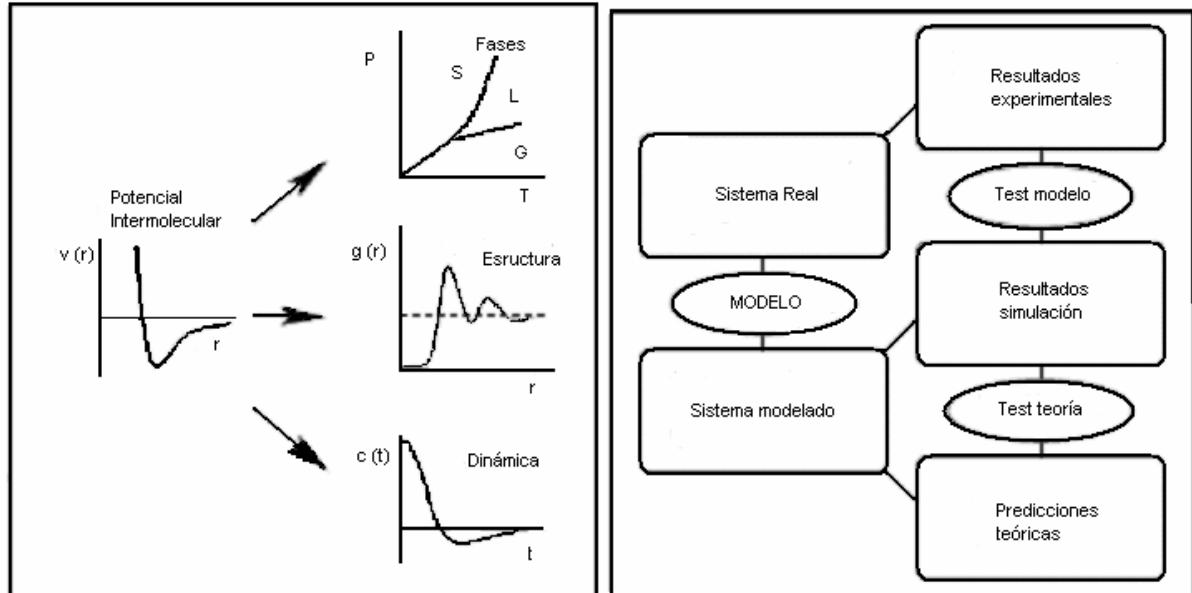


Figura 3.1: Dinámica molecular puente entre a) microscópico y macroscópico y b) teoría y experimentación.

Se analizarán distintas propiedades a partir de los resultados obtenidos en la simulación que nos ayudarán a la comprensión del comportamiento del sistema PPy/LiClO<sub>4</sub>.

También se analizarán distintas propiedades a partir de los resultados obtenidos en los experimentos en el laboratorio de PPy/LiClO<sub>4</sub>.

La síntesis electroquímica de los polímeros conductores se realiza habitualmente mediante tres técnicas distintas: a potencial constante, a intensidad constante (cronoamperometría constante) o mediante barrido de potencial (Voltametría cíclica).

Este proyecto se centra en el estudio de la síntesis de PPy/LiClO<sub>4</sub> mediante la técnica de cronoamperometría constante (figura 3.2).

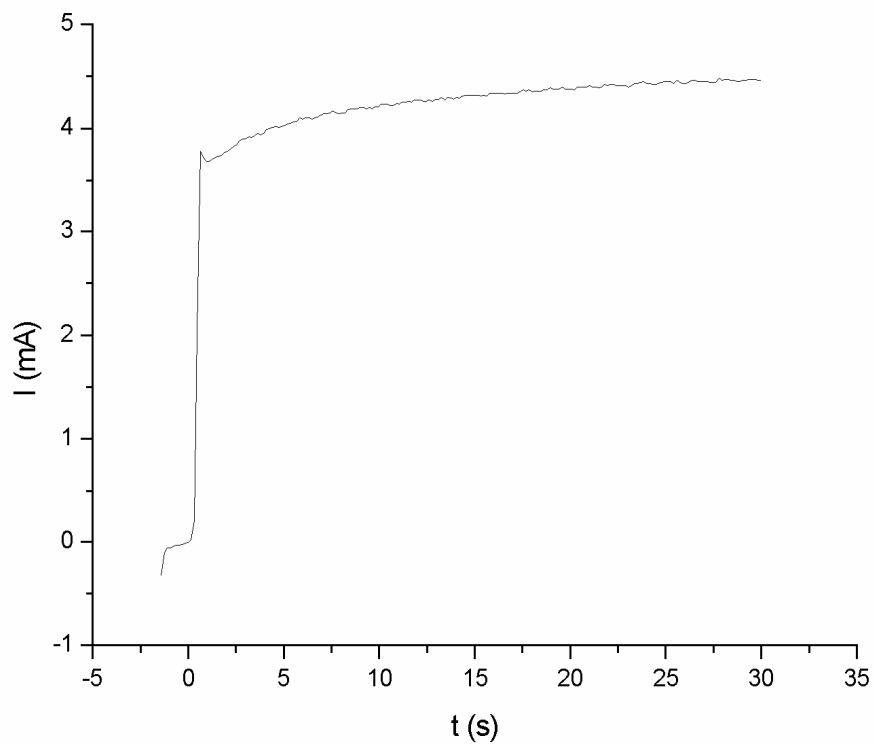


Figura 3.2: Cronoamperograma de la Polimerización del PPy/LiClO<sub>4</sub> a 0.8mV durante  $t=30s$

Posterior se realizará, mediante voltimetría cíclica (figura 3.3), la caracterización del polímero sintetizado en una disolución acuosa de perclorato de litio (LiClO<sub>4</sub>), estudiando los diferentes comportamientos del polímero ante diferentes concentraciones de electrolito que utilizemos.

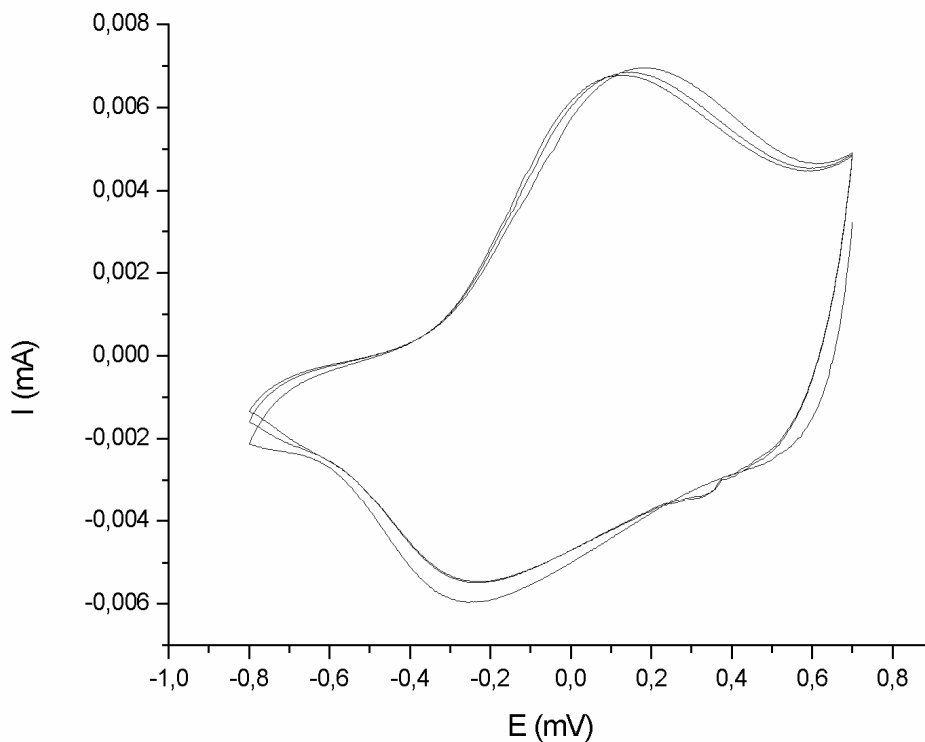


Figura 3.3: Voltagrama PPy/LiClO<sub>4</sub>

Explicaremos el comportamiento dinámico de las cargas, el intercambio iónico, durante los procesos de reducción y oxidación.

Observaremos la penetración de los aniones en el interior de la matriz polimérica y la no penetración de los cationes que permanecerán en la disolución acuosa.

Mostraremos los diferentes resultados obtenidos por medio de la microscopía electrónica de barrido (EDX) para el estudio de la composición y morfología de las diferentes películas obtenidas. La resolución de la EDX se utilizará para verificar distintos resultados obtenidos mediante simulación por ordenador.

## 4. Equipos utilizados

En este apartado se describirán brevemente los equipos y aparatos que se han utilizado para la obtención de los resultados experimentales que se presentan en este proyecto:

- 1) **Balanza ST 100:** Esta balanza nos permite medir pesos de hasta la diez milésima parte del gramo.



*Figura 4.1: Balanza ST 100*

- 2) **Multímetro digital:** de la marca Lendhermock M-900, se ha utilizado para comprobar la buena conexión eléctrica de los dispositivos y la buena conductividad de las películas.



*Figura 4.2: Multímetro digital de la marca Lendhermock M-900.*

- 3) **Celda electrolítica:** utilizada para la realizar los ensayos del trabajo. Sistema en el que tiene lugar todo el proceso, tanto de polimerización como de caracterización en disolución electrolítica. En ella se introduce una disolución de electrolito, necesario para que exista conductividad eléctrica y poder cerrar el circuito. La tapa de la celda tiene cinco agujeros por los que se introducen los tres electrodos, el burbujeador de Nitrógeno y una burbuja que nos permite controlar la existencia de un flujo de Nitrógeno, durante la realización de las medidas.



*Figura 4.3: Celda Electrolítica*

- 4) **Potenciostato / Galvanostato:** para la generación de las películas de polipirrol y para efectuar los ensayos electroquímicos al polímero fabricado, se ha utilizado un potenciostato/galvanostato PAR 273A. Este equipo nos permite aplicar tanto corrientes como potenciales constantes mientras que es capaz de recoger la respuesta generada por el polímero. Además, nos da la posibilidad de registrar la corriente generada al variar el potencial aplicado. Posee un canal de señal eléctrica que hará la función de electrodo de trabajo (WE), otro canal que funcionará como contraelectrodo (CE) y además un canal que funcionará como referencia (RE).



*Figura 4.4: Potenciostato/Galvanostato PAR 273A.*

- 5) **Ultrasonidos JP Selecta:** necesaria para la limpieza de los electrodos de platino.



*Figura 4.5: Ultrasonidos JP Selecta*

- 6) **Desecador JP Selecta Digitronic:** permite la desecación y esterilización de los instrumentos de laboratorio. Temperaturas regulables entre +5 °C y 250 °C.



*Figura 4.6: Desecador JP Selecta Digitronic*



- 7) **Microscopio Electrónico Hitachi S-3500N:** la microscopia electrónica de barrido es una técnica instrumental que encuentra gran cantidad de aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología. Este equipo permite obtener imágenes de muestras tanto en alto vacío como en presión variable. Nos permite conocer la composición de las películas de polímero. Se utilizará para estudiar el intercambio de moléculas. Este equipo además, posee un accesorio que nos posibilita la realización de estudios de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).



*Figura 4.7: Microscopio electrónico Hitachi S-3500N*



## 5. Síntesis del polipirrol.

### 5.1. Reactivos.

Las soluciones de trabajo para los ensayos electroquímicos se han preparado con agua desionizada (Mili-Q) con una resistividad mayor de 18 M $\Omega$ . Además, todo el material, una vez limpio, fue enjuagado con este tipo de agua.

Los reactivos utilizados para la síntesis del polímero fueron el LiClO<sub>4</sub> (98%) suministrado por Fluka y el pirrol ( $\geq 97$  %), también suministrado por Fluka. Una vez generado el polímero, la superficie se lavó con abundante agua desionizada y se dejó secar al aire.

El electrolito de fondo utilizado para la caracterización de las películas mediante Voltametría Cíclica fue LiClO<sub>4</sub>, a diferentes concentraciones según la necesidad.

Las disoluciones en la celda electrolítica han sido desoxigenadas con Nitrógeno de pureza 99.999 % de la firma S.E.O, durante 20 minutos. Durante la realización de los experimentos electroquímicos se mantuvo un flujo de corriente de Nitrógeno sobre la superficie de la disolución, con el fin de evitar entrada de oxígeno.

Todas las medidas electroquímicas se realizaron usando una celda electrolítica de tres electrodos. Tanto el electrodo de trabajo como el contraelectrodo fueron de Platino y como electrodo de referencia se usó un Ag/AgCl.

Una vez terminada la medida, el electrodo de referencia, se conservó sumergido en una disolución saturada de KCl (99%), suministrado por Panreac.

## 5.2. Generación de la película polimérica.

En este apartado describiremos cada uno de los pasos llevados a cabo para la síntesis de polímero PPy/  $\text{LiClO}_4$ .

### Destilación del monómero.

Antes de comenzar con la polimerización, el monómero, que es la unidad básica para la construcción de las cadenas poliméricas, en este caso pirrol, debe ser destilado. El objetivo es eliminar todas las impurezas y los posibles oligómeros que se hayan formado durante su almacenamiento. Para ello se utilizará una columna de destilación como la que se observa en la figura 1, la cual estará conectada a una bomba de vacío. Se ha trabajado con monómero pirrol del 98% de pureza, suministrado por la casa Aldrich.



Figura 5.1: Columna de destilación de monómero de polipirrol en un estado de vacío



El monómero suministrado comercialmente es de color pardo-negro debido a las impurezas y oligómeros que presenta. Este monómero es introducido un matraz de destilación, el cuál se acopla a la columna y se realiza el vacío, posteriormente se comienza a calentar el matraz con una fuente de calor externa y, cuando se alcanza una temperatura de 42°C, comienza la destilación. El monómero destilado, totalmente transparente, es recogido en un matraz y guardado en frío a una temperatura de entre -10 y -8 °C hasta su utilización.

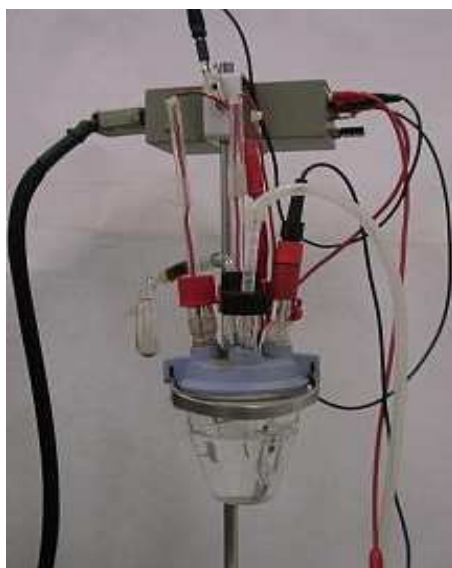
### **Preparación de los electrodos**

Para la polimerización de la película de polipirrol se van a utilizar, como electrodos de trabajo (work electrode), electrodos de platino de un área 1 cm<sup>2</sup>, y como contraelectrodo, otro de platino de área 2 cm<sup>2</sup>, situado a una distancia de 1.5 cm aproximadamente.

La limpieza de los electrodos, para eliminar restos de película polimerizada, la realizamos usando una llama oxidante.

### **Generación de la película de PPy/CIO<sub>4</sub>**

La película de polímero va a ser generada en una celda electroquímica. En ella colocaremos el electrodo de trabajo en el centro, el contraelectrodo a la izquierda (a 1.5 cm aprox.) y el electrodo de referencia a la derecha (a 1.5 cm aprox.) como se aprecia en la figura siguiente:



*Figura 5.2: Celda electroquímica*

El electrodo de referencia utilizado es de Ag/AgCl de la marca Crison Instruments. Dicho electrodo será enjuagado con Mili-Q al principio y al final de todo proceso. Es interesante que el electrodo de referencia esté el menor tiempo posible fuera de la disolución para lo cual entre ensayo y ensayo se conserva en una disolución de KCl.

La disolución de síntesis se prepara en un matraz de 50 ml, en el que se introduce 350 $\mu$ l de pirrol destilado y enrasamos con una disolución acuosa de LiClO<sub>4</sub> 0.1M. Esta disolución se pasa al vaso de la celda electroquímica, la cual ha sido limpiada previamente con agua Mili-Q y se conecta al resto por medio de una junta, como vemos en la figura anterior, la cual nos permitirá mantener las condiciones deseadas dentro de la celda. Por último colocaremos el burbujeador de Nitrógeno en el sistema.

Una vez colocados todos los electrodos (trabajo, contraelectrodo y de referencia) realizamos las conexiones pertinentes al potenciostato.

A continuación comenzaremos el burbujeo de nitrógeno para eliminar el oxígeno tanto en la propia disolución como del espacio libre en el vaso de la celda.

Dicho burbujeo debe hacerse lentamente durante unos 20 minutos y evitar así que se produzca el contacto con las pinzas que sujetan los electrodos, lo que podría falsear o contaminar la medida. Una vez desoxigenado la disolución, pasaremos Nitrógeno sobre la superficie de la misma, manteniendo este flujo a lo largo de toda la medida.

Una vez desoxigenada la disolución procedemos a la realización del ensayo electroquímico haciendo uso del potenciostato/galvanostato, controlado por un PC mediante el programa Echem 250.

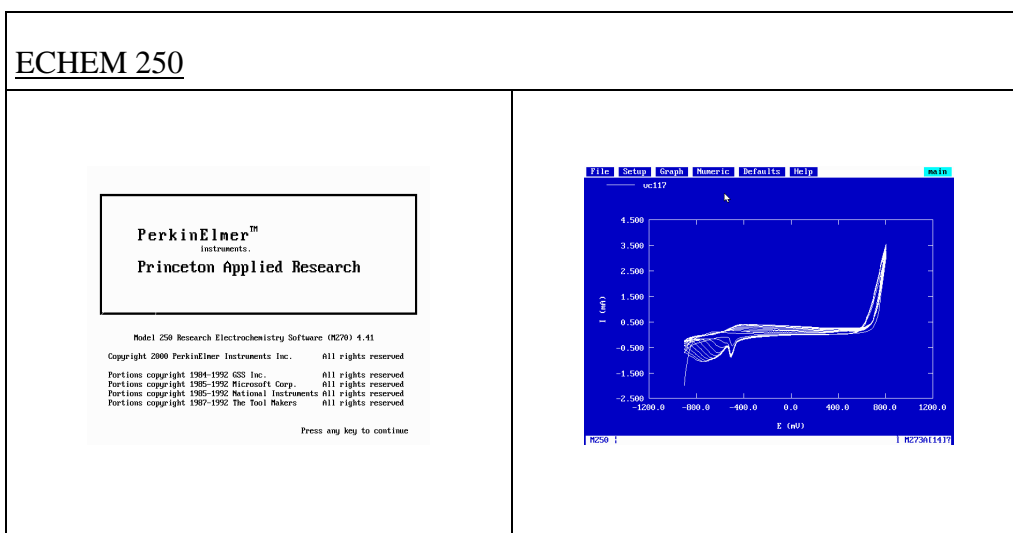


Figura 5.3: Soporte PC mediante software Echem 250.

Las condiciones de dicho ensayo serán diferentes según la técnica utilizada. Dichas condiciones serán comentadas en particular para cada ensayo realizado, aunque en este trabajo se ha utilizado mayoritariamente la Amperometría constante, con un potencial de 0.8 mV durante 30 segundos. Un amperograma general de estas condiciones de ensayo sería el siguiente:

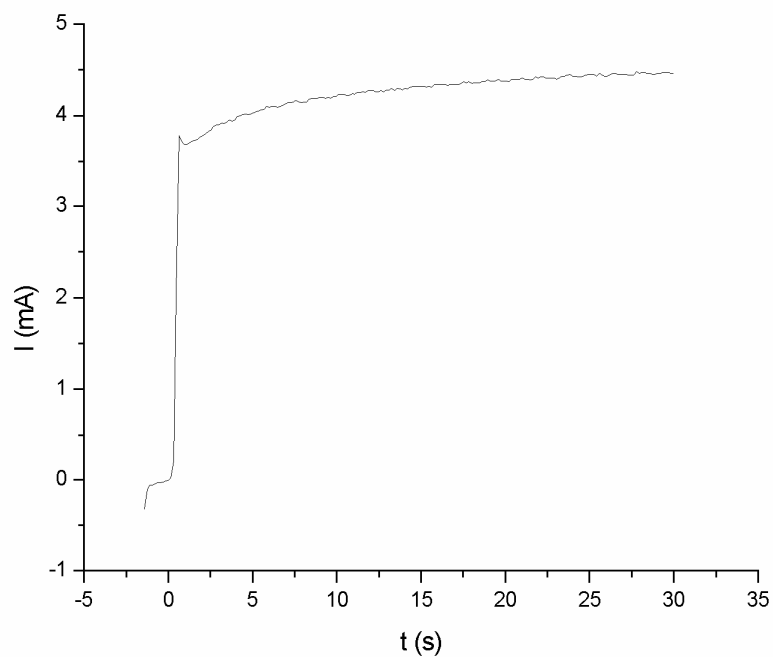


Figura 5.4: Cronoamperometría a 0.8 mV durante 30 segundos

Durante el proceso el monómero de pirrol se va depositando sobre el electrodo formando cadenas poliméricas largas, es decir, formando cadenas de polipirrol, quedando el electrodo de trabajo recubierto por ambas caras por una capa de polipirrol, como se observa en la siguiente figura:



Figura 5.5: Electrodo polimerizado



Una vez terminada la polimerización el electrodo de trabajo se saca de la celda y se enjuaga con agua Mili-Q para eliminar los restos que puedan haberse quedado en su superficie y se deja secar al aire.

Caracterización de la película de pirrol en disolución electrolítica.

Una vez generada la película de pirrol, procedemos a su caracterización en una disolución electrolítica. Dicha disolución acuosa será de  $\text{LiClO}_4$  (Fluka). Los cálculos realizados para obtener las diferentes concentraciones son los siguientes, aunque normalmente se trabaja con una disolución 0.1M.

<b>CÁLCULO CONCENTRACIONES</b>			
	<b>PPy</b>	<b>LiClO<sub>4</sub></b> ( $p_m = 106.39 \text{ mg}$ )	<b>KClO<sub>4</sub></b> ( $p_m = 138.55 \text{ mg}$ )
<b>0.01M en 50ml</b>	-----	0.0543 g	-----
<b>0.03M en 50ml</b>	-----	0.1628 g	-----
<b>0.05M en 50ml</b>	-----	0.2714 g	-----
<b>0.08M en 50ml</b>	-----	0.4342 g	-----
<b>0.1M en 50ml</b>	0.35 ml	0.5428 g	0.6962 g
<b>0.2M en 50ml</b>	-----	1.0856 g	-----
<b>0.3M en 50ml</b>	-----	1.6284g	-----
<b>0.5M en 50ml</b>	-----	2.714 g	-----
<b>0.8M en 50ml</b>	-----	4.342 g	-----
<b>1M en 50ml</b>	-----	5.428 g	-----

Todos los electrodos vuelven a ser enjuagadas con Mili-Q para evitar así cualquier resto que pudiera quedar de la disolución anterior, así como el propio vaso de la celda electroquímica. Una vez hecho esto, procedemos a la instalación del sistema de ensayo, de igual manera que en el apartado anterior.



Volvemos a repetir el proceso de burbujeo de nitrógeno.

Una vez concluido el burbujeo, procedemos a la programación del potenciostato. Esta dependerá de las condiciones del ensayo que deseemos, pero a modo de ejemplo, normalmente utilizamos una voltametría cíclica, con una velocidad de barrido de 30 mV/s, un rango de potenciales entre  $-0.7 / 0.8$  mV y un total de 3 ciclos, obteniendo un voltagrama como el siguiente, para distintas concentraciones de  $\text{LiClO}_4$ :

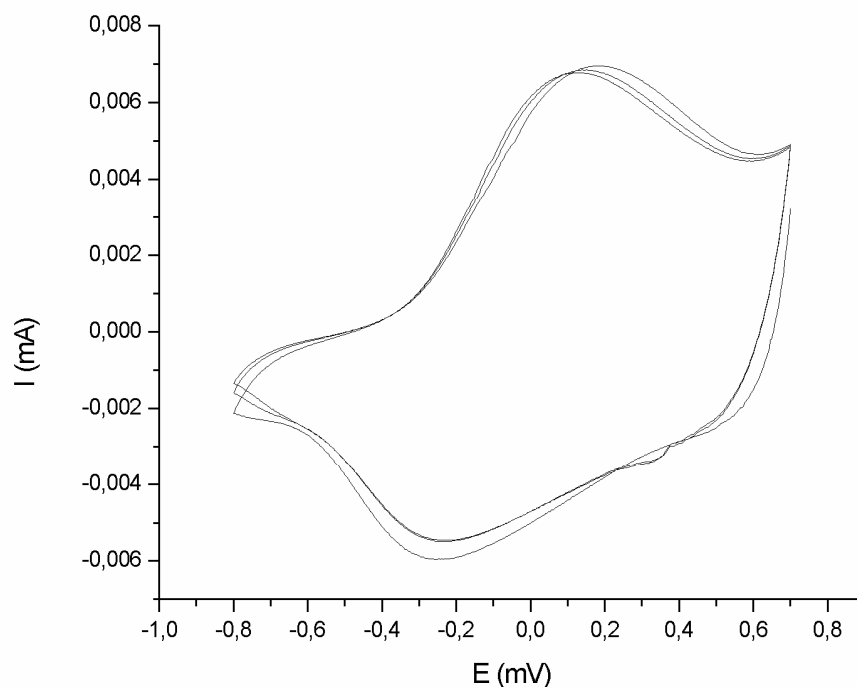


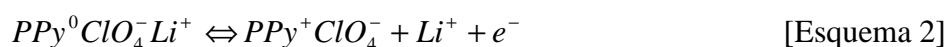
Figura 5.6: Voltametría cíclica en  $\text{LiClO}_4$ ,  $V_b = 30$  mV/s, 3 ciclos

## 6. Estudio experimental del tipo de intercambio iónico producido durante el proceso redox de la película PPy/ClO<sub>4</sub>.

Existen diversas técnicas para examinar el transporte iónico en este tipo de polímeros. En este apartado se ha llevado a cabo un estudio voltamétrico de este polímero en disolución acuosa de LiClO<sub>4</sub>, variando el potencial entre -0.8 V y +0.7 V. Los voltagramas registrados en distintas concentraciones de electrolito presentan un pico anódico cuyo potencial es más negativo a medida que aumenta la concentración. Un comportamiento de este tipo nos indica que durante el proceso redox de una película de PPy/ClO<sub>4</sub>, se produce mayoritariamente un intercambio de aniones entre el polímero y la disolución. Este hecho se explica teóricamente haciendo uso de la ecuación de Nernst y del tratamiento de Butler-Volmer. Por otra parte, el estudio realizado con espectroscopía EDX de películas en estado oxidado y reducido nos confirman la hipótesis de un intercambio aniónico durante la reducción/oxidación de este polímero en medio acuoso.

### 6.1 Estudio Voltamétrico a distintas concentraciones de electrolito. Tratamiento de Nernst y Butler-Volmer.

Al someter un polímero conductor, como el PPy/ClO<sub>4</sub>, a un proceso de reducción en medio LiClO<sub>4</sub>, se pueden producir dos situaciones: que los iones ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> se expulsen desde el polímero hacia la disolución o que estos aniones queden retenidos en el interior del polímero y, en este caso, sean los cationes Li<sup>+</sup> los que entren para compensar el exceso de carga negativa provocada por la reducción del PPy<sup>+</sup> a PPy<sup>0</sup>. Estas dos situaciones se recogen en los dos esquemas siguientes, en los que se presenta el proceso oxidación de izquierda a derecha y el de reducción en sentido inverso:





En la aproximación más simple y considerando que se ha alcanzado el equilibrio, el potencial para estas reacciones podría ser expresado teóricamente mediante la ecuación de Nernst:

$$E = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|PPy^+ ClO_4^- \cdot Li^+ \cdot ClO_4^-|}{|PPy^0 ClO_4^- \cdot Li^+| |ClO_4^-|} = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|PPy^+ ClO_4^- \cdot Li^+ \cdot ClO_4^-|}{|PPy^0 ClO_4^- \cdot Li^+|} - \frac{RT}{nF} \ln |ClO_4^-| \quad [1]$$

$$E = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|PPy^+ ClO_4^-| |Li^+|}{|PPy^0 ClO_4^- \cdot Li^+|} = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|PPy^+ ClO_4^-|}{|PPy^0 ClO_4^- \cdot Li^+|} + \frac{RT}{nF} \ln |Li^+| \quad [2]$$

Estas ecuaciones indican que existe una relación directa entre la concentración del electrolito y el potencial redox. Así, al representar el potencial redox frente al  $\ln$  de la concentración de electrolito obtendremos una relación lineal con pendiente positiva, para el caso de un intercambio catiónico, o una pendiente negativa, si se produce un transporte aniónico. [107,108]

Por otro lado, el uso de la ecuación de Butler-Volmer es más apropiada para el estudio de la cinética electródica de este proceso. Así, considerando exclusivamente la parte anódica del proceso general,  $R \rightleftharpoons O + ne^-$ , la ecuación de Butler-Volmer puede ser expresada de la siguiente manera: [107]

$$i_a = nFAk^0 \cdot C_R \cdot e^{(1-\alpha)n_s f (E-E^{o'})} \quad [3]$$

o:

$$E = E^{o'} + \frac{1}{(1-\alpha)n_s f} \ln \frac{i_a}{nFAk^0} - \frac{1}{(1-\alpha)n_s f} \ln C_R \quad [4]$$

donde,  $E^{o'}$ ,  $\alpha$ ,  $k^0$ ,  $n_s$  y  $C_R$  indican el potencial estándar, el coeficiente de transferencia, la constante de velocidad estándar, el  $n$  del paso determinante de la



velocidad y la concentración de los reactivos de la disolución, respectivamente. Para el esquema 1, esta ecuación se podría expresar por:

$$E = E^0 + \frac{1}{(1-\alpha)n_s f} \ln \frac{i_a}{nFAk^0} - \frac{1}{(1-\alpha)n_s f} \ln |PPy^0 ClO_4 \cdot Li^+| - \frac{1}{(1-\alpha)n_s f} \ln |ClO_4| \quad [5]$$

De esta manera la ecuación de Nernst y la de Butler-Volmer concluyen, para el esquema 1, que E es proporcional a  $-\ln|ClO_4^-|$ . Para el esquema 2, ambas ecuaciones producirían una relación directa entre E y  $+\ln|Li^+|$ . Consecuentemente, el uso de estas ecuaciones constituyen un buen método para conocer el tipo de transporte que se realiza durante un proceso redox de una película polimérica como la que estudiamos nosotros.

Siguiendo esta idea, se ha llevado a cabo un estudio voltamétrico cambiando la concentración del electrolito soporte usado para conocer las especies iónicas que intervienen cuando la película PPy/ $ClO_4$  es sometida a un proceso redox. Con este objetivo, hemos considerado que los potenciales de los picos voltamétricos son los potenciales E de las ecuaciones anteriores. Debemos saber que aunque esta aproximación no es totalmente cierta, la tendencia de las pendientes será la misma usando los potenciales de pico en las ecuaciones [5]. La figura 6.1.1 muestra los voltagramas obtenidos usando distintas concentraciones de  $LiClO_4$  en disolución acuosa, en ella se observa cómo tanto los picos catódicos como anódicos se desplazan a potenciales más negativos al aumentar la concentración de electrolito. Este resultado produce una pendiente negativa en la representación de los potenciales de pico vs.  $\ln |LiClO_4|$  (figura 6.1.2).

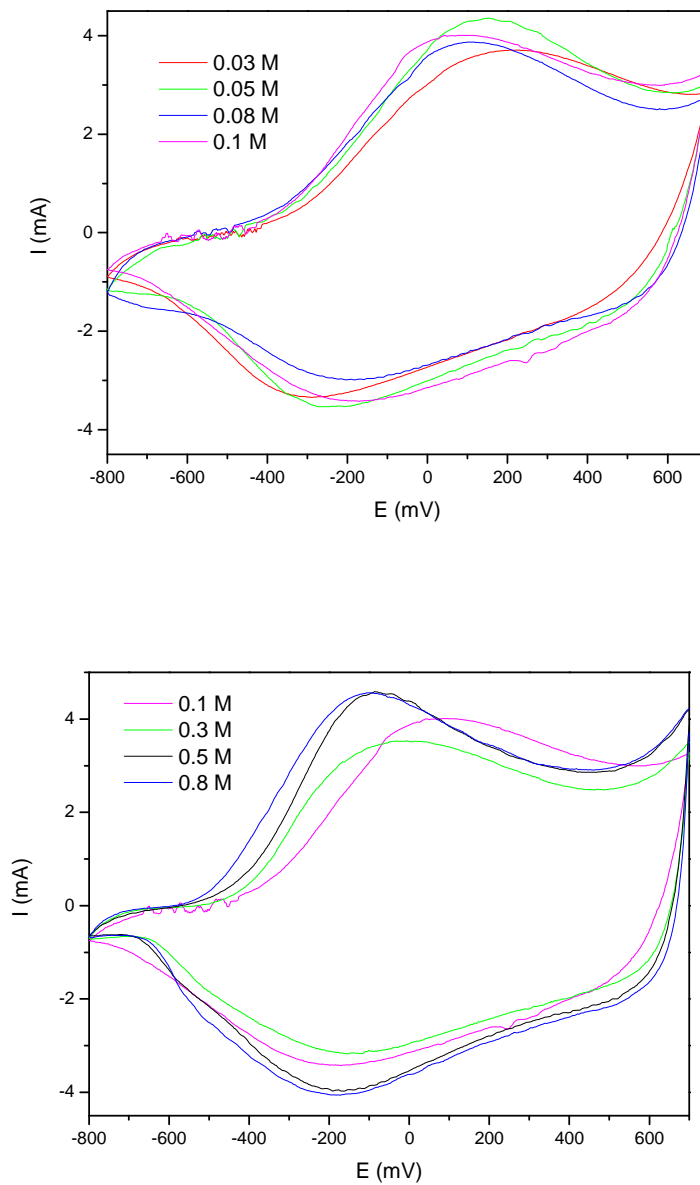


Figura 6.1.1 : Voltagrama de la disolución acuosa de polipirrol en perclorato de litio a distintas concentraciones. Desplazamiento del pico anódico hacia potenciales más negativos con el aumento de la concentración de  $\text{LiClO}_4$  ( $V_b=50 \text{ mV/s}$ ).

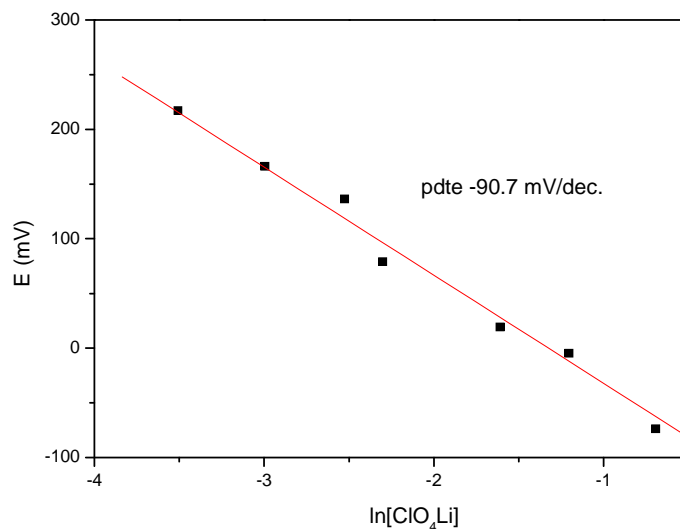


Figura 6.1.2: Representación de los potenciales de pico oxidación vs  $\ln[\text{LiClO}_4]$ .

De este modo, se demuestra que la reacción redox de PPy/ClO<sub>4</sub> procede principalmente con la inserción/expulsión de especies aniónicas. Basándonos en el tratamiento de Nernst, según la ecuación [1], la pendiente teórica para un proceso de este tipo vendría dada por  $-(RT/nF)$ , es decir,  $-25.69$  mV/decada, tomando  $n=1$  y  $T=298$  K. Sin embargo, la pendiente que nosotros obtenemos experimentalmente es de  $-90.7$  mV/decada, valor muy distinto al obtenido teóricamente usando el tratamiento de Nernst.

Este resultado nos indica que la ecuación de Nernst no es apropiada para nuestro sistema y, por tanto, deberíamos usar otro modelo. De esta forma, si aplicamos el formalismo de Butler-Volmer, la pendiente de la representación de  $E$  vs.  $\ln[\text{ClO}_4^-]$  viene expresada por  $(1/(1-\alpha)n_s f)$ , según la ecuación [5]. En este caso, si suponemos  $n_s=1$  y  $T=298$  K, un valor del coeficiente de transferencia  $(1-\alpha)=0.28$  podría explicar perfectamente el valor de la pendiente de  $-90.7$  mV/decada obtenido por nosotros desde los voltogramas.



## 6.2 Estudio del intercambio iónico mediante la técnica de EDX.

Como se ha comentado anteriormente, se ha llevado a cabo un estudio mediante espectroscopia EDX, con el fin de confirmar que se produce un intercambio de tipo aniónico durante la reacción redox de una película de PPy/ClO<sub>4</sub>. Para ello, se han analizado tres tipos de películas: una oxidada, otra reducida y la tercera de polímero recién generado. Las películas oxidadas y reducidas son sometidas a una serie de ciclos voltamétricos en disolución acuosa de electrolito, finalizando a potencial de oxidación o de reducción, según nos interese.

En este caso, se ha utilizado en primer lugar el mismo electrolito soporte que en el apartado anterior: una disolución de LiClO<sub>4</sub> 0.1 M. Sin embargo, debido a que el Li no es detectable mediante esta técnica, se ha realizado otra serie de experimentos usando como electrolito una disolución de KClO<sub>4</sub> 0.1M, ya que el K si es detectable mediante la espectroscopía EDX.

Una vez sintetizadas las películas de PPy/ClO<sub>4</sub> de la manera habitual, se lavan con abundante agua desionizada, dejándolas secar a temperatura ambiente. Posteriormente, estas películas se despegan del electrodo de Pt utilizando una cinta de carbono conductora y se colocan en el portamuestras del equipo de EDX. Si las medidas se realizan directamente sobre el electrodo, los picos de Pt aparecen en los espectros interfiriendo en la región donde se observan los picos debidos al K y Cl que nos interesan.

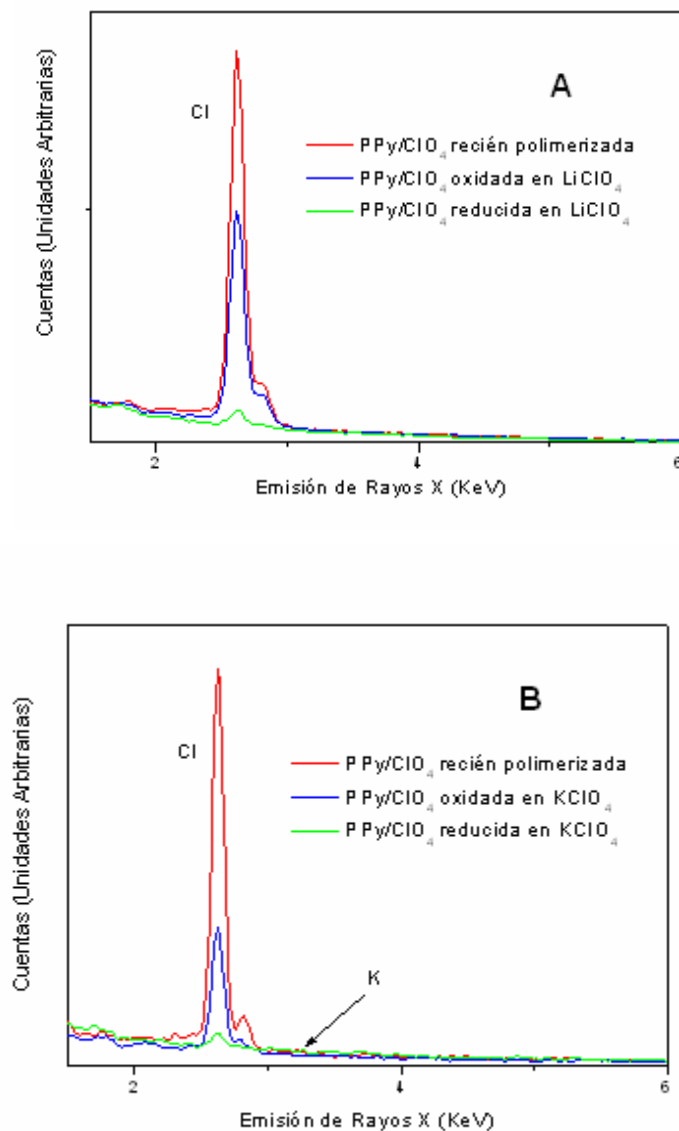


Figura 6.2.1: Registros de EDX de películas PPy/C1O<sub>4</sub> A) Películas oxidadas y reducidas en LiC1O<sub>4</sub> B) Películas oxidadas y reducidas en KC1O<sub>4</sub>

En primer lugar, se ha examinado el intercambio iónico de las películas recién sintetizadas. Posteriormente, se ha efectuado un espectro EDX de una película oxidada, la cuál fue sometida a tres ciclos voltamétricos entre +0.7 y -0.8 V, y concluyendo el voltagrama a +0.7V, de esta manera aseguramos que la película se encuentra totalmente oxidada cuando la extraemos de la celda (curva azul en Figura 6.2.1). Para obtener una película recién polimerizada pero en estado reducido se ha operado de la





misma manera, aunque el voltagrama se empieza y termina a  $-0.8$  V (curva verde en Figura 6.2.1).

Como puede observarse en el registro de EDX, en las figuras A y B, se revela claramente la presencia de iones cloro tanto en la película recién polimerizada como en la película oxidada. Igualmente se observa que el pico perteneciente al cloro en la película de polímero reducida ha desaparecido en ambas figuras.

En la figura B, hay que destacar la ausencia de K en el interior del polímero durante los procesos de reducción y oxidación del PPy.

Estos hechos demuestran que el intercambio es exclusivamente aniónico. Si existiera un intercambio catiónico paralelo al aniónico en este medio, serían el K el catión que entraría en la película, pero este hecho es descartable, ya que, como hemos visto, no se obtiene ningún pico debido al K.



## **7. Técnica de simulación de Dinámica Molecular.**

### **7.1 Introducción.**

El desarrollo de los ordenadores y su aplicación a la resolución de problemas científicos, ha introducido lo que algunos han llamado “una tercera metodología” a la investigación científica: la simulación por ordenador.

El objetivo de la simulación por ordenador es resolver los modelos teóricos en su total complejidad, mediante la resolución numérica de las ecuaciones involucradas, haciendo uso intensivo (y extensivo) de ordenadores.

La simulación por ordenador permite la realización de “experimentos pensados”, situaciones imposibles en la práctica que ayudan a entender el comportamiento de los sistemas en estudio. Mediante un buen modelo no sólo se pueden reproducir experimentos de laboratorio, sino que además, gracias a que se pueden variar libremente los parámetros usados, permite validar (o rechazar) modelos teóricos existentes en rangos de parámetros imposibles de alcanzar experimentalmente por ahora, resolviendo así conflictos entre explicación teórica y observación. Un papel fundamental también lo juega hoy día la visualización de los resultados obtenidos. No sólo obtenemos datos numéricos que pueden ser contrastados con los experimentos, sino también obtenemos una imagen gráfica del proceso en cuestión.

Las técnicas actuales de simulación por ordenador nacieron como respuesta a un problema crucial en la física: la descripción y el cálculo de propiedades macroscópicas de un sistema de partículas interactuantes, el cual es, en general, intratable desde el punto de vista puramente teórico.

Los dos métodos de simulación por ordenador más usados en física actualmente son el de la Dinámica Molecular, que es de carácter determinista, y el de Montecarlo, que es de carácter probabilístico.



La Dinámica Molecular es un método de simulación por ordenador de modelos a escala molecular de la materia y consiste en el estudio del movimiento (posición y velocidad) de átomos y moléculas a través del tiempo [12–16]. Este método analiza los sistemas en forma clásica, entendiéndose con ello que el movimiento de las partículas constituyentes del sistema obedece las leyes de la mecánica clásica o newtoniana.

En general, los sistemas moleculares son complejos y consisten de un gran número de partículas, por lo cual sería imposible encontrar sus propiedades de forma analítica pero la ciencia actual ha encontrado en los ordenadores una herramienta poderosa para sobrellevar la complejidad de los cálculos asociados a la técnica de DM, permitiendo la implementación de modelos complejos y, gracias al acelerado incremento de la capacidad de cálculo, la posibilidad de estudiar sistemas tan realistas como nunca antes habíamos sospechado.

La dinámica molecular es un campo interdisciplinario. Sus leyes y teorías provienen de las Matemáticas, Física y Química. Emplea algoritmos de las Ciencias de la Computación y Teoría de la información.

Las técnicas de simulación por ordenador son aplicables a muchas ramas de la ciencia. Dentro de la amplia gama de fenómenos que se pueden estudiar con simulación molecular se encuentran los siguientes:

Estudios Fundamentales: Equilibrio, prueba de caos molecular, teoría cinética, propiedades de transporte, pruebas a modelos y potenciales de interacción.

Transiciones de Fase: Primero y segundo orden, coexistencia de fases, fenómenos críticos.

Funcionamiento Colectivo: Decaimiento de las funciones de correlación en el tiempo, acoplamiento de rotación y translación, vibración, mediciones espectroscópicas, orientación, propiedades dieléctricas.



Fluidos Complejos: Estructura y dinámica de vidrios, líquidos moleculares, agua pura y soluciones acuosas, cristales líquidos, líquidos iónicos, interfases, películas y monocapas.

Polímeros: Cadenas, moléculas aromáticas y ramificadas, membranas, conformaciones en el equilibrio, relajación y procesos de transporte.

Sólidos: Defectos de formación y migración, fracturas, transformaciones estructurales, daño por radiación, propiedades mecánicas como elasticidad y plasticidad, fricción, ondas de choque, cristales moleculares, crecimiento epitaxial.

Biomoléculas: Estructura y dinámica de proteínas, miscelas.

Dinámica de Fluidos: Flujo laminar, reología de flujo no-Newtoniano, flujo inestable.

La esencia de la Dinámica Molecular es: Resolver numéricamente el problema de N cuerpos de la mecánica clásica.

Fue Isaac Newton quien desarrolló el esqueleto formal de la dinámica molecular clásica en el siglo XVIII. Su base física es la ecuación de movimiento de Newton:

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i$$

Donde  $F_i$  es la fuerza sobre el átomo  $i$  debida a las interacciones con los demás átomos del sistema,  $m_i$  es su masa y  $a_i$  su aceleración, la cual es igual a la segunda derivada temporal del vector de posición de la partícula  $i$ .

El método de la Dinámica Molecular fue originalmente desarrollado en los años cincuenta, pero no fue hasta la mitad de los setenta que empezó a recibir amplia atención por la comunidad científica, esto sucedió principalmente por el poder que



empezaron a tener los ordenadores, y a su accesibilidad [17]. Hoy en día los métodos de simulación continúan atrayendo la atención de los investigadores hacia nuevos problemas de la teoría molecular.

En 1957, Alder y Wainwright investigaron el diagrama de fases de un sistema de esferas duras mediante una simulación de dinámica molecular, método completamente determinista basado en la resolución de las ecuaciones de Newton [18]. Para ello utilizaron un ordenador UNIVAC y un IBM 704. En un sistema de esferas duras, las partículas sólo interactúan por medio de colisiones elásticas, moviéndose libremente entre colisiones.

Alder y Wainwright mostraron posteriormente mediante dinámica molecular que un sistema de esferas duras puede, a pesar de la ausencia de fuerzas de atracción, congelarse hasta formar una estructura sólida estable. La simulación consistía en situar  $N$  esferas en una caja cúbica de volumen  $V$  y, asignándoles unas velocidades aleatorias, dejarlas evolucionar de acuerdo a las leyes de la Mecánica. Cuando dos esferas se encuentran se produce una colisión elástica que se resuelve a partir de las ecuaciones de conservación de energía y momento. Al cabo de un tiempo de simulación, las partículas se encuentran en la fase de equilibrio a esa densidad o, dicho de manera más precisa, presentan microestados correspondientes a dicha fase. Alder y Wainwright observaron que las esferas mostraban configuraciones desordenadas cuando la fracción de volumen ocupada era inferior al 50%, aproximadamente, pero por encima de esa fracción las esferas cristalizaban en una red regular.

La primera simulación de dinámica molecular destinada a obtener propiedades de un material real fue realizada en 1960 por Vineyard et al. para un sistema de 500 átomos de Cu dispuestos en una estructura cristalina.

A partir 1964 la DM se usa en el estudio de sistemas moleculares más realistas, en las cuales los átomos interactúan mediante potenciales de tipo Lennard-Jones, como por ejemplo en el estudio de las propiedades del argón líquido realizado



por Rahman [19,20]. Existe una extensa literatura de cómo esos potenciales son determinados experimentalmente o modelados teóricamente [21-24].

En 1974 Stillinger y Rahman desarrollan la primera simulación de dinámica molecular del agua líquida [25]

Durante la segunda mitad de los años 70 se desarrollan los primeros programas de Dinámica Molecular como el GROMOS por Berendsen y Van Gunsteren o CHARMM por Martin Karplus.

En 1984, Berendsen desarrolla métodos para mantener la presión y la temperatura constantes [26].

El método de la Dinámica Molecular ha sido empleado con éxito en la simulación de gases, líquidos y sólidos [27]. Se aplican técnicas de simulación al estudio de soluciones iónicas, compuestos orgánicos, transporte a través de membranas, determinación de diagramas de fase y mezclas moleculares entre otros [28-30].

Actualmente la importancia de la dinámica molecular radica en la esperanza de que el comportamiento de grandes colecciones de partículas pueda ser explicado al examinar el movimiento de partículas individuales en sistemas con miles ó cientos de miles de partículas.

## **7.2 El campo de fuerzas.**

La evaluación del campo de fuerzas es la parte más costosa, en términos de tiempo de cálculo, en una simulación. De hecho, el tiempo que se ocupa en integrar las ecuaciones es casi despreciable al lado de éste. Para poder caracterizar un material a nivel microscópico es necesaria una descripción de las interacciones que ocurren entre



las partículas, ya que es en estas interacciones donde se encuentra la esencia de las propiedades del material.

Para incluir estas interacciones se acostumbra definir un potencial efectivo  $U(r)$  producido por el sistema de partículas, de tal manera que una partícula situada en un punto  $r$  siente una fuerza dada por:

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\nabla U(\vec{r})$$

Este potencial  $U$  es sólo un modelo simplificado de las interacciones en el sistema real, y, como es de suponer, la información contenida en este modelo será de fundamental incidencia en la calidad de los resultados obtenidos del proceso de simulación. Sin embargo, una mayor complejidad en la evaluación del potencial conlleva un aumento considerable en el tiempo de cálculo, por lo cual siempre se busca un equilibrio entre calidad de la simulación y tiempo requerido para completarla.

En general,  $U$  es una función que depende de las coordenadas de todas las partículas, sin embargo para muchos sistemas es suficiente suponer que la interacción ocurre entre pares de partículas. Un potencial de pares es por ejemplo el de Lennard-Jones y para calcular las interacciones entre pares de partículas, debemos, en principio, considerar todos los pares posibles en la caja de simulación.

De este modo, si suponemos que tenemos un sistema de  $N$  partículas interactuando a través de potencial de pares con condiciones de borde periódicas (CBP) y necesitamos evaluar la energía potencial y la fuerza sobre una cierta partícula  $i$ . La situación la podemos representar por la celda de computación, rodeada de copias de sí misma. La fuerza sobre la partícula  $i$  corresponde a la suma sobre sus  $N - 1$  vecinos de la caja. Pero, debido a las CBP, deberíamos también sumar sobre sus imágenes. Una manera de hacer esto es mediante la *convención de mínima imagen*: a partir de la partícula  $i$  se construye una caja imaginaria de igual dimensión y forma que la caja de simulación, y se suma sólo sobre las partículas dentro de ella. Claro está que para usar la convención de mínima imagen se requiere que el alcance del potencial sea

menor que la mitad de la longitud de la caja. Esto último permite dar una idea de las dimensiones mínimas de la caja de simulación (y por tanto del número de partículas) a emplear en relación al potencial usado.

La contribución principal a la energía y a las fuerzas sobre una partícula proviene de sus vecinos más cercanos. Por ello es costumbre ocupar potenciales de corto alcance, que generalmente no van más allá de quintos vecinos, e introducir un corte, más allá del cual el potencial es nulo.

De este modo, la suma ya no se realiza sobre los  $N - 1$  vecinos, sino que queda restringida a los que están dentro de la “esfera de influencia del potencial”, como se muestra en la Figura 7.2.1.

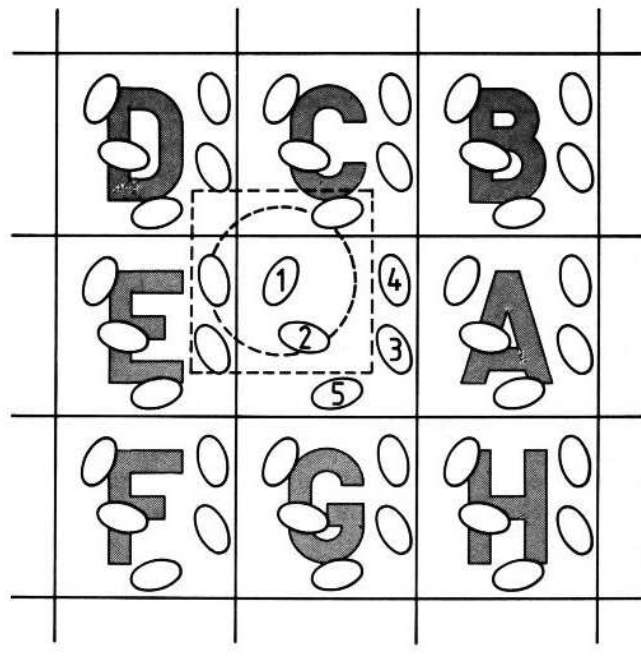


Figura 7. 2.1: Supercelda de simulación y esfera influencia de potencial de pares de partículas

Hasta ahora el tiempo de computación que hemos ahorrado consiste en que la evaluación de la energía y la fuerza no se hace para  $N - 1$  partículas, sino para un número mucho menor. Sin embargo, para saber cuales partículas son las que están a distancia mayor del corte, y por tanto no contribuyen ni a la energía ni a la fuerza,





debemos examinar, en cada paso de computación, la distancia entre todos los pares de partículas. El tiempo de esta operación es proporcional a  $N^2$ .

Para reducir este tiempo de computación, Verlet [20] ideó un ingenioso sistema de lista de vecinos de cada partícula, que se renueva cada cierto número de pasos. El método supone que los vecinos con los cuales interactúa la partícula  $i$ , o sea aquellos que están dentro de la esfera de influencia de potencial no varían mucho entre paso y paso de integración. A lo más cada cierto número de pasos, digamos 30 por ejemplo, algunas partículas entran y otras salen. Lo que propuso Verlet fue hacer una lista, para cada partícula, de todos los vecinos que están dentro de su esfera, y así en vez de examinar la distancia de la partícula  $i$  con todas las  $N - 1$  restantes, se examinan esas distancias sólo con las partículas de su lista. Esta lista se reconstruye cada cierto número de pasos.

Otro método alternativo de realizar esto es el llamado método de celdas ligadas (link cell) [32], el cual consiste en la división de la caja de simulación en un número de subceldas menores. Cada cierto tiempo se construye la lista de las partículas que se encuentran en cada subcelda, y entonces se consideran las interacciones de una partícula con todas las partículas contenidas en cada subcelda que se encuentre dentro del radio de corte. Este método elimina la restricción anterior sobre el radio de corte, además de presentar la ventaja de que, al precalcular las distancias entre subceldas, el tiempo empleado en calcular las interacciones esta vez escala linealmente con el número de partículas, lo cual lo hace ideal para sistemas de gran tamaño.

### **7.3 Condiciones frontera o de borde.**

La correcta elección de la condiciones frontera es otro aspecto que debe considerarse en la simulación para evitar el llamado “efecto de superficie” que es dominante para sistemas relativamente pequeños. Para simular las características de “masa”, es costumbre emplear condiciones de borde periódicas (CBP), esto es, repetir

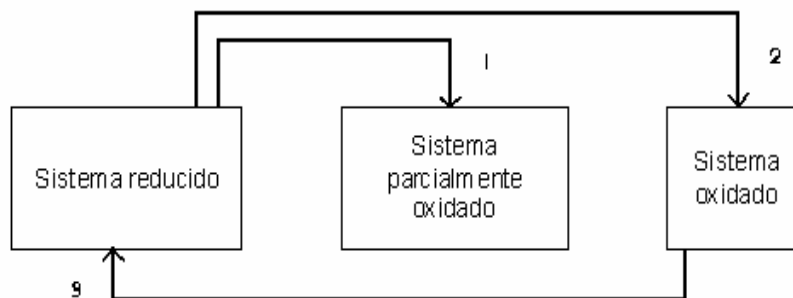
el sistema simulado en todas direcciones creando así una “supercelda”. Tres métodos son los utilizados para la realización de la “supercelda” de computación:

- Método de Ewald. [31]
- PPPM, Método particle-particle/particle-mesh. [32]
- PME, Método particle-mesh-Ewald. [33]

Esta periodicidad involucra dos consideraciones: la primera de ellas es que ahora una partícula determinada interactúa no sólo con las demás partículas de la caja, sino que además con las imágenes de éstas en las cajas adyacentes. La segunda consideración es que, si una partícula sale de la caja por una de las caras, debe entrar nuevamente por la cara opuesta.

#### 7.4 Sistema físico en estudio.

En este trabajo el sistema a estudiar es el ciclo voltamétrico del sistema PPy/LiClO<sub>4</sub>. Para ello se realizaron tres simulaciones en el ordenador describiendo los diferentes pasos hasta completar el ciclo completo, tal y como ocurre en una voltametría. En la figura 6.4.1 podemos observar un esquema del sistema en estudio.



*Figura 7.4.1: Sistema físico en estudio:*

*Proceso 1, transición desde un estado reducido a un estado parcialmente oxidado.*

*Proceso 2, transición desde un estado reducido a un estado oxidado.*

*Proceso 3, transición desde un estado oxidado a un estado reducido.*



## 7.5 Técnica de modelado.

En este trabajo nos centramos en las tres simulaciones de la figura 7.4.1:

1) *Sistema simulado 1*. En este sistema se simula la transición desde un estado totalmente reducido a un estado parcialmente oxidado. El sistema está compuesto por:

171 cadenas de polipirrol reducido (rPPy) y 85 cadenas de polipirrol oxidadas (oPPy) con 10 anillos cada una, lo que hace un total de 256 cadenas de polipirrol, 120 moléculas perclorato ( $\text{ClO}_4^{-1}$ ), 35 moléculas ( $\text{Li}^+$ ) y 18756 moléculas de agua.

2) *Sistema simulado 2*. En este sistema se simula la transición desde un estado totalmente reducido a un estado totalmente oxidado compuesto por:

256 cadenas de polipirrol oxidado (oPPy) con 10 anillos cada una, 44 moléculas litio ( $\text{Li}^+$ ), 300 moléculas perclorato ( $\text{ClO}_4^{-1}$ ) y 23140 moléculas de agua.

3) *Sistema simulado 3*. En este sistema se simula la transición desde un estado totalmente oxidado a un sistema totalmente reducido compuesto por:

256 cadenas de polipirrol reducidas (rPPy) compuestas de 10 anillos cada una, 44 moléculas litio ( $\text{Li}^+$ ), 44 moléculas perclorato ( $\text{ClO}_4^{-1}$ ) y 23140 moléculas de agua.

La figura 7.5.1 se representa la estructura de un anillo de pirrol y en la figura 7.5.2 se representa la cadena de polipirrol en su estado reducido o descargado (rPPy) y en su estado oxidado o cargado (oPPy).

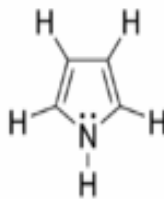


Figura 7.5.1: Estructura anillo pirrol

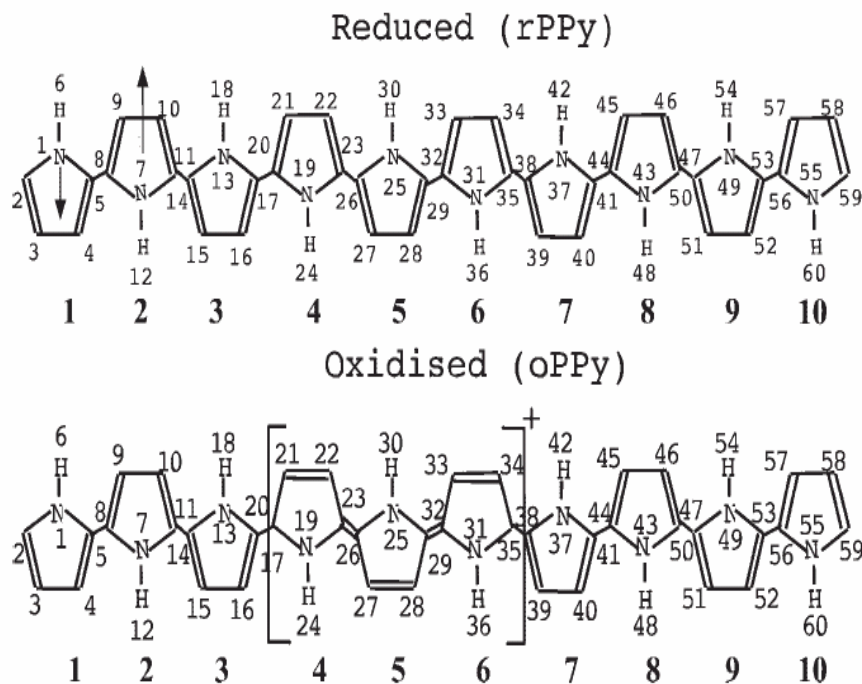


Figura 7.5.2: Cadenas de polipirrol en estado reducido y oxidado. Numeración de átomos y anillos

La estructura de la película de polipirrol la generamos colocando 256 cadenas PPy en 4 capas en el plano xy, conteniendo cada capa 64 cadenas. Las cadenas son rotadas aleatoriamente alrededor del eje z.

La simulación se realiza usando el paquete informático GROMACS 3.1.4 [103, 104]. Todas las uniones se llevan a sus valores de equilibrio con SHAKE [105]. Se emplea un radio de corte de 1 nm que se utiliza en las interacciones de los pares de potencial de Lennard-Jones. Las interacciones electrostáticas fueron evaluadas utilizando el método Fast Particle-Mesh Ewald. La distribución de la carga (ver tabla



7.5.1) en una cadena de polipirrol en su estado oxidado o reducido fue calculada el método de mecánica cuántica CNDO [28,29].

### ***POLIPIRROL REDUCIDO***

<b><i>Número de átomo</i></b>	<b><i>Carga (<math>e^-</math>)</i></b>
1,7,13,19,25,31,37,43,49,55	-0,08
2,8,14,20,26,32,38,44,50,56	0,04
3,9,15,21,27,33,39,45,51,57	-0,05
4,10,16,22,28,34,40,46,52,58	-0,05
5,11,17,23,29,35,41,47,53,59	0,04
6,12,18,24,30,36,42,48,54,60	0,1

### ***POLIPIRROL OXIDADO***

<b><i>Número de átomo</i></b>	<b><i>Carga (<math>e^-</math>)</i></b>
1,7,13,37,43,49,55	-0,08
2,8,14,38,44,50,56	0,04
3,9,15,39,45,51,57	-0,05
4,10,16,40,46,52,58	-0,05
5,11,17,41,47,53,59	0,04
6,12,18,42,48,54,60	0,1
19,31	0,27
25	0,28
20,26,32	0,02
21,27,33	0,00
22,28,34	0,00
23,29,35	0,02
24,30,36	0,02

*Tabla 7.5.1: Distribución de las cargas atómicas de las cadenas de polipirrol usadas en este proyecto en los estados reducido y oxidado, según la numeración de los átomos de la figura 7.5.2.*

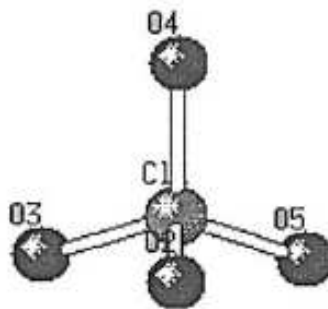


Figura 7.5.3: Molécula de perclorato

La distribución de la carga en una molécula de perclorato la podemos ver en la siguiente tabla 7.5.2 [106].

Numero de átomo (Ver la Fig.7.5.3)	Átomo	$\text{ClO}_4^-$
1	Cl	1,18
2	O	-0,55
3	O	-0,55
4	O	-0,55
5	O	-0,55

Tabla 7.5.2: Distribución de las cargas atómicas de la molécula de perclorato usadas en este proyecto, según la numeración de los átomos de la figura 7.5.3

Las simulaciones en este trabajo fueron realizadas a presión constante (1 atm) independientemente del eje x, y o z, y cada componente del sistema simulado (rPPy, oPPy, iones perclorato, iones litio, iones potasio y agua) fueron asociados a una temperatura de 300K usando el algoritmo de Berendsen [26]. Las constantes fueron  $T_p=0.5$  y  $T_t= 0.1$  ps para la presión y para la temperatura respectivamente

Las especificaciones de las condiciones iniciales para la posición y la velocidad de cada partícula participante se realizan de acuerdo con una geometría de prueba. Se comienza con una velocidad tomada aleatoriamente y consistente con la temperatura de entrada dada por el principio de equipartición de la energía. Por lo tanto, la temperatura proporciona el control energético del sistema.



Inicialmente las velocidades de todas las partículas son renormalizadas para lograr un momento lineal neto o resultante nulo, evitando así desplazamientos inútiles de todo el sistema. Esto se realiza escalando las velocidades de los átomos, y variando las dimensiones de la caja de simulación obteniendo la temperatura y densidad deseada.

En todas las simulaciones, para llevar a cabo la integración numérica de la ecuación de movimiento de Newton, se emplea el algoritmo de Verlet con el “salto de rana” que nos permite calcular las velocidades con mayor exactitud, y el  $\Delta t$  de las integraciones será de 1 fs.

La energía del sistema debe permanecer constante, ya que se construye un conjunto microcanónico (energía, volumen y número de partículas constante).



## 8. RESULTADOS

### SIMULACIÓN PROCESO 1, SISTEMA PARCIALMENTE OXIDADO

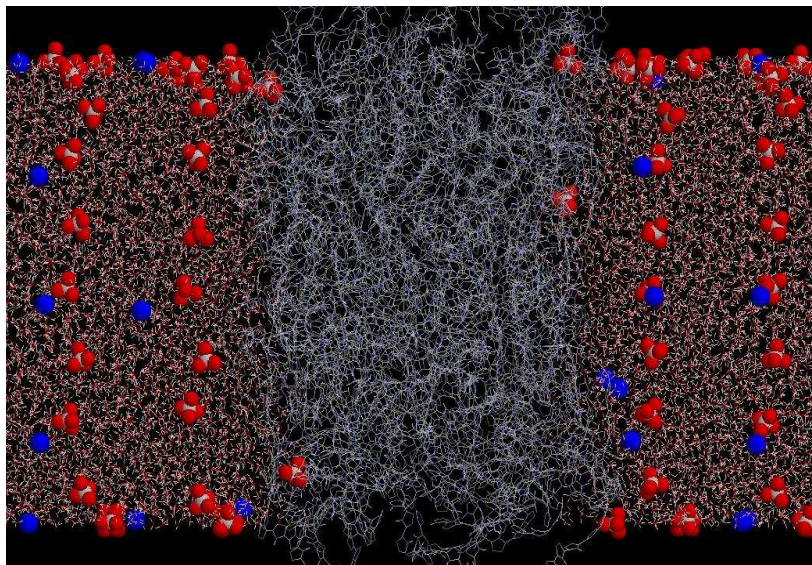
Tal y como se describe en la figura 7.4.1, en el proceso 1 se parte desde un estado reducido hasta alcanzar un estado parcialmente oxidado.

La estructura de la película de polipirrol correspondiente a parcialmente oxidada está compuesta por 171 rPPy y 85 oPPy y es generada sustituyendo un oPPy por cada 2 rPPy. La cadena de pirrol es modelada obligando a tres anillos de la cadena, (los números 4,5 y 6 de la figura 7.5.2) del mismo plano, a introducir una carga neta positiva (correspondiente a la extracción de un electrón de la cadena de polipirrol descargada), que es llamada polarón.

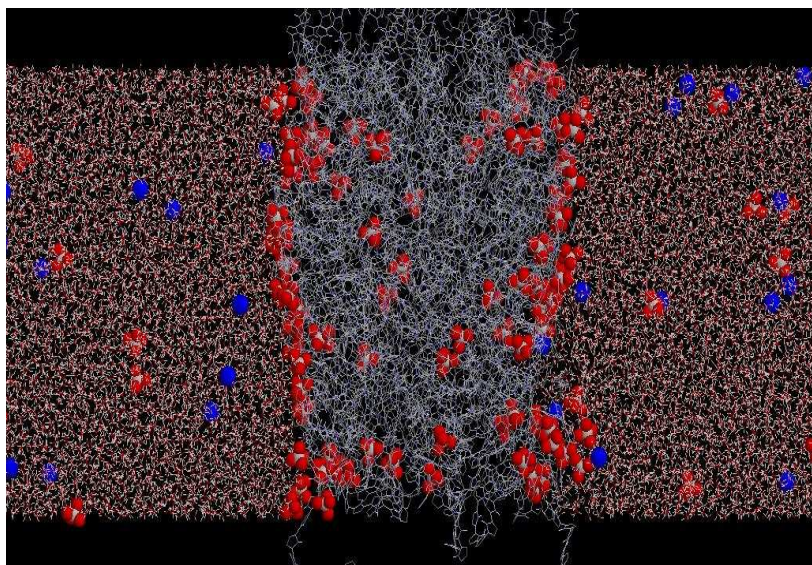
La carga neta positiva es distribuida entre los tres anillos [26]. Debido a la presencia de una carga neta positiva en los 85 oPPy, en el sistema tienen que introducirse contraiones para el balance de cargas. Así que 85 iones cloro se introducen sustituyendo a 85 moléculas de agua, siguiendo el criterio de minimizar la energía electrostática. El sistema está subordinado a un algoritmo de minimización de energía para eliminar el exceso de energía existente en el sistema. Una vez minimizado el exceso de energía, la simulación de DM es lanzada durante 5ns. El número total de átomos en el sistema es 72263.

En las figuras 8.1a) y 8.1b), podemos ver unas instantáneas del sistema simulado parcialmente oxidado en los instantes inicial y final. En la figura 8.2, podemos observar una gráfica de distribución de la densidad de perclorato en la película de polipirrol en los instantes de tiempo inicial y final para el sistema simulado 1 correspondiente al sistema parcialmente oxidado.





*Figura 8.1a): Sistema simulado proceso 1 instante inicial. Estado inicial polipirrol reducido. En rojo el anión perclorato y en azul el catión litio*



*Figura 8.1b): Sistema simulado proceso 1 instante final. Estado final polipirrol parcialmente oxidado. En rojo el anión perclorato y en azul el catión litio*

Se observa como en la figura 8.1a) el perclorato se encuentra en el exterior de la película de polipirrol y en la figura 8.1b) el perclorato ya ha penetrado. También

señalar que en ninguno de los dos instantes el litio penetra en el interior de la película de polipirrol.

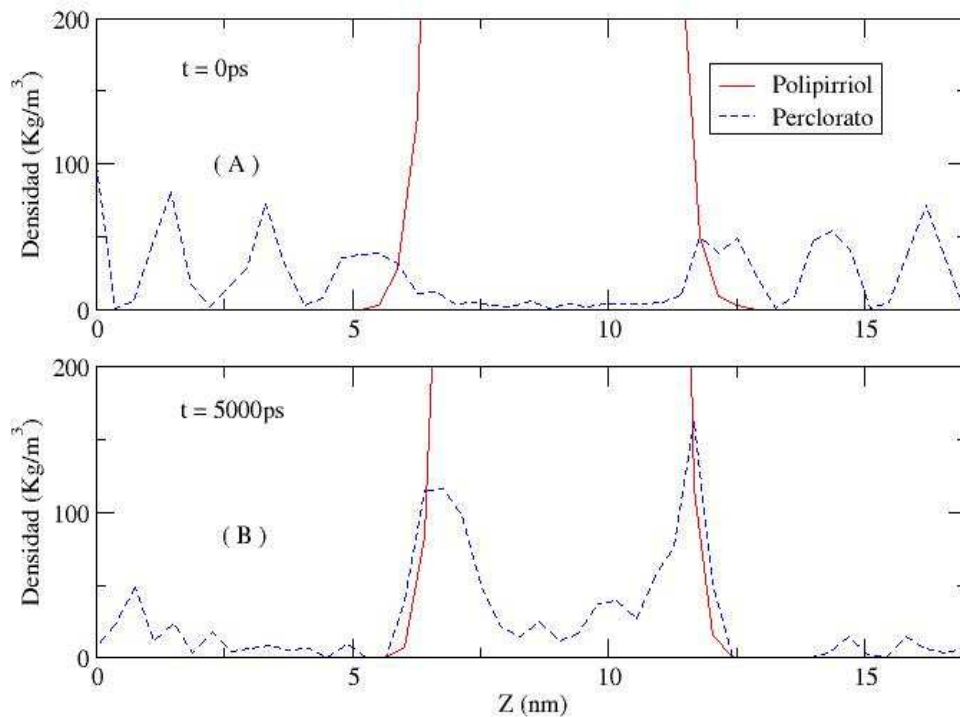


Figura 8.2: Simulación proceso 1. Evolución de la densidad atómica del perclorato en el interior de la película de polipirrol para dos instantes de tiempo. En la figura A, para  $t=0$  ps el polipirrol se encuentra en estado reducido y el perclorato mayoritariamente se encuentra en el exterior del polímero. En la figura B, para  $t= 5000$  ps, el polipirrol se encuentra en estado parcialmente oxidado y el perclorato penetra en el polímero.

Tal y como se observaba en las figuras 8.1 a) y b), la figura 8.2 nos muestra mediante un gráfico, cómo evoluciona la densidad atómica del perclorato en interior de la película de polipirrol.

En la figura 8.3, podemos observar la evolución de la densidad atómica de cationes litio en la película de polipirrol correspondiente al sistema parcialmente oxidado en los instantes inicial y final.

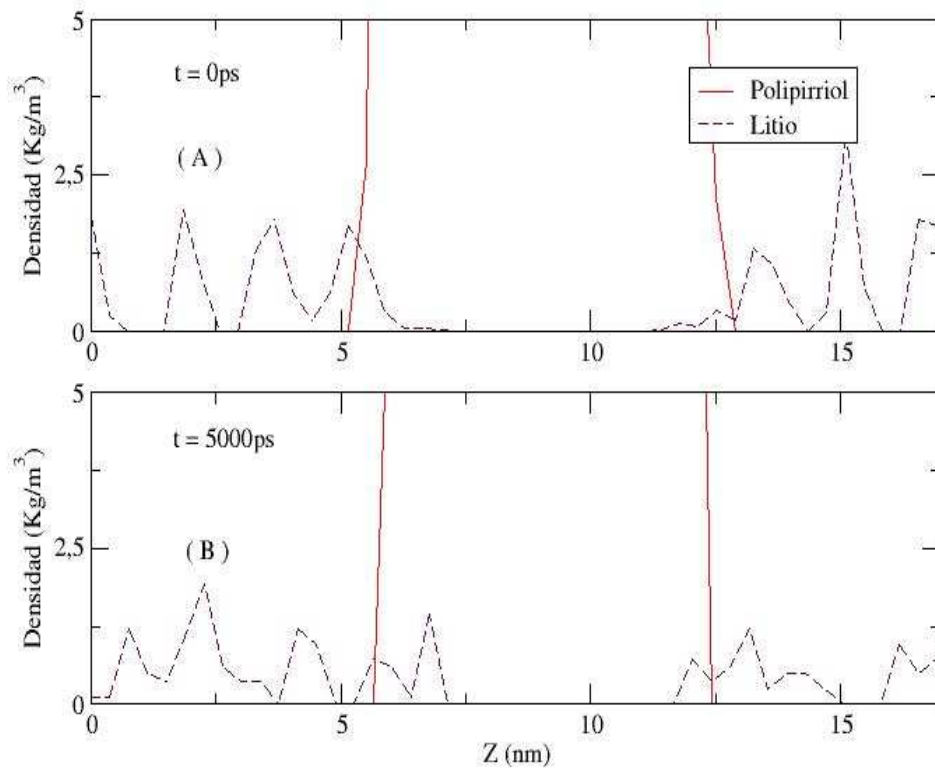


Figura 8.3: Simulación proceso 1. Evolución de la densidad atómica de litio en el interior de la película de polipirriol para dos instantes de tiempo. En la figura A, para  $t=0$  ps el polipirriol se encuentra en estado reducido y el litio se encuentra en el exterior del polímero. En la figura B, para  $t= 5000$  ps, el polipirriol se encuentra en estado parcialmente oxidado y el litio no penetra en el polímero.

En la gráfica 8.3 podemos observar perfectamente que el litio no penetra en el interior de la lámina de polipirriol. La no penetración del litio en el interior de la película de polipirriol también se observaba en las figuras 8.1a) y 8.1b).

En la figura 8.4, se representa para los instantes de tiempo inicial y final, la evolución de la concentración de agua en el interior de la película de pirrol.

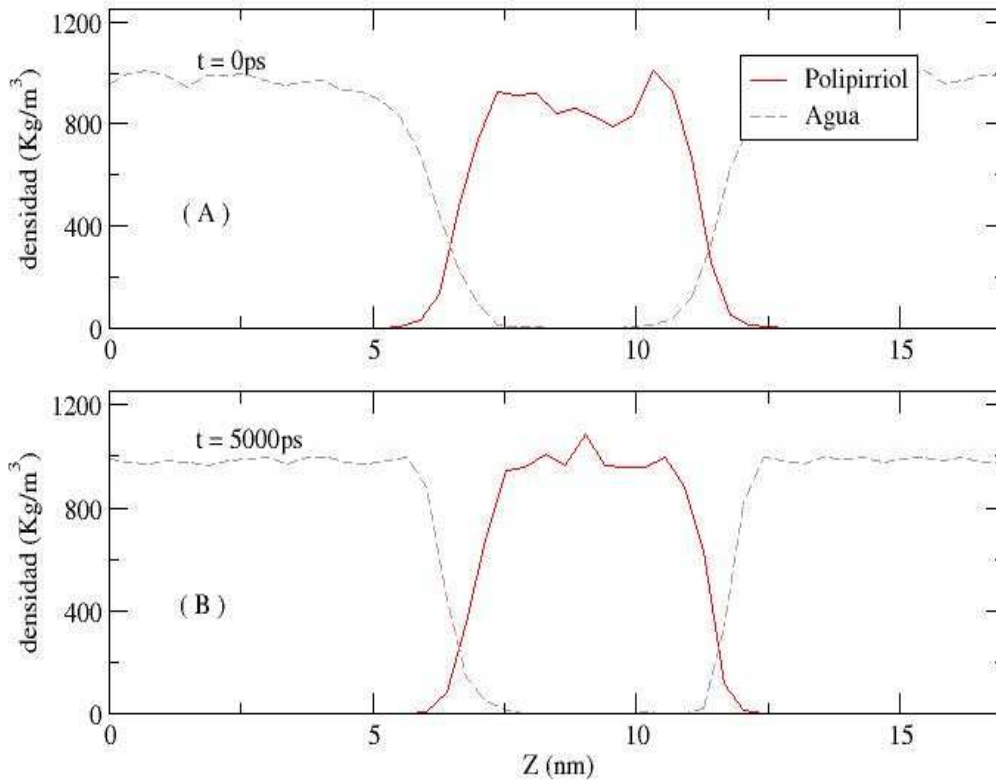


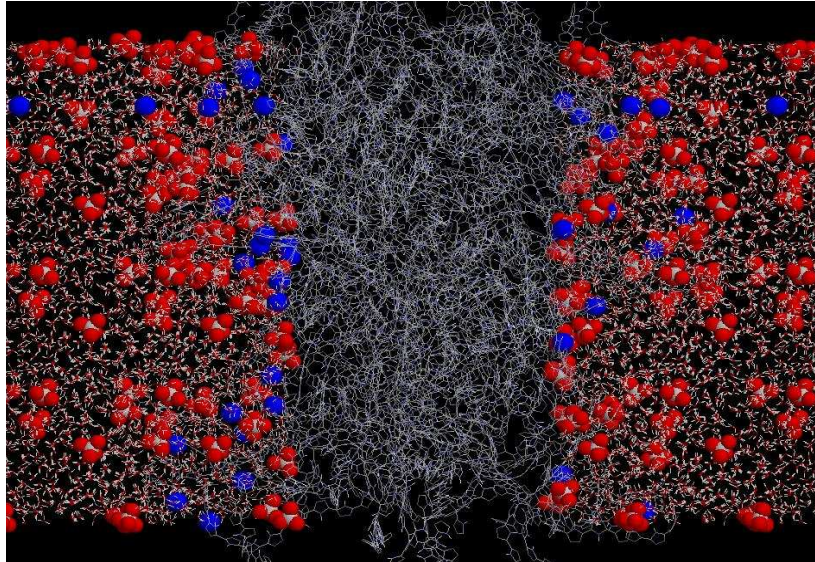
Figura 8.4: Simulación proceso 1. Evolución de la densidad atómica del agua en el interior de la película de polipirriol para dos instantes de tiempo. En la figura A, para  $t=0$  ps el polipirriol se encuentra en estado reducido y el agua se encuentra en el exterior del polímero. En la figura B, para  $t= 5000$  ps, el polipirriol se encuentra en estado parcialmente oxidado y el agua no penetra en el polímero.

En la gráfica 8.4, se observa que no existe variación significativa en la densidad atómica de agua en el interior de la película de polipirriol.

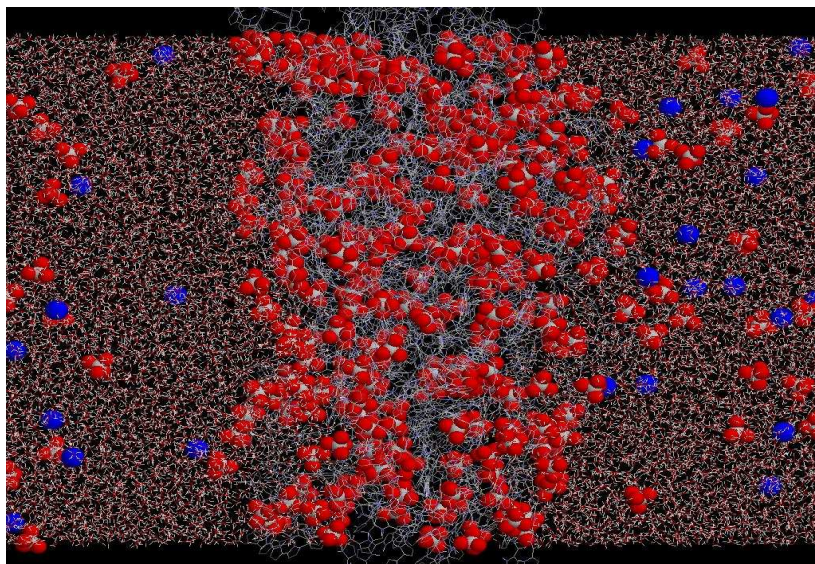
### SIMULACIÓN PROCESO 2, SISTEMA TOTALMENTE OXIDADO

Tal y como se describe en la figura 7.4.1, en el proceso 2 se parte desde un estado reducido hasta alcanzar un estado oxidado.

En las figuras 8.5a) y 8.5b) podemos ver una instantánea del sistema oxidado en los instantes inicial y final.



*Figura 8.5a): Sistema simulado proceso 2 instante inicial. Estado inicial polipirrol reducido. En rojo el anión perclorato y en azul el catión litio*



*Figura 8.5b): Sistema simulado proceso 2 instante final. Estado final polipirrol oxidado. En rojo el anión perclorato y en azul el catión litio*

Se observa como en la figura 8.5a), polipirrol reducido, el perclorato se encuentra en el exterior de la película de polipirrol y en la figura 8.5b), polipirrol oxidado, el perclorato ya ha penetrado. También señalar que en ninguno de los dos instantes el litio penetra en el interior de la película de polipirrol.

Durante la simulación la energía potencial es controlada para confirmar que el sistema alcanza el equilibrio. La simulación se lanza durante un total de 5 ns. El número total de átomos del sistema es 86324.

En la figura 8.6, podemos observar la penetración del perclorato en la película de polipirrol, en los instantes de tiempo inicial y final, para el sistema totalmente oxidado.

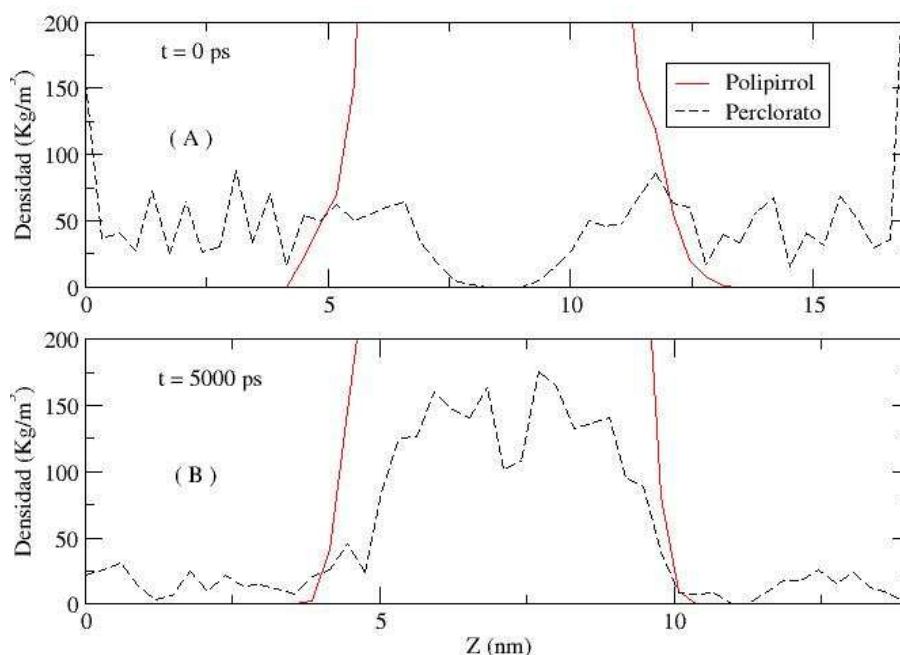
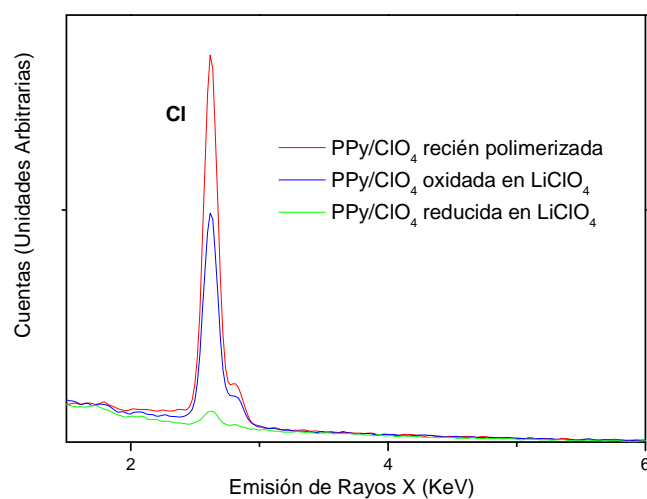


Figura 8.6: Simulación proceso 2. Evolución de la densidad atómica del perclorato en el interior de la película de polipirrol para dos instantes de tiempo. En la figura A, para  $t=0$  ps el polipirrol se encuentra en estado reducido y el perclorato mayoritariamente se encuentra en el exterior del polímero. En la figura B, para  $t= 5000$  ps, el polipirrol se encuentra en estado oxidado y el perclorato penetra en el polímero.

En la figura 8.6 se observa mediante una gráfica como para un tiempo  $t=0\text{ns}$ , correspondiente al estado reducido, la concentración de perclorato es prácticamente nula en el interior de la película de polipirrol, aunque cerca de los bordes ya ha penetrado algunas moléculas de perclorato. Para un tiempo  $t=5\text{ns}$ , correspondiente al estado oxidado, la concentración de perclorato ha aumentado significativamente en el interior de la película de polipirrol siguiendo una distribución aproximadamente gaussiana.

Comparando estos resultados con los obtenidos en el microscopio electrónico mediante espectroscopia EDX se observan los picos que revelan la existencia de iones perclorato en la película de polipirrol oxidada, figura 8.7:



*Figura 8.7: Registros de EDX de una película recién polimerizada de PPy/LiClO<sub>4</sub> comparada con una reducida y otra oxidada en LiClO<sub>4</sub>*

En las figuras 8.8, podemos observar como la concentración de cationes litio en la película de polipirrol es prácticamente nula, lo cual concuerda con lo obtenido en el laboratorio y con lo que se observa en las figuras 8.5a) y 8.5b).

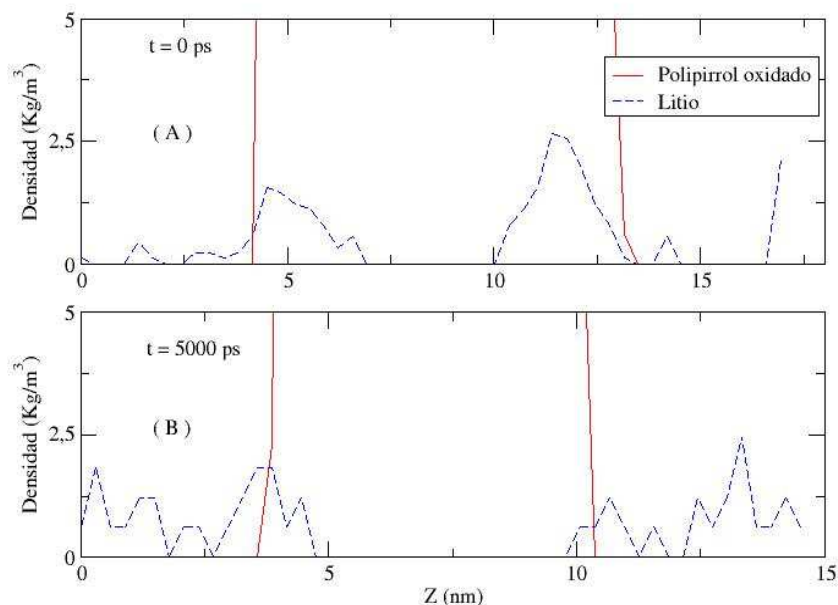


Figura 8.8: Simulación proceso 2. Evolución de la densidad atómica del litio en el interior de la película de polipirrol para dos instantes de tiempo. En la figura A, para  $t=0$  ps el polipirrol se encuentra en estado reducido y el litio se encuentra en el exterior del polímero. En la figura B, para  $t= 5000$  ps, el polipirrol se encuentra en estado oxidado y el litio no penetra en el polímero.

Hay que señalar que no podemos detectar, mediante espectroscopia EDX, la presencia de Li con el microscopio. Por este motivo se realizó en el laboratorio una caracterización de polipirrol en perclorato de potasio. Dicho catión potasio sí lo podemos detectar. Al llevar esta película de PPy reducida al microscopio se observan como no existen los picos característicos que nos revelarían la presencia de potasio en el interior de la película, figura 8.9. Podemos, de este modo, asegurar que tampoco existirán iones Li en la película de polipirrol oxidada.



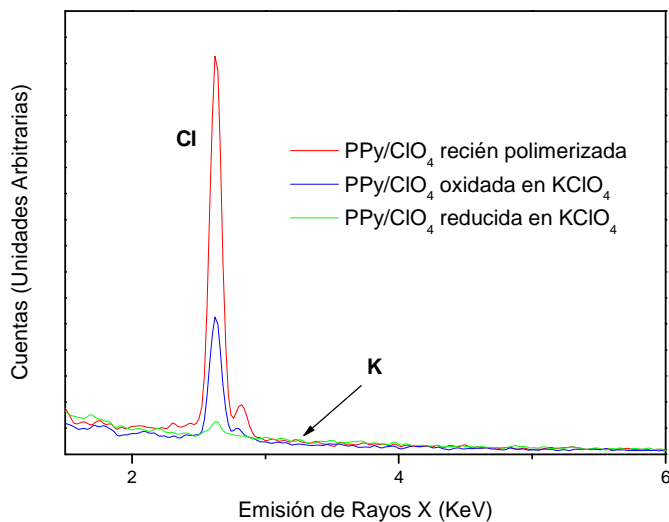


Figura 8.9: Registros de EDX de una película recién polimerizada de PPy/KClO<sub>4</sub> comparada con una reducida y otra oxidada en KClO<sub>4</sub>

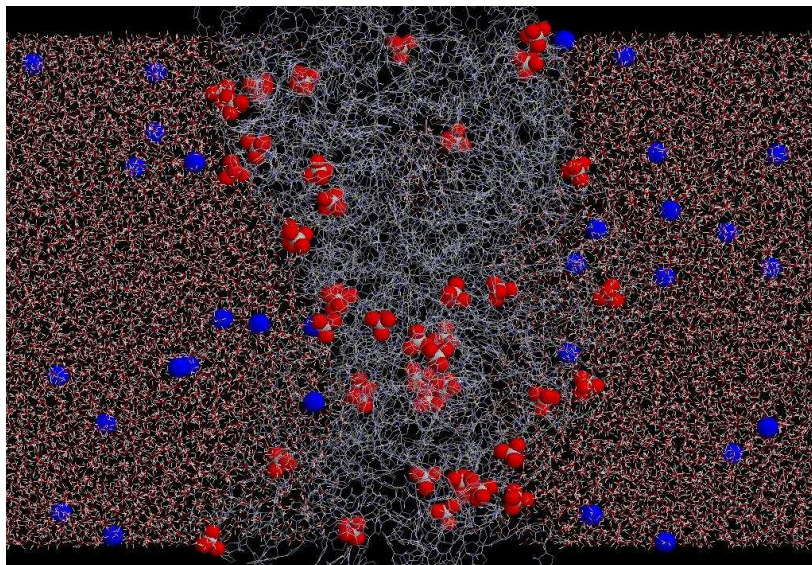
### SIMULACIÓN PROCESO 3, SISTEMA TOTALMENTE REDUCIDO

Tal y como se describe en la figura 7.4.1, en el proceso 3 se parte desde un estado oxidado hasta alcanzar un estado reducido.

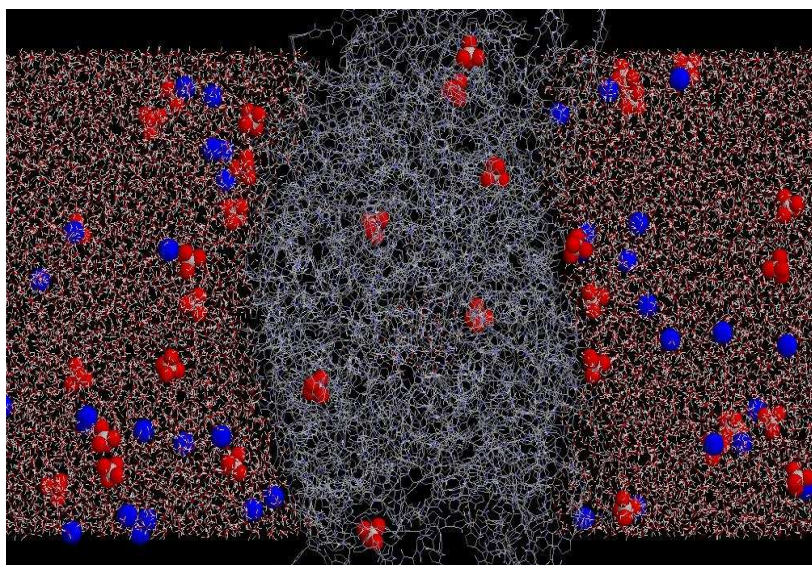
La simulación se lanza durante un total de 5 ns. El número total de moléculas del sistema es 85044, correspondientes a 15360 moléculas de polipirrol, 220 moléculas de perclorato, 44 átomos de litio y 69420 moléculas de agua.

En la simulación, partimos desde el estado oxidado del PPy para un  $t = 0$ ps para alcanzar un estado reducido en  $t = 5000$ ps.

En las figuras 8.10a) y 8.10b) podemos ver una instantánea del sistema reducido en los instantes inicial y final.



*Figura 8.10a): Sistema simulado proceso 3 instante inicial. Estado inicial polipirrol oxidado. En rojo el anión perclorato y en azul el catión litio.*



*Figura 8.10b): Sistema simulado proceso 3 instante final. Estado final polipirrol reducido. En rojo el anión perclorato y en azul el catión litio.*

En la figura 8.10a), correspondiente al estado oxidado, se observa que el perclorato se encuentra en el interior de la película de polipirrol y en la figura 8.10b) que se corresponde con el estado reducido, el perclorato ha salido de la película de polipirrol.

En la figura 8.11 se representan los instantes de tiempo inicial ( $t = 0\text{ps}$ ) y final ( $t = 5000\text{ps}$ ) para el sistema totalmente reducido. En esta gráfica podemos observar como se expulsa el perclorato de la lámina de polipirrol conforme se alcanza el estado reducido, lo cual es conforme a lo que se observa en las figuras 8.10a) y b).

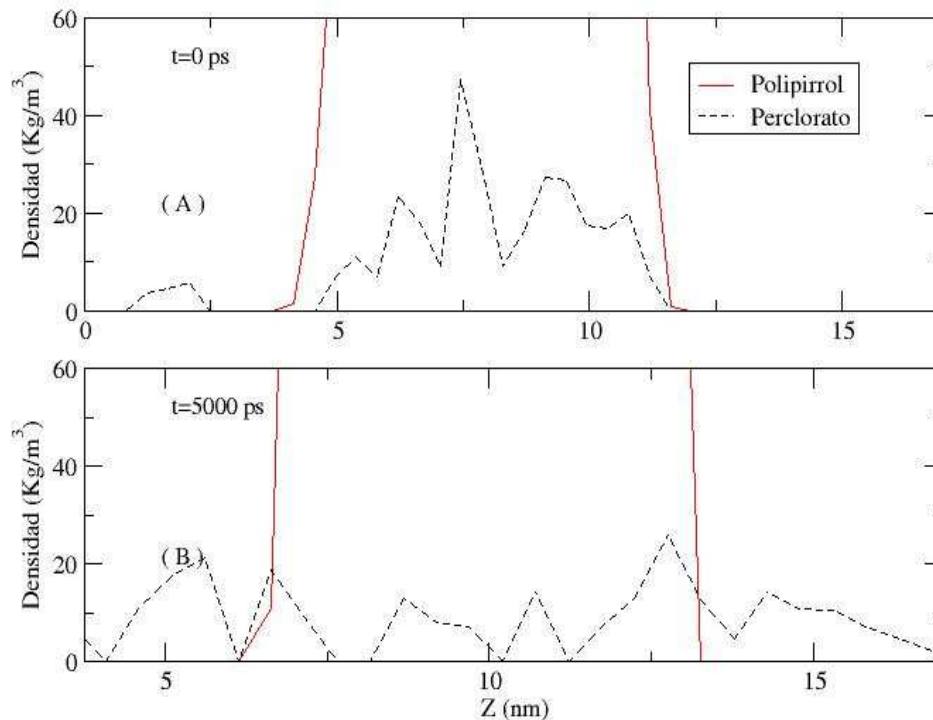


Figura 8.11: Simulación proceso 3. En la figura A, para  $t=0\text{ ps}$  el polipirrol se encuentra en estado oxidado y el perclorato en el interior del polímero. En la figura B, para  $t= 5000\text{ ps}$ , el polipirrol se encuentra en estado reducido y observamos como el perclorato sale del interior del polímero.

En las gráficas podemos observar como para el instante inicial la densidad atómica del perclorato en el interior de la película de polipirrol es aproximadamente del triple a la del instante final.

Comparando estos resultados con los obtenidos en el microscopio electrónico mediante espectroscopia EDX, se observa la no existencia de iones cloro en la película, figura 8.7. Pero estos datos no se contradicen, pues la existencia de trazas de perclorato

en nuestra simulación computacional es debido a que el tiempo de simulación es relativamente pequeño, pero es suficiente para observar cómo se expulsan las moléculas de perclorato durante la reducción.

En la figura 8.13 representamos los instantes de tiempo inicial ( $t = 0$ ps) y final ( $t = 5000$ ps) para el sistema totalmente reducido. En esta gráfica podemos observar como no se produce la penetración del catión litio en la lámina de polipirrol.

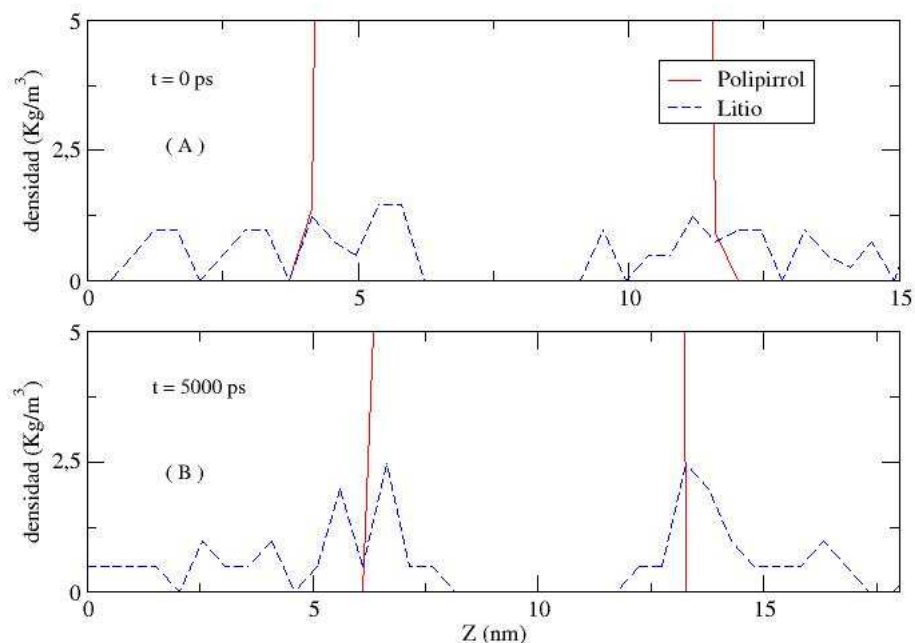


Figura 8.13: Simulación proceso 3. Evolución de la densidad atómica del litio en el interior de la película de polipirrol para dos instantes de tiempo. En la figura A, para  $t=0$  ps el polipirrol se encuentra en estado oxidado y el litio se encuentra en el exterior del polímero. En la figura B, para  $t=5000$  ps, el polipirrol se encuentra en estado reducido y el litio no penetra en el polímero.

No podemos detectar los cationes litio con el microscopio, así que recurrimos a la película de PPy y perclorato de potasio. En la figura 8.9 se observa como no existen rastros de potasio y en consecuencia tampoco existirá litio en la película de polipirrol reducida.

En la figura 8.15 representamos los instantes de tiempo inicial ( $t = 0$ ps) y final ( $t = 5000$ ps) para el sistema totalmente reducido. En esta gráfica podemos observar como no se produce la penetración de moléculas de agua en la lámina de polipirrol.

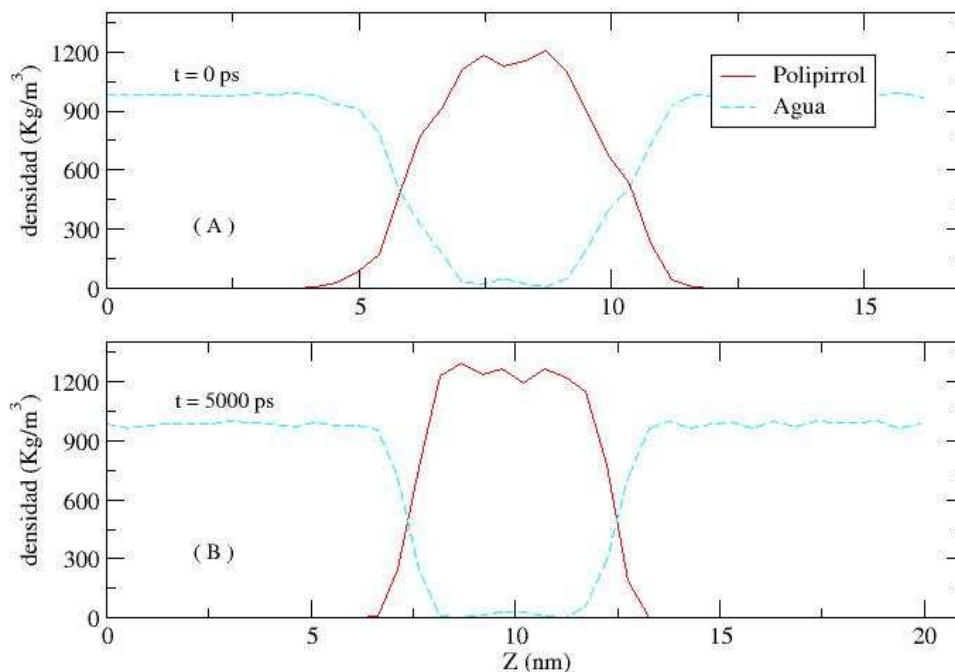
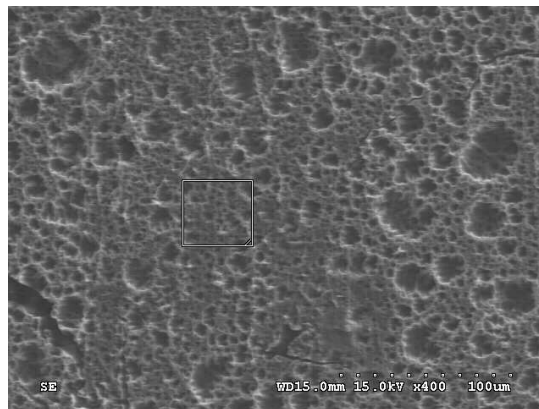


Figura 8.15: Simulación proceso 3. Evolución de la densidad atómica del agua en el interior de la película de polipirrol para dos instantes de tiempo. En la figura A, para  $t=0$  ps el polipirrol se encuentra en estado oxidado y el agua se encuentra en el exterior del polímero. En la figura B, para  $t= 5000$  ps, el polipirrol se encuentra en estado reducido y el agua no penetra en el polímero.

La existencia de agua que revela la simulación en los bordes de la lámina de polipirrol se puede explicar por la porosidad que presenta dicha película tal y como podemos observar en la siguiente figura, figura 8.16:



*Figura 8.16: Lámina de polipirrol vista con el microscopio electrónico*

Con todos estos datos podemos afirmar que en el intercambio iónico sólo interviene el perclorato, que es el que entra y sale de la película de polipirrol durante la oxidación y la reducción. Igualmente podemos destacar cómo simulación y experimentación arrojan resultados semejantes siendo técnicas complementarias para el desarrollo de la investigación.

En la siguiente gráfica, figura 8.17, podemos observar cómo en el estado reducido se produce un aumento de la densidad de la película de polipirrol que es debido a la contracción/expansión que experimenta la lámina de polipirrol durante los procesos de reducción/oxidación respectivamente.

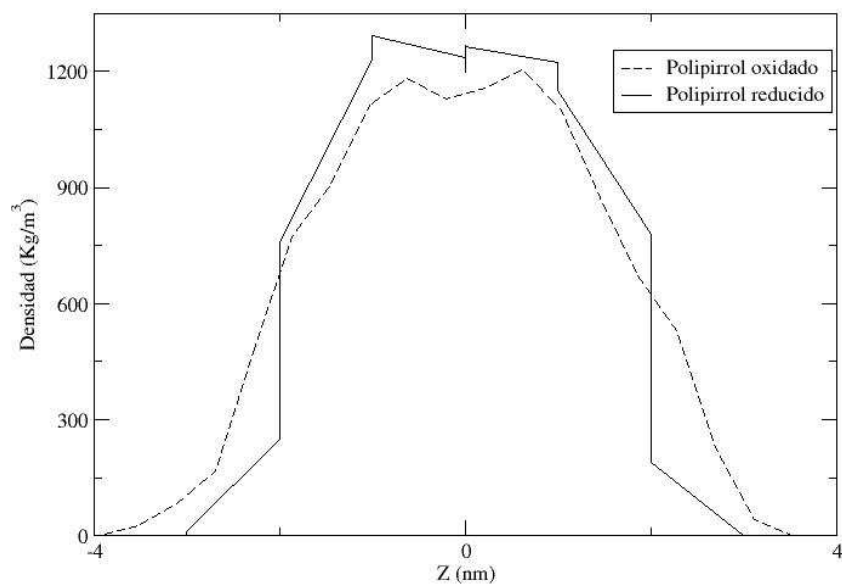


Figura 8.17: Contracción de la lámina de polipirrol.

El valor medio de la densidad atómica de la lámina de polipirrol oxidado es de  $1100 \text{ Kg/m}^3$  y el de la lámina de polipirrol reducida es de  $1300 \text{ Kg/m}^3$ , lo que supone un aumento de la concentración del 18,2% aproximadamente.



## 9. Conclusiones

Una vez presentados los resultados y discusión del trabajo realizado en este proyecto podemos extraer las conclusiones que se detallan a continuación:

- ✓ Los resultados de este trabajo demuestran como la Técnica de Simulación de Dinámica Molecular puede ser aplicada al estudio de polímeros conductores para diferentes estados de oxidación.
- ✓ Los resultados de simulación reproducen con resolución atómica los resultados obtenidos por diferentes técnicas electro-espectroscópicas en el laboratorio
- ✓ De los resultados analizados en la presente memoria concluimos de forma definitiva, que el intercambio iónico durante el proceso de oxidación/reducción del polipirrol se debe a un proceso aniónico asociado al ión perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ).
- ✓ Que los cationes  $\text{Li}^+$  y  $\text{K}^+$ , no participan en el proceso de intercambio iónico durante el proceso de oxidación/reducción del polímero, permaneciendo durante todo el proceso en disolución.





## REFERENCIAS

- [1] H. R. Kricheldorf  
Handbook of polymer síntesis, Marcel Dekker, New Cork (1992).
- [2] A. F. Díaz, K. Kazanawa, G. P. Gardini  
J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1979), 635.
- [3] A. F. Díaz, J. L. Castillo, J. I. Logan, W. Y. Lee  
J. Electroanal. Chem.,(1981), 115-129.
- [4] E.M. Genies, G.Bidain, A.F.Díaz  
J. Electroanal. Chem., 149, 101 (1983).
- [5] M.Satoh, K.Caneto, K.Yoshino,  
Synth. Met., 14,289 (1986).
- [6] J.P.Ferraris, J.P. Skiles,  
Polymer, 28, 179 (1987).
- [7] E.Brillas, T.F.Otero, A.Figueras, J.Carrasco,  
Synth. Met., 61, 253 (1993).
- [8] E.Brillas, T.F.Otero, A.Figueras, J.Carrasco,  
J. Electroanal. Chem., 370,231 (1994).
- [9] E.Brillas, T.F.Otero, A.Figueras, J.Carrasco, F.Urpí,  
J. Electroanal. Chem., 392, 55 (1995).
- [10] J. Carrasco, T.F. Otero, E.Brillas, M. Montilla,  
J. Electroanal. Chem., 418, 115 (1996).
- [11] E. Brillas, P.L.Cabot, J.A.Garrido, M.Montilla, R.M. Rodríguez, J. Carrasco,  
J. Electroanal. Chem., 430, 133 (1997).
- [12] D. W. Heerman,  
Computer Simulation Methods in Theoretical Physics, Springer-Verlag, (1986).
- [13] M. P. Allen and D. Tildesley,  
Computer Simulations of Liquids, Clarendon Press, Oxford, (1987).
- [14] J. P. Hansen,  
An introduction to Molecular Dynamics with an application to glass transition,  
en Computer Simulation in Materials Science, Edited by M. Meyer and V.  
Pontikis, Kluwer Academic Publishers, (1991).
- [15] J. H. Haile,



- Molecular Dynamics Simulation, J. Wiley, New York, (1992).
- [16] D. E. Rappaport,  
The Art of Molecular Dynamics Simulation, Cambridge Univ. Press, (1996).
- [17] William J. Kaufmann y Larry L. Smarr  
Supercomputing and the Transformation of Science, Scientific American  
Library, New York, (1993).
- [18] B. J. Alder y T. E. Wainwright  
“Phase transition for a hard sphere system”, J. Chem. Phys. 27, 1208 (1957).
- [19] A. Rahman  
“Correlations in the motion of atoms in liquid argon” Phys. Rev. A, 136, pag.  
405 a 411, (1964).
- [20] L. Verlet  
“Computer experiments on classical fluids. Thermodynamical properties  
of Lennard-Jones molecules” Phys. Rev., 159, pag. 98 a 103, (1967).
- [21] G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith y W. A. Wakeham  
“Intermolecular forces: their origin and determination”. Clarendon Press,  
Oxford, (1981).
- [22] C. G. Gray y K. E. Gubbins  
“Theory of molecular fluids. 1. Fundamentals”. Clarendon Press, Oxford,  
(1984).
- [23] M. Sprik, Michael P. Allen y Dominic J.  
“Effective pair potentials and beyond”. Computer simulation in chemical  
physics, volume 397 pag. 211 a 259, Dordrecht, (1993).
- [24] A. J. Stone  
“The Theory of Intermolecular Forces”. Clarendon Press, Oxford, (1996).
- [25] Stillinger, F. H. y Rahman, A.  
*J. Chem. Phys.* 60, 1545 (1974)
- [26] H.J.C.Berendsen, J.P.M.Postma y W.F.van Gunsteren  
*J.Chem.Phys.*, 81,3684 (1984).
- [27] G. Cicotti, D. Frenkel, and I. R. Mc Donald,  
Simulation of Liquids and Solids, North-Holland, Amsterdam, (1987).
- [28] J. J. López Cascales, A. J. Fernández, T. F. Otero  
*J. Chem. Phys. B* 35, 9339 (2003).
- [29] J. J. López Cascales, A. J. Fernández, T. F. Otero



- J. Chem. Phys. 120, 1951 (2004).
- [30] J. J. López Cascales y T. F. Otero  
Macromol. Theory Simul. 14, 40 – 48 (2005).
- [31] P. Ewald  
Ann. Phys. 64, 253-287 (1921)
- [32] R. W. Hockney, J. W. Eastwood  
Computer simulation using particles, 2<sup>nd</sup> ed.  
Institute of Physics Publishing, Bristol (1988)
- [33] M. Allen and D. Tildesley.  
Computer Simulation of Liquids. Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [34] P. Bourgmayer, R.W. Murray,  
J. Am. Chem. Soc., 104, 6139 (1982).
- [35] K. Okabayashi, F. Goto, K. Abe, T. Yoshida,  
Synth. Met., 18, 365 (1987).
- [36] M. Slama, J. Tanguy,  
Synth. Met., 28, C171 (1989).
- [37] G. Tourillon, F. Garnier,  
J. Electroanal. Chem., 161, 51 (1984).
- [38] L.W. Shackelette, J.E. Toth,  
Phys. Rev., B32, 5892 (1985).
- [39] G. Bidan, A. Deronzier, J.C. Moutet  
J. Chim., 8, 501 (1984).
- [40] S. Dong, J. Ding  
Synth. Met., 24, 273 (1988).
- [41] T. F. Otero, E. De Larreta-Azelain  
J. Electroanal. Chem. 244, 311 (1988).
- [42] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. MacDiarmid, C.K. Chiang, A. J. Heeger  
J.C. S. Chem. Corn. 285, 578 (1977).
- [43] T.F. Otero, Eur. Patentes 9200095 y 9202628 (1992).
- [44] T.F. Otero, J. Rodríguez, C. Santamaría,  
Synth. Met., 71, 2265 (1995).
- [45] W. Tarashima, M. Kaneko, A.G. Mac Diarmid,



- Synth. Met., 71, 2265 (1995).
- [46] X. Chen, O. Ingenäs,  
Synth. Met., 74, 159 (1995).
- [47] T.F. Otero, J.M. Sansiñera,  
Bioelectrochemistry and Bioenergetics, 38, 411 (1995).
- [48] H. Akanosi, S. Toshima, K. Itaya,  
J. Phys. Chem, 85, 818 (1981).
- [49] H. Akanosi, S. Toshima, K. Itaya,  
J. Electrochem. Soc., 129, 765 (1982).
- [50] D.C. Bookbinder, M.S. Wrighton,  
J. Electrochem. Soc., 130, 1080 (1983).
- [51] G. Tourillon, F. Garnier,  
J. Electroanal. Chem. 148, 299 (1983).
- [52] G. Inzelt, M. Pineri, J. W. Schultze, M. A. Vorotyntsev  
Electrochim. Acta, 45, 2403 (2000).
- [53] C. R. Martin, R. Parthasarathy, V. Menon  
Synth. Met. 55/57, 1165 (1993).
- [54] E. W. Paul, A. J. Ricco, M. S. Wrighton  
J. Phys. Chem. 89, 1441 (1985).
- [55] G. Tourillon, F. Garnier  
J. Electroanal. Chem. 135, 173 (1982).
- [56] P. Li., T.C. Tan, J.Y. Lee,  
Synth. Met, 83, 273 (1988).
- [57] S. Sathiyarayanan, S.K. Dhawan, D.C. Trivedi , K. Balakrishnan, Corrosion  
Science, 33, 1831 (1992).
- [58] S. Sathiyarayanan, K. Balakrishnan, S.K. Dhawan, D.C. Trivedi,  
Electrochim. Acta, 39, 831 (1994).
- [59] V. Haase, F. Beck,  
Electrochim. Acta, 39, 1195 (1994).
- [60] D. Macinnes, S. Schuldiner, A.J. Heeger, A.G. Macdiarmid, D.P. Nairns, P.J.  
Nigrey, J. Electrochem. Soc., 129, 1270 (1982).
- [61] J. Heinze, A Topics in Current Chemistry,



Electrochemistry IV, Vol. 152, Springer-Verlag, Berlin (1990).

- [62] R.M. Baughmann,  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 106, 415 (1984).
- [63] M. Maxfield, S.L. Sui, A.G. Mac Diarmnid,  
J. Electrochem. Soc., 132, 838 (1985).
- [64] R. Bittihn, D. Naegelé,  
Solid State Ionics, 28, 983 (1988).
- [65] M. Hermillod, J. Tanguy,  
J. Electrochem. Soc., 133, 1073 (1986).
- [66] K. Hyodo,  
Electrochim. Acta, 39, 265 (1994).
- [67] F. Croce, S. Panero, S. Passerini, B. Scrosati,  
Electrochim. Acta, 39, 255 (1994).
- [68] C.R. Martin, W. Liang, V. Menon, R. Parthasarathy, A. Parthasarathy, Synth.  
Met., 57, 3766 (1993).
- [69] J. Mansouri, R.P. Burford,  
J. Membr. Sci., 87, 23 (1994).
- [70] M.M. Anderson, B.R. Matter, H. Reiss, R.B. Kaner,  
Synth. Met., 43 1151 (1991).
- [71] E. Beelen, J.Riga, J.J. Verbis,  
Synth. Met, 41, 449 (1991).
- [72] M. Nishizawa, T. Matsue,  
Anal. Chem., 64, 2642 (1992).
- [73] D.T. Hoa, T.N.S. Kumar, I. Uchida, N.S. Punkekar, R.S. Scrivivasa, R. Lai,  
A.Q. Contrator, Anal. Chem, 64, 2645 (1992).
- [74] M. Hämmerle, W. Schuhmann,  
Sens. Act., B6, 106 (1992).
- [75] P.D. Taxis, S. Miyamoto, T. Murakami, J. Kimura, I. Karube,  
Anal. Chim. Acta, 235, 255 (1990).
- [76] M. Cooper, E.A.H. Hall,  
Biosens. Bioelectron., 7, 473 (1992).



- [77] N.C. Pandley,  
J. Chem. Soc. Faraday Trans., 84, 2259 (1988).
- [78] D. Compagnone, G. Federici, J.V. Bannister,  
Electroanalysis, 7, 1151 (1995).
- [79] Raymond B. Seymour,  
Conductive Polymers: Proceedings of a Symposium on Conductive Polymers  
Sponsored by the American Chemical Society Division of Organic Coatings  
and Plastics Chemistry, held August 26-27, 1980. Plenum Press, New York  
(1981).
- [80] J. L. Brédas, B. Thémas and J. M. André.  
Phys. Rev. B, 27, 7827 (1983).
- [81] J. L. Brédas and G. B. Street.  
Acc. Chem. Res., 18, 309 (1985).
- [82] E. M. Genies and J. M. Renhardt.  
Synthetic Metals, 10, 117 (1984/85).
- [83] "Handbook of conducting polymers" Ed. T. A. Skotheim, New York, 1986.
- [84] T. Nagatomo, C. Ichikawa and O. Omoto.  
J. Electrochem. Soc., 134, 305 (1987).
- [85] P.g. Pickup and R.A Osteryoung.  
J. Electroanal. Soc., 195, 271 (1985).
- [86] F. garnier, G. Tourillon, M. Gazard and J. C. Dubois.  
J. Electroanal. Chem., 148, 299 (1983).
- [87] T. Kobayashi, H. Yoneyama and H. Tamura.  
J. Electroanal. Chem., 161, 419 (1984).
- [88] J. Heinze, M. Störzbach and J. Mortensen. Ber. Bunsenges.  
Phys. Chem, 91, 960 (1987).
- [89] F.T.A. Vork, B. C. A. M. Schuermans, E. Barendrecht.  
Electrochimica Acta, 35, 567 (1990).
- [90] M. Yamamura, K. Sato, T. Hagiwara and K. Iwata.  
Synthetic Metals, 48, 337 (1992).
- [91] T.F. Otero and E. Angulo.  
Solid State Ionics, 63-65, 803 (1993).



- [92] J. Heinze, R. Bilger and K. Meerholz. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 92, 1266 (1988).
- [93] J.L. Gómez Ribelles, A. Ribes Greus and R. Díaz Calleja. Polymer, 31, 223 (1990).
- [94] A.S. Baikai. Journal of Non-Crystalline Solids, 117-118, 252 (1990).
- [95] Yonezawa. Solid State Physics, 45, 179 (1992).
- [96] S. Kuwabata, J. Nakamura and H. Yoneyama. J.Chem. Soc., Chem. Commun., 1988.
- [97] S. Kuwabata, K. Okamoto and H. Yoneyama. J.Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 84 2317 (1988).
- [98] D. Ofer, R.M. Crooks and M.S. Wrighton. J. Am. Chem. Soc., 112, 7869 (1990).
- [99] A.R. Hillman, M. J. Swannand and S. Bruckenstein. J. Electroanalytical. Chem., 291, 147 (1990).
- [100] T. Yeu, K.M. Yin, J. Carbajal and R. E. White. J. Electrochem. Soc., 138, 2869 (1991).
- [101] T.F. Otero, C. Santamaría, E. Angulo and J. Rodríguez. Synthetic Metals, 43, 2947 (1991).
- [102] A.J. Bard and L.R. Faulkner. "Electrochemical methods" J. Wiley & Sons Inc., 1980.
- [103] H. J. C. Berendsen, D. Van Der Spoel, R. Van Drunen Comput. Phys. Commun. 91, 43 (1995).
- [104] E. Lindahl, B. Hess, D. Van Der Spoel Mol. Mod. 7, 306 (2001).
- [105] W. F. Van Gunsteren, H. J. C. Berendsen Mol. Phys. 34, 1311 (1977).
- [106] Tao Li, Perla B. Balbuena Theoretical Studies of Litium Perchlorate in Ethylene Carbonate, Propylene Carbonate and Their Mixtures. Journal of the Electrchemical Society, 146, 3613-3622 (1999)
- [107] Fernández Romero,A.J.; López Cascales, J.J.; Fernández Otero, T.



J. Phys. Chem. B. (2005), 109, 907 – 914.

- [108] Skaarup,S.; West,K.; Gunaratne,L.M.W.K.; Vidanapathirana, K.P.;Careem, M.A.  
Solid State Ionics 1365 – 137 (2000) 577 – 582.