

Universidad  
Politécnica  
de Cartagena



Escuela Técnica Superior  
de Ingeniería Industrial

# Oxidación de polipirrol. Influencia del espesor en la energía de activación

**Titulación:** Ingeniero en Automática y  
Electrónica Industrial

**Alumno/a:** José Gabriel Martínez Gil

**Director/a/s:** D. Toribio Fernández Otero

Cartagena, 29 de Septiembre de 2009



Me gustaría desde estas líneas expresar mi más sentido agradecimiento a todas y cada una de las personas que han hecho posible este proyecto, entre los que me gustaría destacar:

Mi familia entera, que siempre están ahí dando todo el apoyo necesario y más. Muy especialmente, como siempre, me gustaría agradecer a mis padres y a mi hermana por, simplemente, todo.

D. Toribio Fernández Otero, Director del Centro de Electroquímica y Materiales Inteligentes y Director de este proyecto, por haber confiado en mí desde un primer momento y haberme dado la oportunidad de poder ilusionarme de nuevo con la actividad investigadora. Por supuesto también a todos los compañeros que comparten su tiempo y conocimientos conmigo en el laboratorio del Centro de Electroquímica y Materiales Inteligentes: Joaquín, María, Laura, Mercedes, Inés, Angelita.

Mis profesores de automática, que me han transmitido la ilusión por la misma, de los cuales espero haber aprendido todo lo que ellos hayan esperado transmitirme.

Mis seis compañeros de automática, con los que he compartido penas y sobre todo alegrías estos dos últimos años.

Mis amigos y amigas, tanto “los de Cartagena” (que curiosamente pocos son de Cartagena) como “los de Calasparra”.

El Ministerio de Ciencia e Innovación y la Fundación Séneca (Agencia Regional de Ciencia y Tecnología), que financian las investigaciones que se llevan a cabo en el Centro de Electroquímica y Materiales Inteligentes, incluido este proyecto.

Todos y cada uno de los que han caído en mi olvido, por un simple descuido en estos momentos, y que se merecen tanto o más estar en estas líneas.

Gracias a todos.



# 1. ÍNDICE

1. ÍNDICE .....	5
2. INTRODUCCIÓN .....	9
2.1. CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS .....	9
2.2. POLÍMEROS CONDUCTORES.....	15
2.3. EVOLUCIÓN DE LOS POLÍMEROS CONDUCTORES.....	18
2.4. PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS CONDUCTORES .....	20
2.4.1. Propiedades físicas de los polímeros conductores.....	20
2.4.2. Propiedades electroquímicas de los polímeros conductores .....	22
2.5. APLICACIONES DE LOS POLÍMEROS CONDUCTORES .....	25
2.5.1. Aplicaciones como materiales secos y de composición constante: .....	25
2.5.2. Aplicaciones como materiales reactivos de composición variable: .....	26
3. OBJETIVOS DEL PROYECTO.....	31
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	33
4.1. INSTRUMENTAL NECESARIO .....	33
4.1.1. ELECTRODOS DE ACERO .....	33
4.1.2. MATRACES .....	33
4.1.3. ELECTRODO DE REFERENCIA .....	34
4.1.4. ELECTRODO DE TRABAJO.....	34
4.1.5. CELDA ELECTROQUÍMICA .....	34
4.2. EQUIPOS UTILIZADOS .....	35
4.2.1. BALANZA SARTORIOUS EXTEND.....	35
4.2.2. EQUIPO DE ULTRASONIDOS SELECTA.....	36
4.2.3. BALANZA DE PRECISIÓN SARTORIOUS SC2.....	36
4.2.4. POTENCIOSTATO / GALVANOSTATO AUTOLAB PGSTAT100.....	36

4.2.5.	CRIOSTATO JULABO F25 .....	39
4.2.6.	MANTA CALENTADORA PARA MATRACES SELECTA FIBROMAN C. 40	
4.2.7.	BOMBA DE VACÍO SCHOTT MZ 2C .....	41
4.3.	PROCEDIMIENTOS BÁSICOS DE LABORATORIO .....	41
4.3.1.	LIMPIEZA DE CONTRAELECTRODOS DE ACERO .....	41
4.3.2.	LIMPIEZA DE INSTRUMENTAL DE VIDRIO.....	41
4.3.3.	DESTILACIÓN .....	42
4.3.4.	PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES.....	43
4.3.5.	LIMPIEZA DEL ELECTRODO DE TRABAJO.....	43
4.3.6.	LIMPIEZA DE LA SONDA DE TEMPERATURA .....	44
4.3.7.	PREPARACIÓN DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA.....	44
4.4.	TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.....	45
4.4.1.	CRONOAMPEROMETRÍA .....	45
4.4.2.	VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA .....	46
4.5.	ASPECTOS TEÓRICOS NECESARIOS PARA LA OBTENCIÓN DEL MÉTODO EXPERIMENTAL .....	48
4.5.1.	ENERGÍA DE ACTIVACIÓN DE LA REACCIÓN .....	55
4.6.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	58
4.7.	OBTENCIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	60
4.7.1.	MATERIALES Y REACTIVOS UTILIZADOS.....	60
4.7.2.	GENERACIÓN DE LA PELÍCULA DE POLIPIRROL.....	60
4.7.3.	CARACTERIZACIÓN Y CONTROL DE LAS PELÍCULAS DE POLIPIRROL 61	
4.7.4.	OBTENCIÓN DE LOS RESULTADOS .....	63
4.7.5.	OBTENCIÓN DE LA MASA DE LAS PELÍCULAS .....	64
5.	RESULTADOS.....	65
5.1.	EXPERIMENTOS PRELIMINARES .....	65
5.1.1.	SALTOS DESDE DIFERENTES POTENCIALES CATÓDICOS. ....	65

5.1.2.	SALTOS CON DIFERENTES TIEMPOS DE POLARIZACIÓN.....	67
5.1.3.	EFECTO DE EXTRAER LA PELÍCULA DE LA DISOLUCIÓN Y DEJARLA EN ATMÓSFERA DE NITRÓGENO HASTA QUE SE ESTABILIZA LA TEMPERATURA EN EL INTERIOR DEL CRIOSTATO. ....	70
5.1.4.	DEGRADACIÓN SUFRIDA POR LA PELÍCULA .....	72
5.2.	MASA Y ESPESOR DE LAS PELÍCULAS DE POLIPIRROL OBTENIDAS PARA LAS DIFERENTES CARGAS DE POLIMERIZACIÓN UTILIZADAS. ....	74
5.3.	OBTENCIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN PARA DISTINTOS ESPESORES .....	79
6.	CONCLUSIONES .....	89
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	91
8.	ANEXO: RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS .....	93





## 2. INTRODUCCIÓN

La palabra “polímero” tiene su significado etimológico en los vocablos griegos “poli” (muchos) y “mero” (partes).

Según la Real Academia Española de la lengua, un polímero es un *“Compuesto químico, natural o sintético, formado por polimerización y que consiste esencialmente en unidades estructurales repetidas”*.

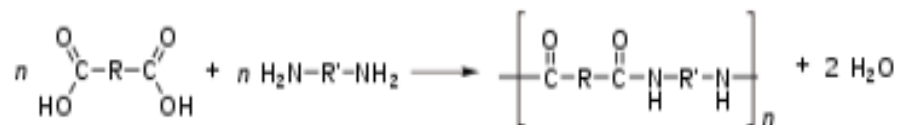
Una definición más acorde con la materia relacionada con este proyecto podría ser que *“un polímero es una macromolécula que resulta de la repetición de unidades monoméricas unidas covalentemente entre sí a lo largo de la cadena. La naturaleza del monómero y el tipo de enlace covalente entre monómeros determina las propiedades físico – químicas y por tanto el grado de procesabilidad y propiedades mecánicas del polímero”* [1-3].

### 2.1. CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS

Es posible realizar una clasificación de los polímeros atendiendo a diversos factores de los mismos[4-6]. Las clasificaciones más representativas pueden ser:

- Según su origen en:
  - Polímeros naturales: Son polímeros que existen en la naturaleza; muchas biomoléculas que forman los seres vivos pueden ser consideradas macromoléculas poliméricas. Ejemplos de estos polímeros naturales pueden ser las proteínas, los ácidos nucleicos, los polisacáridos (como la celulosa y la quitina) o el caucho natural.

- Polímeros semisintéticos: Son los polímeros obtenidos por transformación de los polímeros naturales. Ejemplos de polímeros semisintéticos son la nitrocelulosa o el caucho vulcanizado.
- Polímeros sintéticos: Son los polímeros que se sólo se obtienen industrialmente a partir de los monómeros. Ejemplos de polímeros sintéticos son el nylon, el poliestireno, el cloruro de polivinilo (PVC) o el polietileno.
- Según su mecanismo de polimerización:
  - Polímeros de condensación: En estos polímeros, la reacción de polimerización implica a cada paso la formación de una molécula de baja masa molecular, por ejemplo agua. Ejemplos de este tipo de polímeros son las poliamidas o los poliésteres. Un ejemplo de este tipo de reacción de polimerización se puede observar en la figura 1.



*Figura 1: Reacción de síntesis de los polímeros por condensación.*

- Polímeros de adición: En estos polímeros, la polimerización no implica la liberación de ningún compuesto de baja masa molecular, sino que esta polimerización se genera cuando un "catalizador" (sustancia capaz de acelerar o retardar una reacción química), inicia la reacción. Este catalizador separa la unión doble carbono en los monómeros, tras lo cual, estas moléculas de monómero se unen con otras debido a los electrones libres que han surgido, y así se van uniendo una molécula de monómero tras otra hasta que la reacción finaliza. Un esquema de esta reacción puede verse en la figura 2.

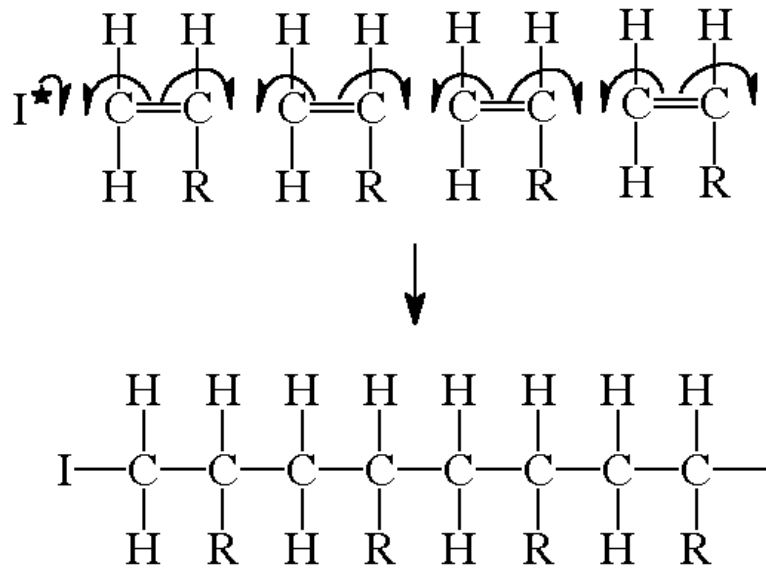


Figura 2: Reacción seguida en el proceso de síntesis de polímeros de adición.

- Según su composición química:
  - Polímeros orgánicos: Estos polímeros poseen en su cadena principal algunos átomos de carbono.
  - Polímeros vinílicos: La cadena principal de sus moléculas está formada exclusivamente por átomos de carbono. A su vez hay varios tipos de estos materiales:
    - Poliolefinas, formados mediante la polimerización de olefinas. Ejemplos de este tipo de polímeros son el polietileno o el polipropileno.
    - Polímeros estirénicos, que incluyen al estireno entre sus monómeros. Ejemplos de este tipo de polímeros son el poliestireno y caucho estireno-butadieno.
    - Polímeros vinílicos halogenados, que incluyen átomos de halógenos (como el cloro y el flúor) en su composición. Ejemplos de este tipo de polímeros son el PVC y el PTFE.

- Polímeros acrílicos: Ejemplo de este tipo de polímeros es el polimetacrilato de metilo (PMMA).
- Polímeros orgánicos no vinílicos, que además de carbono, tienen átomos de oxígeno o nitrógeno en su cadena principal. Algunas subcategorías de importancia son:
  - Poliésteres.
  - Poliamidas.
  - Poliuretanos.
- Polímeros inorgánicos, como pueden ser los basados en azufre (polisulfuros) o en silicio (silicona).
- Según su comportamiento al elevar su temperatura. Esta clasificación se basa en el hecho empírico de que al calentar los polímeros por encima de una cierta temperatura puede presentar dos tipos de comportamiento. Según si el material funde y fluye o, por el contrario, no lo hace. Se diferencian dos tipos de polímeros:
  - Polímeros termoplásticos, que fluyen (pasan al estado líquido) al calentarlos y se vuelven a endurecer (vuelven al estado sólido) al enfriarlos. Su estructura molecular presenta pocos (o ningún) entrecruzamientos. Ejemplos de este tipo de polímeros pueden ser el polietileno, el polipropileno o el PVC.
  - Polímeros termoestables, que no fluyen, y lo único que conseguimos al calentarlos es que se descompongan químicamente, en vez de fluir. Este comportamiento se debe a una estructura con muchos entrecruzamientos, que impiden los desplazamientos relativos de las moléculas.

- Según su conductividad eléctrica:
  - Polímeros aislantes, son aquellos polímeros que presentan una conductividad eléctrica reducida cuyos valores son los propios de materiales aislantes.
  - Polímeros conductores, son aquellos polímeros que presentan una conductividad eléctrica elevada cuyos valores son los propios de materiales conductores. Éstos son los polímeros sobre los que se va a estudiar durante la realización de este proyecto. A su vez se pueden clasificar en:
    - Polímeros conductores extrínsecos: Son materiales compuestos, o composites, que deben su conductividad eléctrica a la inclusión de materiales conductores en forma de polvo o pequeñas partículas o hilos, tales como metales, grafito o complejos de transferencia de carga, en la matriz polimérica, generalmente termoplástica. En este caso cabe introducir el concepto de concentración de percolación[7], que es aquella por encima de la cual los caminos conductores existentes a lo largo del material le confieren conductividad electrónica. La matriz polimérica termoplástica permite procesar el material en operaciones industriales para conseguir distintos tipos de productos y acabados. Cabe mencionar que la concentración de elementos conductores no ha de ser demasiado superior a la de percolación, ya que en este supuesto, el composite perdería las propiedades del polímero, empezando a predominar las propiedades del polvo conductor.
    - Polímeros conductores intrínsecos: Son aquellos en los que sus propias cadenas poliméricas son capaces de conducir la electricidad. La conductividad es una propiedad intrínseca del material y el estado en el que se encuentra. Los polímeros conductores más comunes poseen una distribución de dobles enlaces  $C = C$  alternándose con enlaces carbono-carbono

sencillos a lo largo de la cadena, como pueden ser el poliacetileno, el polipirrol, el politiofeno, etc. Al ser oxidados se forman estructuras conjugadas a lo largo de la cadena (radicales cationes o dicaciones) que permiten el flujo de los electrones.

- Según sus aplicaciones y propiedades:
  - Elastómeros, son aquellos materiales que poseen muy bajo módulo de elasticidad o módulo de Young (relación entre la tensión aplicada al material y la deformación sufrida por el mismo) a la vez que su extensibilidad es muy alta. Estas propiedades hacen que se deformen mucho al someterlos a un determinado esfuerzo pero recuperan su forma inicial al cesar dicho esfuerzo. En cada ciclo de extensión y contracción los elastómeros intercambian energía (propiedad llamada resiliencia). Ejemplos de este tipo de polímeros son los cauchos.
  - Fibras, son aquellos materiales que poseen bajo módulo de elasticidad y baja extensibilidad. Suelen tener forma de hilos, que combinados pueden dar lugar a tejidos cuyas dimensiones permanecen estables, aunque varíen su forma.
  - Plásticos, son aquellos materiales cuyo componente principal es un polímero y que contiene diversos componentes minoritarios: plastificantes, colorantes, estabilizantes, etc. Tienen propiedades entre elastómeros y fibras que, por lo general, se deforman irreversiblemente ante un esfuerzo suficientemente intenso, no pudiendo volver a su forma original. Cabe resaltar que el término plástico se aplica a menudo en el lenguaje coloquial para referirse a la totalidad de los polímeros. A su vez pueden ser clasificados en:
    - Plásticos de uso general. Se fabrican en elevadas cantidades y se dedican a infinidad de aplicaciones. Tienen propiedades intermedias que pueden ser parcialmente determinadas para una aplicación específica mediante aditivos o el adecuado procesamiento.

**Oxidación de polipirrol. Influencia del espesor en la energía de activación**

- Plásticos de ingeniería. Tienen propiedades especiales para aplicaciones que requieren una exigencia más elevada que en el caso de los plásticos de uso general.
- Polímeros avanzados. Son aquellos que se diseñan para satisfacer una aplicación concreta. Normalmente presentan una o varias propiedades excepcionales.

La clasificación según el comportamiento del material al elevar su temperatura es independiente de la clasificación según sus aplicaciones y propiedades. Existen plásticos que presentan un comportamiento termoplástico y otros que se comportan como termoestables. Esto constituye de hecho la principal subdivisión del grupo de los plásticos y hace que a menudo cuando se habla de "los termoestables" en realidad se haga referencia sólo a "los plásticos termoestables". Pero ello no debe hacer olvidar que los elastómeros también se dividen en termoestables (la gran mayoría) y termoplásticos (una minoría pero con aplicaciones muy interesantes).

## **2.2. POLÍMEROS CONDUCTORES.**

Los polímeros, históricamente, han sido compuestos aislantes desde el punto de vista eléctrico. Tradicionalmente sus aplicaciones han sido las propias de los materiales aislantes, o también llamados materiales dieléctricos.

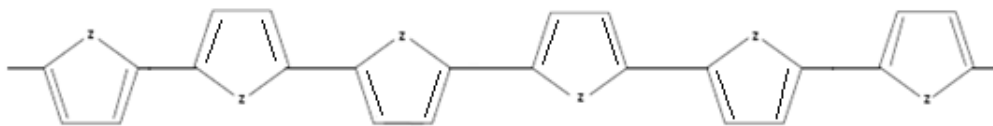
Desde principios de los años cuarenta del siglo XX, se pensó en añadir a las nuevas propiedades de los plásticos (comparadas con las de los metales, que hasta entonces dominaban las aplicaciones) la conductividad. Así surgieron los polímeros conductores extrínsecos con matriz polimérica que, como se ha mencionado anteriormente, son materiales compuestos por un polímero, generalmente termoplástico, y una carga que se añade. Si hay suficiente concentración de carga, los caminos conductores existentes le confieren conductividad electrónica.

Posteriormente, con el comienzo del estudio de los materiales superconductores se impulsó la idea de crear materiales basados en polímeros que fueran capaces de

conducir la electricidad por sí mismos, fomentando de esta forma la idea de obtener los llamados polímeros conductores intrínsecos, es decir, polímeros que serían directamente responsables del proceso de conducción de carga, siendo la conductividad eléctrica una propiedad intrínseca del material.

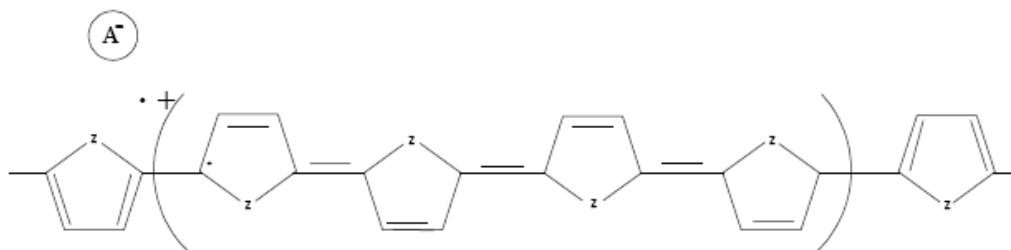
Oxidando dichos materiales, la conductividad de los mismos aumenta progresivamente hasta alcanzar valores de conductividad que suelen estar en un rango que va desde los  $10 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  hasta los  $10^4 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .

Los polímeros conductores suelen ser materiales formados por largas cadenas hidrocarbonadas con dobles enlaces alternos. Un ejemplo de ello se puede apreciar en la cadena polimérica de polipirrol mostrada en la figura 3.



*Figura 3: Cadena polimérica no oxidada, y por tanto, no conductora*

Cuando extraemos un electrón de uno de estos dobles enlaces se genera un radical catión, también llamado polarón (figura 4). La formación de un enlace conjugado a lo largo de los monómeros implicados permite el movimiento de los electrones y, por lo tanto, aumenta la conductividad. La extracción de electrones, u oxidación, puede ser continuada formándose más de un catión por cadena (hasta uno cada tres unidades monoméricas). Cuantos más polarones existan a lo largo de cada cadena, mayor será la conductividad electrónica intracadena (a lo largo de la cadena) e intercadenas (los electrones saltan entre polarones de cadenas adyacentes).



*Figura 4: Radical-catión, o Polarón*



Alcanzada una elevada concentración de radicales cationes a lo largo de la cadena, al seguir oxidando se puede arrancar un nuevo electrón, tras lo cual, dos radicales cationes se recombinan para formar un enlace covalente y un dicatión, o bipolarón, que es muy estable, como se puede observar en la figura 5.

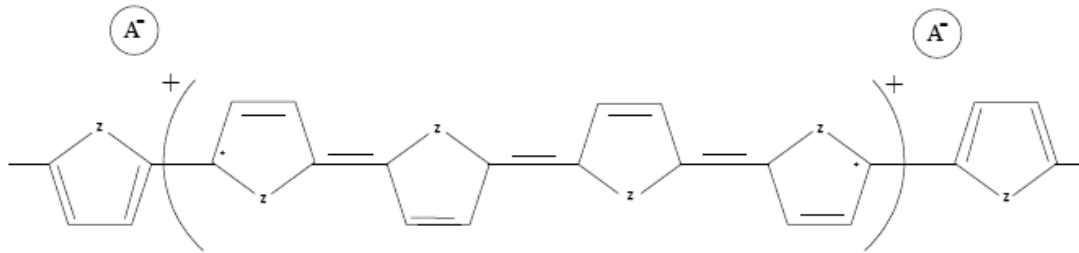


Figura 5: Dicatión, o Bipolarón

Por otro lado, los materiales tienden a ser neutros (no cargados eléctricamente), tal y como nos indica el Principio de Electroneutralidad. De este modo, un material lleno de cargas positivas necesita ser compensado por cargas negativas. La oxidación del material se lleva a cabo en el interior de una celda electroquímica que contiene electrodos y electrolito. Los electrodos están fijos y separados entre sí en el interior de la misma y el electrolito está formado por el disolvente, habitualmente neutro, y una sal, que permite la conducción iónica a través del mencionado disolvente al disociarse en cationes y aniones. Los aniones del electrolito serán los encargados de compensar las cargas positivas generadas por la polarización a la que se encuentra sometido el polímero (los cationes se desplazarán al electrodo contrario para compensar las cargas negativas allí generadas por la reacción electrónica), manteniéndose de esta forma el Principio de Electroneutralidad tanto en el polímero, como en la disolución.

Tal y como se ha comentado en el párrafo anterior, la oxidación electroquímica de un polímero neutro tiene lugar a través de la generación de cargas positivas a lo largo de las cadenas moleculares poliméricas en la interfase polímero/electrolito. La presencia de cargas positivas favorece los procesos de repulsión entre cadenas, iniciándose movimientos conformacionales, la creación de volumen libre y la apertura de canales con la consiguiente penetración de contraiones en el interior de la película, atraídas para compensar las cargas.

Los procesos inversos de expulsión de contraiones, eliminación de las cargas positivas a lo largo de las fibras, cambio de las interacciones de Van der Waals (fuerza atractiva o repulsiva entre moléculas o partes de una misma molécula distintas a aquellas debidas al enlace covalente o a la interacción electrostática de iones con los polarones o con moléculas neutras, tales como interacciones electrostáticas entre las cargas (dipolos, cuadrupolos, etc.), inducción (interacción entre un multipolo permanente en una molécula con un multipolo inducido en otra) o dispersión (atracción experimentada por átomos no polares, operando entre cualquier par de moléculas sin importar su simetría)) y de cierre de la estructura polimérica ocurren durante la reducción.

De esta forma, la apertura y cierre de canales a lo ancho de una película polimérica, relacionados con un potencial eléctrico, o los cambios de las interacciones intermoleculares a lo largo de una reacción en un medio que contiene polímero, agua y sales, mimetiza procesos similares a los que tienen lugar a través de membranas biológicas.

### **2.3. EVOLUCIÓN DE LOS POLÍMEROS CONDUCTORES**

Muchos de los polímeros conductores ya eran conocidos en su forma no conductora mucho antes de que sus variaciones de conductividad y otras propiedades importantes de los mismos fueran descubiertas. Algunos también eran conocidos en su forma conductora, pero no estaban suficientemente bien caracterizados, y no se mostró especial interés en esta propiedad.

La polianilina fue probablemente el primer polímero orgánico sintético conductor conocido. En 1835 ya se utilizaba el término “negro de anilina” para describir los productos de ese color obtenidos a partir de la oxidación de la anilina y posteriormente Fritzsche[8] informó de que la oxidación de la sal de anilina con ácido crómico originaba sustancias de color verde y azul oscuro.

En torno a 1910, además de continuar estudios sobre la polianilina, también se realizaban ya estudios sobre la polimerización química del pirrol, hasta que en 1968, Dall'Olio[9] y sus colaboradores obtuvieron por oxidación electroquímica del pirrol, en medio sulfúrico diluido, lo que se llamó entonces “Black pirrol”, un precipitado negro, insoluble y en forma de polvo. Se observó que el precipitado tenía una naturaleza catiónica, pues el análisis elemental daba una composición de aproximadamente un 76% de pirrol y un 26 % aproximadamente de  $\text{SO}_4^{-2}$ . La media de su conductividad dio un valor de aproximadamente  $8 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , pero la no posibilidad de procesar el polvo resultante hizo que apenas se siguiese estudiando este polímero durante un tiempo.

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 como 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.

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[10]. En el verano de 1977 estos tres científicos dieron a conocer sus descubrimientos en relación con la variación reversible de la conductividad del polímero en más de nueve órdenes de magnitud ( $\times 10^9 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) al ser oxidado y reducido, química o electroquímicamente. No existía material conocido cuyas propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas, electroquímicas, etc. variasen, bajo control, a lo largo de tantos órdenes de magnitud.

Su contribución fue considerada como un gran avance, hasta el punto de que se les concedió el premio Nobel de química en el año 2000 “Por el descubrimiento y Desarrollo de los Polímeros Conductores”.

El desarrollo de la ciencia de los polímeros conductores modificó extraordinariamente el concepto de los polímeros, 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 miles de materiales con importantes aplicaciones y mayores expectativas de futuro.

Los primeros polímeros conductores no eran procesables ni estables. Hoy en día disponemos de polímeros conductores solubles, por lo tanto, fácilmente procesables desde disoluciones o polvos, para poder obtener películas o fibras.

## **2.4. PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS CONDUCTORES.**

Un polímero conductor es un material en cuya composición interviene el polímero y los contraiones requeridos para mantener la electroneutralidad:  $\text{Pol}^{n+}(\text{A}^-)_n$ . La composición cambia progresivamente ( $n$  cambia: 1, 2, 3,...) a lo largo de la reacción. Entre las propiedades de los polímeros conductores es posible diferenciar entre propiedades físicas de los materiales secos y de composición constante y las propiedades electroquímicas, que varían con la composición [11;12]:

### **2.4.1. Propiedades físicas de los polímeros conductores**

Las propiedades físicas de los polímeros conductores son aquellas que no dependen de las reacciones químicas a las que son sometidas en un momento determinado, sino que dependen de sus propiedades físicas tales como peso molecular o la forma y la estructura de las cadenas poliméricas.

### 2.4.1.1. Propiedades eléctricas

Como material conductor, los polímeros conductores presentarán propiedades eléctricas tales como valores de conductividad específicos o potencia eléctrica consumida durante el proceso de conducción.

#### 2.4.1.1.1. Propiedades características de los materiales semiconductores

Es posible que la conductividad de los polímeros se mantenga en el rango propio de materiales semiconductores, con lo que serán materiales que posean las propiedades eléctricas de dichos materiales.

### 2.4.1.2. Propiedades mecánicas

Los polímeros conductores van a presentar unas propiedades mecánicas que los harán o no adecuados para su utilización en las diferentes aplicaciones. De esta forma, propiedades tales como la resistencia a tracción, compresión, torsión, etc. la dureza, la influencia de la temperatura en el polímero, flexibilidad, elasticidad, etc. vendrán dadas por aspectos mecánicos tales como la disposición de las cadenas poliméricas, la composición del material (grado de oxidación y composición de contraiones) o el grado de compactación entre ellas.

### 2.4.1.3. Propiedades magnéticas

Estos materiales pueden ser afectados por campos magnéticos.

### 2.4.1.4. Propiedades ópticas

Al igual que ocurre en otros dispositivos semiconductores (diodos LED, por ejemplo) y conductores (filamentos, por ejemplo), algunos de estos materiales, cuando son sometidos a un paso de corriente, se produce una emisión de fotones produciendo un efecto óptico.

## **2.4.2. Propiedades electroquímicas de los polímeros conductores**

Las propiedades electroquímicas de los polímeros conductores son aquellas que van a depender de la composición en contraiones del material. Las reacciones químicas que vayan a ser forzadas a suceder en el material, así como el grado de oxidación o reducción presente en el material como resultado de la aplicación de las distintas técnicas electroquímicas.

### **2.4.2.1. Capacidad de almacenamiento de carga, o carga almacenada por unidad de masa de un polímero oxidado.**

Los polímeros conductores, poseen la capacidad de almacenar carga eléctrica en su interior utilizando para ello la totalidad de su volumen.

Los polímeros conductores presentan la particularidad, respecto a los electrodos sólidos de las baterías clásicas, de que toda la masa es electroactiva y participa en los procesos, con las ventajas que ello lleva asociadas.

### **2.4.2.2. Propiedades electrocrómicas, basadas en el cambio de color al modificar el estado de oxidación del polímero.**

Esta propiedad se suele dar con más claridad en películas delgadas, que presentan diferentes colores en los estados de oxidación y reducción debido a la formación y destrucción reversible de estados polarónicos y bipolarónicos.

Los colores más habituales son los azules y negros en los distintos polímeros en estado de oxidación. El polipirrol en estado reducido presenta un color amarillo-pálido transparente, mientras que el poli 3-metil tiofeno es de un color rojo intenso. Las polianilinas presentan distintos tonos de color verde.

#### 2.4.2.3. Propiedades electroquimiomecánicas, consistentes en la variación reversible de las propiedades mecánicas: módulo de Young, módulo elástico, volumen, etc. durante los procesos de oxidación y reducción.

Esta variación puede dar lugar a un cambio reversible de la longitud, el espesor o la flexibilidad de las películas poliméricas. Como el proceso es reversible se puede obtener un movimiento mecánico a través del control electroquímico de los procesos de oxidación y reducción en el polímero.

Cabe resaltar que ésta es una propiedad electroquimiomecánica: Una corriente eléctrica promueve reacciones químicas, las cuales originan un movimiento mecánico.

#### 2.4.2.4. Propiedades electrocatalíticas (favorecedoras de ciertas reacciones).

Estos materiales poseen la propiedad de favorecer ciertas reacciones químicas, a la vez que pueden ser impedimento para otras. Ésto hace que estos materiales puedan ser utilizados como electrodos en reacciones inusuales, tanto para favorecer la reacción, como para que la reacción ocurra a su alrededor sin que él intervenga, o lo haga lo menos posible.

##### 2.4.2.4.1. *Propiedades de capacidad inhibición de la corrosión.*

En relación con la propiedad anterior, estos materiales pueden actuar como inhibidores de la reacción de corrosión.

#### 2.4.2.5. Electrodisolución, propiedad que permite que el polímero generado sobre el electrodo en un proceso de oxidación pueda volverse a disolver en el mismo medio en un proceso de reducción.

Estas reacciones serán equivalentes a la electrodeposición catódica de metales y al proceso de electrodisolución anódico, implicados en numerosos procesos tecnológicos.

La solubilidad de un polímero conductor está íntimamente relacionada con las interacciones relativas polímero-polímero, polímero-contraión-polímero, y polímero-disolvente.

2.4.2.6. Procesos de relajación, observados como resultado de los cambios estructurales que tienen lugar en las formas oxidada y neutra del polímero.

La oxidación electroquímica de una película reducida 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. El progreso de oxidación progresa simultáneamente.

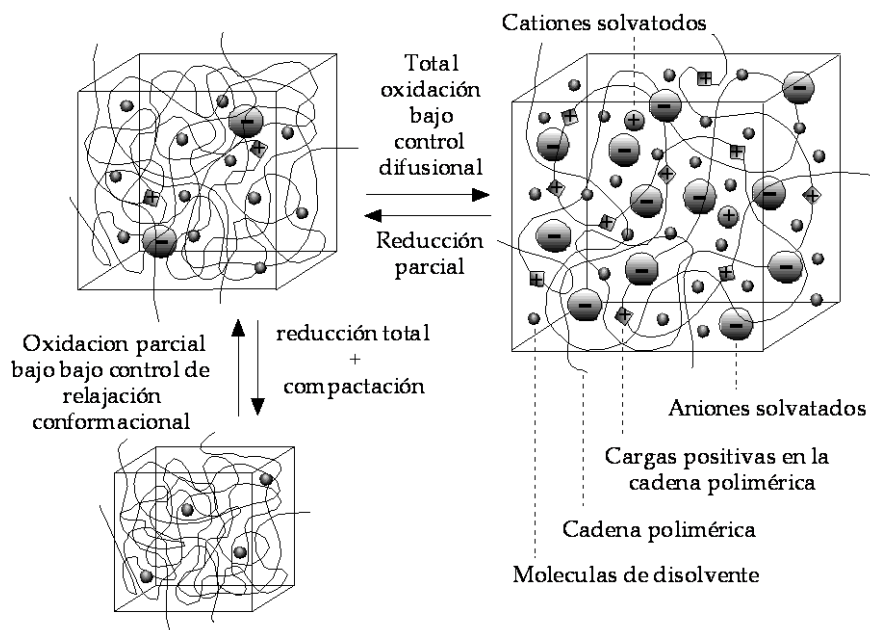


Figura6: Proceso de oxidación- relajación y consiguiente variación de volumen y apertura de poros.

El proceso global controla la apertura de poros de diámetro creciente y está controlado por procesos de relajación conformacional que dan lugar a movimientos poliméricos en estado sólido. Los procesos de relajación requerirán más energía cuanto más compactado esté el polímero (figura 6).



#### *2.4.2.6.1. Propiedades electroporosas.*

En consonancia con la propiedad anterior, los espacios entre moléculas pueden cambiar en función del estado de oxidación y reducción en el que se encuentre el material, seleccionando el tamaño de las moléculas que lo van a poder atravesar.

#### *2.4.2.6.2. Propiedad de capacidad de almacenamiento químico.*

Estos materiales tienen la capacidad de almacenar y liberar sustancias químicas en su interior de forma controlada, mediante el control del estado de oxidación o reducción del material.

## **2.5. APLICACIONES DE LOS POLÍMEROS CONDUCTORES**

Las distintas propiedades de los polímeros conductores comentadas en el apartado anterior hacen que ante estos materiales se abran un gran número de posibilidades en cuanto a aplicaciones se refiere[11;12]. De entre las más estudiadas en la actualidad es posible resaltar:

### **2.5.1. Aplicaciones como materiales secos y de composición constante**

#### **2.5.1.1. Dispositivos microelectrónicos**

Es posible realizar dispositivos semiconductores con la combinación de polímeros conductores (combinación que se comporte de forma parecida a las uniones PN presentes en los dispositivos semiconductores) que presentan una conductividad propia de estos dispositivos. Estos dispositivos pueden presentar además una serie de propiedades muy ventajosas respecto a los semiconductores tradicionales tales como flexibilidad, facilidad de procesamiento, etc.

### 2.5.1.2. Dispositivos conductores

Al igual que en el caso anterior, es posible desarrollar dispositivos conductores que pueden presentar una serie de ventajas en función de sus propiedades respecto a los materiales tradicionales tales como una mayor flexibilidad, extrusibilidad, etc.

### 2.5.1.3. Sensores/Transductores

Están basados en cambios sufridos en alguna característica del material como la conductividad o el color, cuando cambian las condiciones externas del material (temperatura, presencia de algún elemento, etc.).

### 2.5.1.4. Electrolitografía, electrofotografía y electrorreprografía

La obtención de polímeros conductores solubles y su solubilidad cuando se someten a altos potenciales anódicos abren nuevas posibilidades en el campo de la electrolitografía, especialmente para aplicaciones microelectrónicas. Por otro lado, cualquier película electrocrómica puede ser utilizada en dispositivos multicapa fotoconductores semiconductores/películas electrocrómicas para sistemas electrofotográficos.

## **2.5.2. Aplicaciones como materiales reactivos de composición variable**

### 2.5.2.1. Baterías

Los procesos de oxidación/reducción de un electrodo polimérico pueden ser considerados como procesos de carga/descarga de una batería. El electrodo está cargado durante la oxidación y descargado durante la reducción. La densidad de energía almacenada viene dada por la capacidad de almacenamiento de carga del polímero y la potencia liberada depende de la cinética de reducción.

### 2.5.2.2. Dispositivos electrocrómicos

Durante la oxidación polimérica se forman nuevos niveles electrónicos vacíos en el polímero (polarónicos y bipolarónicos) entre la banda de valencia y la de conducción. Como la película reducida original era coloreada durante la oxidación aparecen nuevas absorbancias y el color cambia. El cambio de color entre un material semiconductor y otro conductor provoca, al mismo tiempo, un cambio en la reflectividad.

Estos cambios de color y reflectividad son reversibles como la oxidación/reducción que los origina y están siendo utilizados para producir diferentes dispositivos tales como:

#### 2.5.2.2.1. *Ventanas inteligentes*

Permiten controlar la cantidad de luz que penetra en un espacio cerrado. La más utilizada es la estructura de tres capas. La oxidación de polímero provoca un cambio del color e incrementa su reflectividad. La simultánea reducción del óxido provoca un cambio similar de incoloro a azul. La capa intermedia actúa como un electrolito sólido transparente. Por tanto durante la oxidación del polímero la intensidad de luz que atraviesa la ventana disminuye y la reflectividad aumenta. Durante la reducción polimérica ocurre el proceso inverso.

La intensidad lumínica, por tanto, puede ser controlada manual o automáticamente mediante la conexión de una fuente de potencial con un fotomultiplicador a través de un microprocesador o microcontrolador, en los cuales se programe un adecuado algoritmo de control, y se les asignen las consignas correctas.

#### 2.5.2.2.2. *Pantallas planas y dispositivos de visualización*

Ambos dispositivos están basados en propiedades electrocrómicas. Se pueden construir sobre sistemas transparentes o sobre superficies metálicas pulidas (espejos). Las propiedades más importantes

son la variación de la definición del color en pequeñas superficies y los tiempos de transición, menores de 0.1 segundos para pantallas planas.

#### 2.5.2.2.3. *Espejos inteligentes*

Los espejos inteligentes están basados también en dispositivos electrocrómicos, con grandes reflectancias y bajas absorciones. La reducción parcial provoca un incremento en la absorción, evitando altas intensidades de reflexión en los espejos retrovisores de los coches.

#### 2.5.2.2.4. *Filtros ópticos*

Un cambio en el estado de oxidación supone un filtro para un nuevo color. Son necesarios polímeros que pasen a través de diferentes bien definidos o capaces de grandes variaciones de absorción en las diferentes zonas del espectro infrarrojo.

### 2.5.2.3. Músculos artificiales

Considerando los músculos como dispositivos electrónicos, tenemos que un pulso eléctrico llega desde el cerebro a través del sistema nervioso desencadenando reacciones químicas y provocando a continuación un cambio en el volumen con el consiguiente movimiento a nivel macroscópico.

Del mismo modo, los polímeros conductores, empleando las propiedades electroquimiomecánicas anteriormente comentadas, pueden comportarse de forma análoga a los músculos de los seres vivos, es decir, ante un estímulo en forma de corriente pueden contraerse o expandirse mediante una reacción electroquímica, generando un amplio movimiento.

### 2.5.2.4. Nervios artificiales

Los polímeros conductores son conductores electrónicos y conductores iónicos y son capaces de emitir y absorber una sustancia como respuesta a un pulso eléctrico. Siguiendo este patrón, un conductor orgánico podría llegar hasta una dendrita de una célula nerviosa y transmitir un pulso iónico junto a la emisión de un neurotransmisor (la sinapsis).

### 2.5.2.5. Supercondensadores o condensadores redox

La capacidad de almacenar carga tanto en la superficie del material como en el interior del mismo proporciona una gran capacidad de almacenamiento de carga por unidad de superficie de dicho material. Cuando se emplean en la construcción de condensadores se obtienen altas capacidades.

### 2.5.2.6. Membranas inteligentes

Una película reducida es una estructura compacta de fibras neutras. La oxidación de la película provoca la apertura de canales con diámetros crecientes cuando aumenta el potencial anódico. Cuando un gradiente de potenciales se aplica a través de la película los iones fluyen por los canales. El diámetro de los iones que atraviesan la membrana depende del potencial aplicado a la misma.

Cuando la membrana está reducida, los poros son pequeños: solamente algunos cationes pueden migrar en un campo eléctrico invertido: membrana catiónica. Al oxidar la película los cationes son repelidos por las cargas positivas, y solamente los aniones pueden pasar: membrana aniónica. El tamaño de los iones que van a atravesar la membrana se puede regular con el potencial.

#### 2.5.2.6.1. *Dosificación inteligente de fertilizantes en agricultura*

La capacidad de almacenamiento químico que poseen estos materiales hace que puedan ser utilizados como dosificadores de fertilizantes. Además, el control de dichos dispositivos será relativamente sencillo, al depender la dosificación directamente del grado de oxidación o reducción del polímero que contiene a la sustancia química.

#### 2.5.2.6.2. *Aplicaciones médicas*

La capacidad que tienen los polímeros conductores de ser oxidados en presencia de compuestos bioactivos iónicos (que podría ser un determinado fármaco que se pretende suministrar a un paciente) permite la posibilidad de implantar materiales dopados y controlar la emisión del compuesto bioactivo directamente en el torrente sanguíneo.

#### 2.5.2.7. Electrodo

Al igual que los materiales conductores, los polímeros conductores pueden ser utilizados como electrodos, como catalizadores de reacciones químicas, en pilas de combustibles, como electrodos transparentes, como electrodos modificados para electroanálisis, etc.

#### 2.5.2.8. Sensores/Transductores

Están basados en las propiedades de oxidación y reducción de estos materiales, y en cambios sufridos en la conductividad, o en el color, cuando cambia el estado de oxidación del material, o en la transformación de una señal química en eléctrica por oxidación o reducción del material.

### 3. OBJETIVOS DEL PROYECTO

El objetivo principal de este proyecto fin de carrera es, por parte del alumno, familiarizarse con el estudio de nuevos materiales (polímeros conductores) que están dando lugar a una nueva generación de componentes electrónicos, así como la creación de nuevos actuadores y sensores basados en los mismos. Con este fin se plantea obtener la influencia del espesor[13;14] de las películas de polipirrol en la energía de activación de dichas películas.

Para ello, se plantean una serie de hitos a cubrir durante la ejecución del mismo:

- Ampliación de los conocimientos sobre polímeros conductores: estudio de la bibliografía suministrada, así como otros artículos y material bibliográfico de interés.
- Familiarización con el entorno de trabajo: el laboratorio. Para ello se deberá poner en marcha los equipos a utilizar, así como realizar estudios previos sobre la metodología a seguir en el laboratorio para la obtención de los resultados requeridos o las diferentes técnicas electroquímicas que se van a utilizar durante el desarrollo del mismo.
- Puesta a punto del método experimental, para lo que se deberán desarrollar las habilidades necesarias para el trabajo en el laboratorio, haciendo especial énfasis en la consecución de reproducibilidad entre diferentes experimentos, así como en la validación del método experimental a seguir para obtener los resultados que se desean obtener.
- Realización del trabajo experimental, con el fin de obtener la variación de la energía de activación en función del espesor de las películas de polipirrol con las que se va a trabajar, utilizando los conocimientos, métodos y habilidades adquiridos y desarrollados en las fases anteriores.

## | OBJETIVOS DEL PROYECTO

- Análisis de los resultados obtenidos, siendo críticos con los mismos de tal forma que finalmente se obtengan unos resultados coherentes entre sí y con los resultados previamente publicados.
- Extracción de las conclusiones tras el análisis de los datos. Dichas conclusiones, al igual que en el punto anterior, deberán extraerse con juicio y coherencia.
- Escritura y exposición pública del proyecto, de acuerdo a la normativa sobre proyectos fin de carrera de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial, en la que se presenta este proyecto para optar al título de Ingeniero en Automática y Electrónica Industrial.



## **4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

Como se mencionó en el capítulo dedicado a los objetivos de este proyecto, en los hitos 2, 3 y 4, en relación con el procedimiento experimental, habrá que familiarizarse con el entorno de trabajo (equipos, disposiciones, técnicas que posibilitan, etc.), así como realizar la puesta a punto de la metodología experimental y llevarla a cabo con las técnicas que sean necesarias.

### **4.1. INSTRUMENTAL NECESARIO**

Para realizar el trabajo en el laboratorio va a ser necesaria la utilización de una serie de instrumental, que es detallada a continuación:

#### **4.1.1.ELECTRODOS DE ACERO**

Se han utilizado una serie de electrodos de acero para realizar los experimentos. Estos electrodos son utilizados como contraelectrodos en las reacciones electroquímicas e irán conectados al correspondiente canal (CE) del potencióstato / galvanostato (equipo que posibilita las diferentes técnicas electroquímicas, comentado en detalle más adelante). Tienen una superficie de 4 cm<sup>2</sup> por cada cara y se introducirán en la disolución la mitad de su superficie.

#### **4.1.2.MATRACES**

Se han de utilizar una serie de matraces de distintos tamaños para realizar las medidas oportunas en la preparación de las disoluciones que se emplean en los distintos experimentos, así como la medida de las mismas cuando sea necesario.

### 4.1.3.ELECTRODO DE REFERENCIA

Se ha de utilizar un electrodo de referencia que proporcione una referencia eléctrica adecuada al potenciostato/galvanostato a través del canal correspondiente del mismo (RE). El electrodo de referencia utilizado para la realización de este proyecto es un electrodo de referencia Ag/AgCl de METRHOM en cuyo interior hay una disolución saturada de KCl que debe ser sustituida cada cierto tiempo (mostrado en la figura 7). Dicho electrodo debe de ser lavado con agua después de cada uso, manteniéndolo en disolución de KCl entre medidas.



*Figura 7: Electrodo de referencia Ag/AgCl utilizado para la realización de los experimentos.*

### 4.1.4.ELECTRODO DE TRABAJO

Es el electrodo sobre el cual se va a depositar el polímero durante el proceso de polimerización. Es una lámina de platino de  $1\text{ cm}^2$  de área, soldada a un hilo del mismo metal. Irá conectado al correspondiente canal del potenciostato / galvanostato (WE) durante los experimentos.

### 4.1.5.CELDA ELECTROQUÍMICA

Es una celda electroquímica de un solo compartimento en la que se van a llevar a cabo los experimentos electroquímicos. En ella se introduce la disolución de electrolito, necesario para que exista conductividad eléctrica y poder cerrar el circuito. A través de los orificios de la tapa de dicha celda se van a introducir los tres electrodos necesarios para los experimentos (electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contraelectrodo), así como el borboteador de nitrógeno o la sonda de temperatura cuando sea necesaria su utilización.

## 4.2. EQUIPOS UTILIZADOS

Para la realización de este proyecto va a ser necesario utilizar una serie de equipos de los cuales se dispone en el laboratorio del centro de electroquímica y materiales inteligentes. Dichos equipos son:

### 4.2.1. BALANZA SARTORIOUS EXTEND

Esta balanza (mostrada en la figura 8) va a ser muy utilizada en el trabajo diario en el laboratorio, principalmente, para pesar la cantidad de sal que se le va a añadir a la disolución en la que vamos a trabajar, fijando de este modo la concentración de la misma en la disolución. También se va a utilizar para realizar pesadas de distintos elementos que no requieran una muy elevada precisión (para ello se utilizará una balanza de precisión, comentada a continuación).

Sus características principales son:

Analytical balances							
Model	Readability (g)	Weighing capacity (g)	Pan size (mm)	Repeatability (g)	Linearity (g)	Response time (avg., sec.)	Calibration
ED224S	0.0001	220	∅90	0.0001	0.0002	2.5	Internal
ED124S	0.0001	120	∅90	0.0001	0.0002	2.5	Internal



Figura 8: Balanza sartorius extend utilizada en el laboratorio

### 4.2.2.EQUIPO DE ULTRASONIDOS SELECTA



*Figura 9: Ultrasonidos selecta*

El equipo de ultrasonidos (mostrado en la figura 9) es utilizado en el laboratorio para diversas tareas como ayuda a la limpieza de contraelectrodos o como ayuda para la disolución de sales en los disolventes utilizados.

### 4.2.3.BALANZA DE PRECISIÓN SARTORIUS SC2



*Figura 10: Balanza SARTORIUS SC2*

Esta balanza (mostrada en la figura 10) es utilizada en el laboratorio para realizar medidas de masa con una gran precisión (0.1  $\mu\text{g}$  de elementos que no superan una masa de 2.1 g).

### 4.2.4.POTENCIOSTATO / GALVANOSTATO AUTOLAB PGSTAT100

Este potenciostato / galvanostato (mostrado en la figura 11) permite llevar a cabo todas las técnicas electroquímicas que van a ser necesarias para la

realización de este proyecto, y cuyos fundamentos serán desarrollados a más adelante.

Este equipo posee una salida con una tensión máxima de 100 V y una corriente máxima de 250 mA. Está diseñado para satisfacer las necesidades de investigadores y científicos que vayan a realizar mediciones electroquímicas en condiciones extremas tales como electrolitos orgánicos o de baja conductividad entre otras.

Sus características principales son:

- Conexiones de electrodos: 2, 3 ó 4.
- Rango de potencial:  $\pm 10$  V.
- Voltaje de salida:  $\pm 100$  V.
- Máxima corriente:  $\pm 250$  mA (expansible hasta 10 A utilizando un módulo adicional).
- Rangos de corriente: 100 mA, 10 mA, 1 mA, 100  $\mu$ A, 10  $\mu$ A, 1  $\mu$ A, 100 nA, 10 nA (ampliable a 100 pA con un módulo ECD).
- Ancho de banda del potencióstato: 400 kHz.
- Software de control (comunicación con PC vía USB): GPES, FRA o NOVA.
- Técnicas electroquímicas: Técnicas DC, Voltametría AC, Espectroscopia de impedancia (con un módulo adicional FRA2).
- Especiales: Versión con conexión a tierra flotante del PGSTAT100.



Figura 11: Autolab PGSTAT100

La interfaz usuario - ordenador – potenciostato / galvanostato se realiza a través del software GPES (General Purpose Electrochemical System), versión 4.9.007 (figura 12).

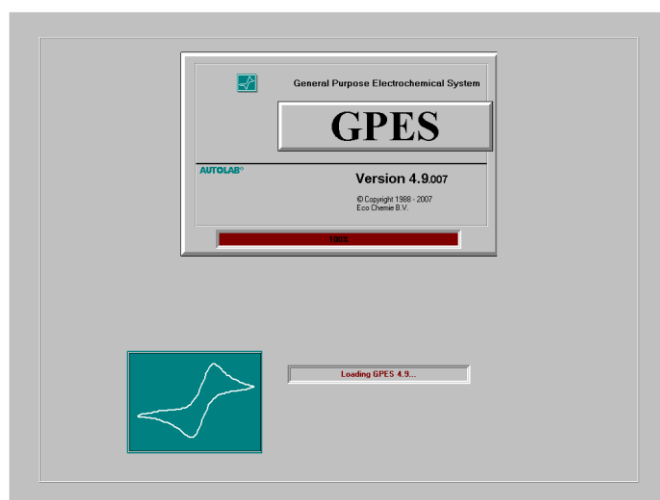


Figura 12: Interfaz de bienvenida de GPES

### 4.2.5. CRIOSTATO JULABO F25



Figura 13: Criostato Julabo F25

Este criostato (mostrado en la figura 13) permite enfriar y calentar las disoluciones en estudio a través de recirculación de líquido. Sus características principales son:

Technical Specifications	
Working temperature range	-28 ... 200 °C
Temperature control	PID, cascade
Temperature stability	±0.01 °C
Display	VFD
Display resolution	0.1 °C
Integrated programmer	available
Heater capacity	2000 W
Cooling capacity	20 0 -20 °C 260 200 60 W
Refrigerant	R134a
Pump capacity	Pressure: 0,23...0,45 bar Flow rate: 11-16 l/min
Digital interfaces	RS232
External Pt100 sensor connection	available
Bath opening / bath depth (W x L / D)	12 x 14 / 14 cm
Filling volume	4.5 Liters
Dimensions (W x L x H)	23 x 42 x 61 cm
Weight	31 kg
Ambient temperature	5...40 °C
Classification according to DIN 12876-1	3 (FL)

Tabla 1: Características técnicas Julabo F25

Se dispone además de una sonda de temperatura (PT100), que permite la medición de la temperatura exacta en el interior de la celda ( $\pm 0.01^\circ\text{C}$ ).

#### 4.2.6. MANTA CALENTADORA PARA MATRACES SELECTA FIBROMAN C



*Figura 14: Manta calefactora para matraces "Fibroman C"*

Este calentador (mostrado en la figura 14) se utiliza para elevar la temperatura de distintas sustancias. En el caso de este proyecto se utiliza para calentar el pirrol durante el proceso de destilación del mismo. Sus principales características son:

##### **CARACTERÍSTICAS**

Provistas de interruptor-selector de 2 potencias de calefacción con indicador luminoso aislado del contenedor de la manta calefactora.

##### **DESCRIPCIÓN TÉCNICA**

- Mueble exterior en dur-aluminio recubierto en epoxi.
- Trenzado de lana mineral tejida a mano.
- Elementos calefactores distribuidos homogéneamente en el interior del tejido.
- Recinto interior aislado térmicamente por lana de fibra mineral.
- Terminales de conexión en níquel puro.
- Dispositivo en caja independiente que permite sujetar varilla soporte.
- Orificio de aireación y evacuación del líquido en la base, en caso de rotura del matraz.
- Toma de tierra de seguridad.

*Tabla 2: Características y descripción técnica de la serie "Fibroman C"*



### **4.2.7. BOMBA DE VACÍO SCHOTT MZ 2C**

Esta bomba es utilizada durante el proceso de destilación del pirrol para promover que la destilación tenga lugar a baja temperatura y evitar reacciones de formación de oligómeros. Su funcionamiento es sencillo (En marcha o paro). Permite alcanzar una presión de 9 mbar en el destilador y producir un caudal desde 1.9 hasta 2.1 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>.

## **4.3. PROCEDIMIENTOS BÁSICOS DE LABORATORIO**

Antes de realizar los correspondientes experimentos, periódicamente hay que seguir una serie de procedimientos básicos antes de poner en marcha el potencióstato / galvanostato. Dichos procedimientos son:

### **4.3.1. LIMPIEZA DE CONTRAELECTRODOS DE ACERO**

El proceso de limpieza de los contraelectrodos de acero es sencillo. Consiste en lijar bien dichos electrodos, hasta que la suciedad de los mismos desaparece. Una vez hecho esto se depositan los electrodos en un vasito con acetona y se introducen en el equipo de ultrasonidos durante aproximadamente diez minutos para que el “polvillo” que pueda dejar el papel de lija se elimine de los electrodos de acero y se deposite sobre el fondo del vasito.

### **4.3.2. LIMPIEZA DEL INSTRUMENTAL DE VIDRIO**

La limpieza del instrumental de vidrio que vaya a ser utilizado en los experimentos para la obtención de resultados (matraces, celdas, vasitos, etc.) ha de hacerse de la siguiente forma:

En primer lugar, se debe dejar dicho instrumental, después de haber sido limpiado con agua y jabón y aclarado, desde la noche anterior con una disolución de permanganato en su interior para que oxide todo compuesto

orgánico que pueda quedar en el interior del instrumental. Dicha disolución va a poder reutilizarse para limpiar el instrumental varias veces.

A la mañana siguiente, se debe retirar la disolución de permanganato del interior del instrumental que se pretende limpiar y los restos que queden deberán ser limpiados con una disolución de agua ultrapura (Milli-Q), agua oxigenada y ácido sulfúrico. Esta disolución también se puede reutilizar varias veces.

A continuación se limpia el vidrio con agua ultrapura (Milli-Q) y se introducirá en el microondas un corto espacio de tiempo (no hay que dar tiempo a que el agua se ponga a hervir). Este proceso se repite de dos a tres veces. De esta forma se eliminan posibles contaminaciones de origen inorgánico.

Por último se deja secar el vidrio, en la estufa si es vidrio en el que no se ha de medir su volumen, o al aire en el caso de instrumental como matraces, que no deben variar su volumen debido al calor.

### **4.3.3.DESTILACIÓN**

Para realizar el proceso de destilación se utiliza una columna de destilación a contracorriente, en cuyo final se coloca la bomba de vacío. Se sitúa el compuesto a destilar (en nuestro caso monómero) en la parte baja de la columna de destilación (previamente montada y comprobado que no tiene escapes) y se pone a calentar sobre el calentador.

Al principio, el compuesto destilado que se obtiene es de baja calidad, por lo que se desviará hacia un recipiente de residuos. Cuando la temperatura de destilación es constante (en el caso del pirrol 34 °C a la presión proporcionada por la bomba de vacío de 9 mbar) y ha pasado un tiempo prudente en el que, entre otras cosas, se ha limpiado la columna de destilación de posibles impurezas que pudiera tener, se cambia el recipiente (girando el final de la columna de destilación) al cual se dirige la sustancia destilada hacia un recipiente limpio.

#### **4.3.4. PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES**

En la preparación de disoluciones se ha de seguir el siguiente procedimiento:

En primer lugar se pesa la cantidad necesaria de soluto utilizando la balanza SARTORIUS EXTEND. Dicha cantidad va a depender de la concentración que estemos preparando, del soluto en cuestión y del volumen de disolución que deseemos preparar.

A continuación, se vierte el soluto en el matraz (en el caso de este proyecto, en el que el perclorato de litio no desprende excesivo calor al disolverse en el acetonitrilo. Si no fuera así, habría que utilizar la ayuda de un vasito para realizar la disolución), y se completa el volumen del matraz con el correspondiente disolvente.

Por último, se disuelve el soluto en el disolvente con ayuda del equipo de ultrasonidos y agitando el matraz si es necesario.

En el caso de que el soluto que se va a utilizar se encuentre en estado líquido (caso del pirrol o del agua Milli-Q para la disolución de generación de las películas de polipirrol), hay que utilizar una pipeta para medirlo, actuando a continuación de igual forma que con el resto de los solutos.

#### **4.3.5. LIMPIEZA DEL ELECTRODO DE TRABAJO**

La limpieza del electrodo de trabajo es un procedimiento sencillo: basta con quemar el electrodo de platino con la ayuda del mechero de laboratorio hasta que desaparece la suciedad que pueda contener (restos de polímero o cualquier otra sustancia).

### **4.3.6.LIMPIEZA DE LA SONDA DE TEMPERATURA**

El procedimiento de limpieza de la sonda de temperatura es sencillo: Simplemente se humedecerá un trozo de papel con acetona y se limpiará la superficie con el mismo.

### **4.3.7.PREPARACIÓN DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA**

Una vez limpios los electrodos, la celda y preparadas las disoluciones necesarias, se dispondrán todos los elementos en el interior de la celda para llevar a cabo los experimentos.

En primer lugar, se coloca el contraelectrodo en su pinza correspondiente. Para ello hay que retirarlo de la acetona en la que se había limpiado en el equipo de ultrasonidos con ayuda de una pinza (no se debe tocar con las manos). Conviene además agitar un poco el contraelectrodo antes de colocarlo en la pinza para que se evapore la acetona que pueda recubrir dicho contraelectrodo.

Seguidamente se introduce la disolución con la que se va a trabajar en el interior de la celda electroquímica y se cierra, teniendo en cuenta que las marcas de la celda y de la tapa coinciden. Una vez cerrada la celda electroquímica se conecta el borboteo de nitrógeno para eliminar el oxígeno que pueda haber en el interior de la celda. Esta eliminación de oxígeno tarda unos diez minutos aproximadamente. Para garantizar la sobrepresión en el interior de la celda, y evitar así la entrada de agentes no deseados, se coloca un borboteador de salida en una de las aberturas de su tapa.

Mientras que se produce la mencionada eliminación del oxígeno, se pueden introducir en la celda el electrodo de trabajo (previamente limpiado) y fijado en su pinza de sujeción correspondiente y el electrodo de referencia (previamente enjuagado con acetonitrilo), así como la sonda de temperatura si va a ser utilizada.

Por último, solamente queda fijar las conexiones con el potencióstato / galvanostato utilizando los conectores que tanto el potencióstato / galvanostato como las pinzas de sujeción o el electrodo de referencia poseen.

## **4.4. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

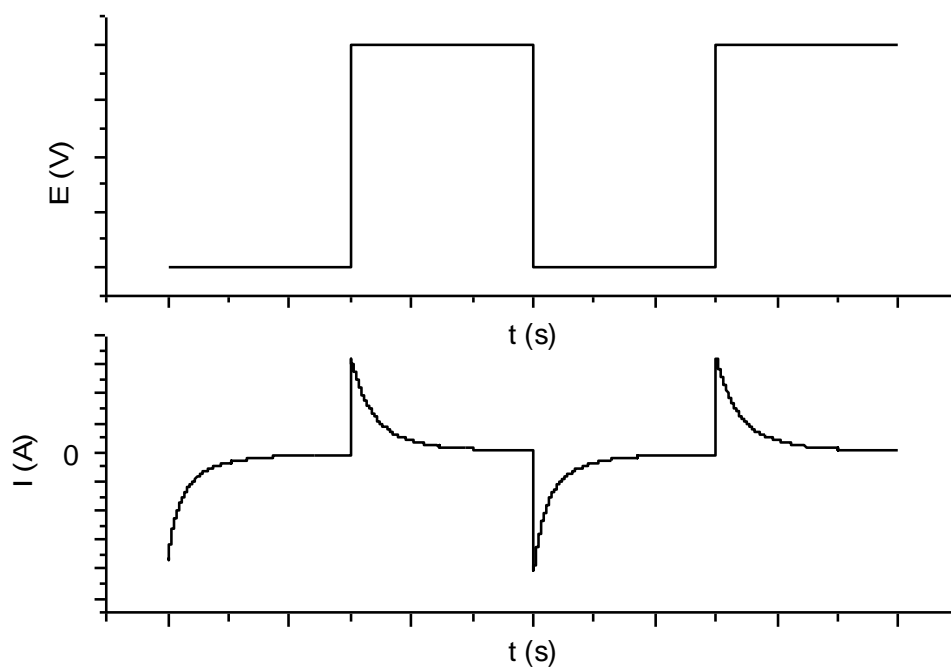
El potencióstato / galvanostato proporciona una serie de técnicas electroquímicas que permiten realizar un gran número de estudios, de las cuales durante la realización de este proyecto se van a utilizar las dos siguientes:

### **4.4.1. CRONOAMPEROMETRÍA**

La cronoamperometría es una de las técnicas más sencillas[25;26]. Consiste en hacer pasar el potencial eléctrico instantáneamente desde un valor  $E_1$  (al cual había permanecido un cierto tiempo) a otro valor  $E_2$ , mayor o menor que el inicial, que se mantiene durante un tiempo determinado.

Cuando se realiza un único salto de potencial entre  $E_1$  y  $E_2$ , la técnica se denomina polarización. Ésta puede ser anódica, cuando tiene lugar una oxidación ( $E_2 > E_1$ ), o catódica ( $E_2 < E_1$ ), teniendo lugar una reducción.

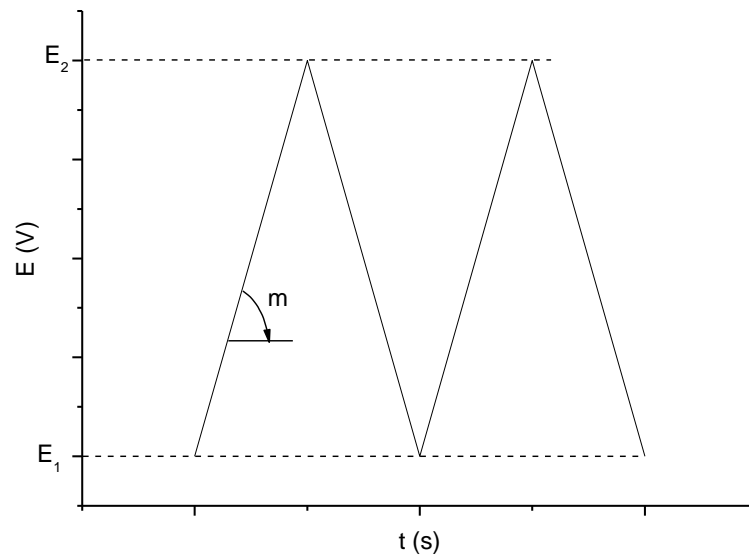
En la práctica, es habitual realizar más de un salto (onda cuadrada de potencial que puede tener diferentes tiempos en estado alto y bajo) consecutivo entre  $E_1$  y  $E_2$  y viceversa, con el fin de poder observar qué ocurre, tanto cuando el polímero se oxida como cuando se reduce, además de observar su evolución en el tiempo (por ejemplo, observar si aparecen fenómenos transitorios) [27]. En este caso, se aplicarían al electrodo de trabajo una serie de saltos de potencial, los cuales, cada uno tendría una duración específica. La respuesta en corriente se registra en forma de diagramas de intensidad – tiempo, conocidos como cronoamperogramas, cuya representación esquemática se puede observar en la figura 15:



*Figura 15: Representación de los saltos de potencial correspondientes a dos ondas cuadradas consecutivas aplicados al electrodo de trabajo y los cronoamperogramas (respuestas  $i/t$ ) obtenidos.*

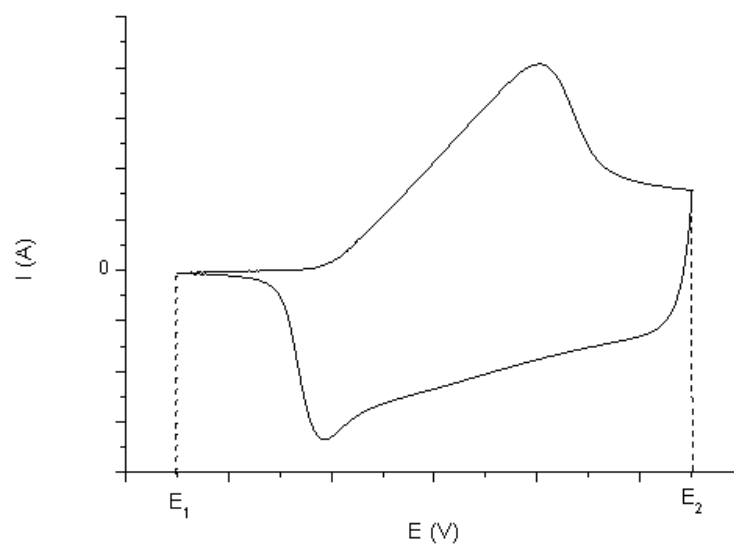
#### 4.4.2. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

La voltamperometría cíclica[25;26] (conocida también con el nombre genérico de “barridos de potencial”), es posiblemente la técnica que más información proporciona acerca del comportamiento de un sistema electroquímico. Consiste en aplicar al electrodo un barrido lineal del potencial eléctrico entre un potencial catódico  $E_1$  y otro anódico  $E_2$ , a una determinada velocidad de barrido; a continuación el barrido se invierte desde  $E_2$  hasta  $E_1$  (figura 16). El conjunto de ida y vuelta es una onda triangular de tensión o ciclo de potencial. La respuesta corriente/potencial del electrodo recibe el nombre de voltamperograma cíclico. También se suelen aplicar varios ciclos consecutivos de barridos de potencial.



*Figura 16: Variación en el tiempo del potencial eléctrico aplicado sobre el electrodo de trabajo durante dos barridos triangulares consecutivos de potencial aplicados al electrodo de trabajo.*

La respuesta queda registrada en forma de una curva intensidad – potencial, conocida también como curva potenciodinámica o voltamperograma, mostrado en la figura 17.

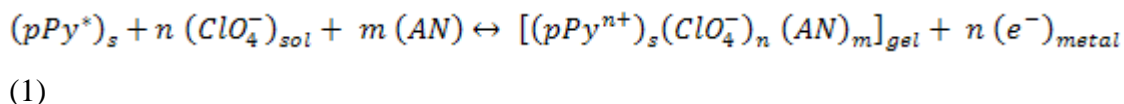


*Figura 17: Respuesta voltamperométrica (voltamperograma) del electrodo sometido a un barrido triangular de potencial.*

Comúnmente, en los polímeros conductores, el proceso de oxidación del polímero comienza cuando el potencial sobrepasa un determinado valor, a partir del cual la corriente aumenta hasta alcanzar un máximo. Después la corriente cae debido a que se completa la oxidación del material. Algo similar, aunque menos definido ocurre durante el proceso de reducción.

#### 4.5. ASPECTOS TEÓRICOS NECESARIOS PARA LA OBTENCIÓN DEL MÉTODO EXPERIMENTAL

La reacción de oxidación electroquímica de una película de polipirrol en una disolución de perclorato de litio ( $LiClO_4$ ) en acetonitrilo ( $AN$ ) puede ser escrita, de forma simplificada, como:



donde los diferentes subíndices indican:  $s$ , sólido (las cadenas de pPy que se oxidan forman parte de la película sólida que empleamos como electrodo) y  $sol$ , disolución (los iones de la sal están en la disolución de acetonitrilo); y  $pPy^*$  representa los centros activos en las cadenas de polipirrol neutras que participan en la reacción de oxidación donde se va a almacenar una carga positiva al final de la correspondiente reacción de oxidación, transformándose en  $pPy^+$ .

La oxidación electroquímica[15-17] de una película neutra empieza mediante la generación de cargas positivas a lo largo de las cadenas poliméricas (figuras 3, 4 y 5) situadas en la interfase polímero/electrolito[18]. La presencia de cargas positivas emergentes en cadenas vecinas favorece los procesos de repulsión entre ellas, la generación de volumen libre con apertura de canales y la consiguiente penetración de contraiones, necesarios para compensar las cargas positivas y mantener la electroneutralidad en el interior de la película.

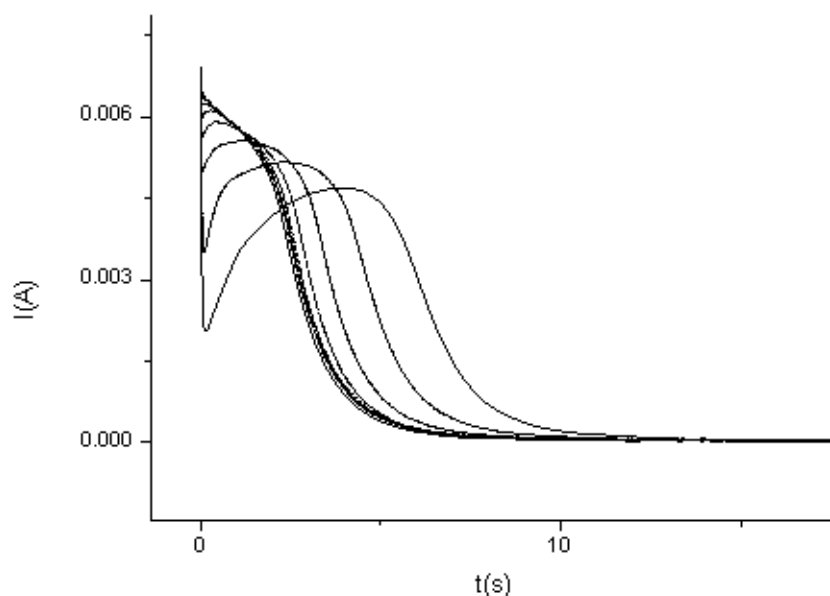
El proceso global de oxidación provoca la expansión en volumen del material, la reducción, su contracción. Cuando el estado inicial para la oxidación es un material muy



reducido, compactado y seco, el inicio de la oxidación está controlado por la velocidad de relajación conformacional [19-23] de movimientos poliméricos a que dan lugar a la rotura y restructuración de los dobles enlaces entre las figuras 3 y 4. Los procesos de relajación requerirán más energía, cuanto más compactado sea el estado del polímero al iniciar la oxidación. El grado de compactación se puede controlar por reducción mediante polarización a potenciales catódicos crecientes, para tiempos de polarización constantes; o bien mediante reducción, a un potencial catódico constante, mediante tiempos de polarización crecientes [24].

Cuando se parte de estados iniciales de compactación creciente y se oxida el material mediante barridos de potencial el material se empieza a oxidar (apertura de poros) a sobrepotenciales anódicos mayores (mayor energía).

Partiendo de estados iniciales de compactación creciente, al oxidar el material mediante saltos de potencial, las respuestas cronoamperométricas presentan un pico muy agudo inicial, seguido de un mínimo y un máximo. El tiempo de oxidación al que aparece este máximo aumenta para estados iniciales de compactación crecientes (figura 18).



*Figura 18: Respuestas cronoamperométricas obtenidas desde un electrodo recubierto de polímero al ser sometido a potenciales de reducción crecientes, durante el mismo tiempo (estados de compactación crecientes) y ser oxidados al mismo potencial de oxidación.*

Esta forma es característica de los procesos de nucleación. En películas electrocrómicas muy reducidas, compactas y transparentes (de colores muy claros) se ha observado cómo pequeños lunares de material oxidado y oscuro se formaban, expandían y coalescían mientras la corriente crecía hasta el máximo. En estas circunstancias la reacción electroquímica de oxidación pasa por diversos pasos con diferentes controles cinéticos:

1. La relajación-nucleación (comienzo de la formación de polímero conductor) inicial de las regiones oxidadas.
2. Le sigue el crecimiento y expansión de las regiones oxidadas a partir de los núcleos formados, a una velocidad que está controlada por la relajación conformacional en las fronteras. Ésta, a su vez, depende principalmente del grado de compactación de la estructura polimérica alcanzado durante el proceso de reducción (proceso en el que son extraídos aniones del polímero, compactando la estructura interna del mismo).
3. Una vez que la red polimérica ha sido abierta parcialmente, la oxidación de los segmentos situados en las zonas relajadas se completa bajo el control cinético del transporte de contraiones por difusión desde la disolución de trabajo, a través de la película en expansión (que ha abierto su estructura, permitiendo el paso de dichos contraiones), hasta los centros de oxidación.

Los procesos de relajación conformacional y difusión coexisten mientras dura la expansión de las regiones conductoras a expensas del polímero reducido, estando la cinética controlada por el proceso más lento, la relajación conformacional. Una vez que ha tenido lugar la coalescencia entre las regiones conductoras, sigue la expansión del material para completar la oxidación, con lo que siguen coexistiendo la relajación conformacional de las cadenas y la difusión de los contraiones y la difusión se convierte en la única etapa controlante del proceso. Lo mismo ocurre cuando se parte como estado inicial de la oxidación de películas poco reducidas, y que por lo tanto con estructura abierta y no compactada. En general, no obstante, la reacción de oxidación de un polímero conductor podrá describirse de forma completa mediante la yuxtaposición de los procesos de nucleación, relajación conformacional y difusión de contraiones anteriormente señalados.

Teniendo en cuenta el papel dominante que puede jugar la cinética de la relajación conformacional estimulada por la reacción electroquímica, se viene tratando de modelizar el comportamiento de los polímeros conductores mediante un modelo de relajación. Por analogía con los modelos de relajación: magnética, mecánica o dieléctrica, el tiempo de relajación vendrá descrito por la ecuación:

$$\tau = \tau_0 e^{-(\Delta H/RT)} \quad (2)$$

Donde:

$\tau_0$  es el factor preexponencial del tiempo de relajación, definido, cuando la concentración de sal es constante, como:  $\tau_0 = \frac{1}{k_0 c_{ClO_4^-}}$ .

$\Delta H$  es la energía de activación del proceso de relajación conformacional.

$R$  es la constante universal de los gases ( $8.314 J K^{-1} mol^{-1}$ ).

$T$  es la temperatura a la que se realiza la reacción.

Toda la energía del sistema está contenida en  $\Delta H$ . En nuestro caso se trata de una película de polímero en una disolución. Como cualquier otro polímero tendrá que seguir las leyes de la Ciencia de los Polímeros, que incluiremos en una entalpía por mol de segmentos poliméricos:  $\Delta H^*$ .

Además, como cualquier otra reacción electroquímica, tendrá que seguir las leyes de la electroquímica. El polímero al reducirse se contrae, cierra su estructura y se compacta: el proceso de compactación consumirá una energía  $\Delta H_c$ , que será proporcional al potencial catódico de compactación:  $\Delta H_c = z_c \eta_c$ . Al oxidarse la reacción consumirá una energía que incluye la relajación,  $\Delta H_r$ , que, de acuerdo con la electroquímica, será proporcional a la sobretensión de oxidación:  $\Delta H_r = z_r \eta$ . Por lo tanto:

$$\Delta H = \Delta H^* + \Delta H_c + \Delta H_r \quad (3)$$

En cualquier caso, siempre existirá, como controlante de la cinética, o no, la transformación química, de la que no nos podemos olvidar. Como ocurre en cualquier

otra reacción química, la cinética de la reacción de oxidación expresada en la ecuación 1 anterior tendrá que responder a las leyes de la cinética química o electroquímica:

$$r = A e^{(-E_a/RT)} [ClO_4^-]^\alpha [pPy^*]^\beta \quad (4)$$

donde:

- $r$  es la velocidad de reacción de oxidación de la película polimérica.
- $A e^{(-E_a/RT)}$  es la “constante” o coeficiente de velocidad (se verá en los resultados experimentales que varía), donde:
  - $A$  es el factor pre-exponencial.
  - $E_a$  es la energía de activación, que deseamos obtener durante la realización de este proyecto.
  - $R$  es la constante universal de los gases ( $8.314 J K^{-1} mol^{-1}$ ).
  - $T$  es la temperatura a la que se realiza la reacción.
- $\alpha$  y  $\beta$  son los órdenes de reacción.
- $[pPy^*]$  es la concentración de centros activos dentro de la película (puntos en los que se almacenará una carga positiva una vez realizada la oxidación), que suele venir dada en  $mol \cdot l^{-1}$ . Este valor se puede obtener a partir de la carga consumida para oxidar la película y el volumen de la película:

$$[pPy^*] = \frac{Q}{F \cdot Volumen} = \frac{Q \cdot \rho}{F \cdot Masa}$$

donde

- $Q$  es la carga consumida durante la oxidación del polímero (C).
- $F$  es la constante de Faraday ( $F=96485 C \cdot mol^{-1}$ ).
- Volumen es el volumen de la película, que puede ser calculado como el área de la misma por su espesor. A su vez, éste puede ser calculado

como:

$$h = \frac{Masa}{\rho \cdot Area}$$

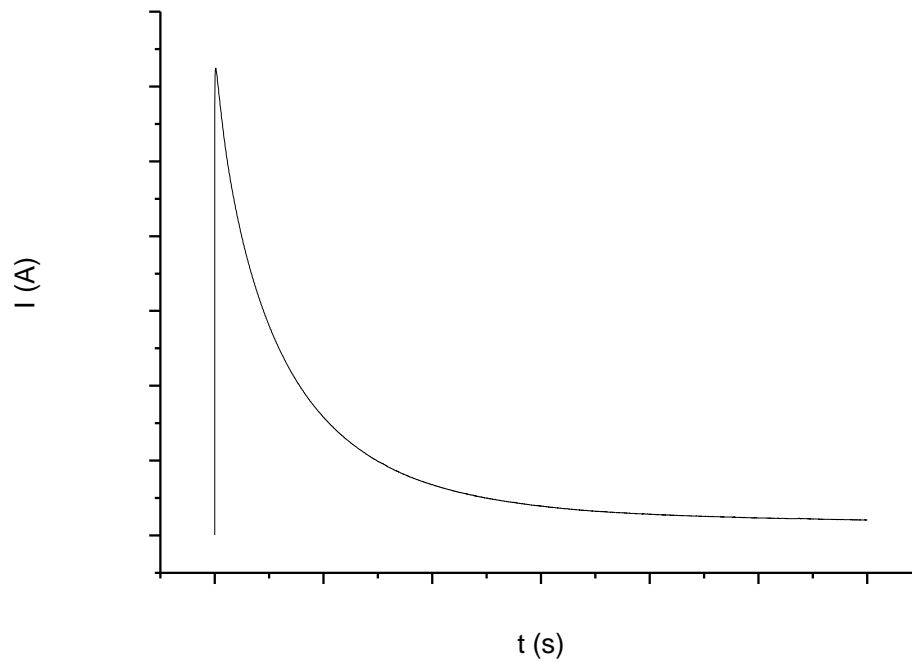
pudiendo expresar dicho volumen como: Volumen = Masa/ $\rho$ .

- Masa expresada (normalmente expresada en g ó Kg).
  - $\rho$  es la densidad (usualmente expresada en  $g \cdot l^{-1}$  ó  $Kg \cdot m^{-3}$ ).
- $[ClO_4^-]$  es la concentración de aniones perclorato presentes en la disolución de trabajo, que han de penetrar (algunos) en la película durante la reacción para compensar las cargas positivas.

Además, la velocidad de reacción  $r$  ( $mol s^{-1} cm^{-3}$ ), puede obtenerse, para cualquier tiempo de reacción a partir de la carga  $Q$  (C) que fluye experimentalmente a través del electrodo durante un tiempo  $t$ , el área del electrodo  $A$  ( $cm^2$ ), la constante de Faraday  $F = 96485 C mol^{-1}$  y el espesor de la película  $h$  (cm):

$$r = \frac{Q}{(t \cdot F \cdot A \cdot h)} mol s^{-1} cm^{-3} \quad (5)$$

Teniendo en cuenta que la densidad de corriente  $j$  es  $Q/t \cdot A$  ( $mA cm^{-2}$ ), puede expresarse la velocidad de reacción en función de la densidad de corriente que pasa por el electrodo a cada momento como:  $r = j/F \cdot h$ .



*Figura 19: Evolución de la corriente que atraviesa el material en función del tiempo después de un salto de potencial de oxidación, partiendo de una estructura polimérica no compactada y parcialmente reducida.*

De esta forma, obtenidas experimentalmente la evolución de la corriente eléctrica que pasa por el electrodo de trabajo durante la oxidación (por ejemplo, al someterlo a un salto de potencial como en la figura 19), por integración va a ser posible obtener la carga que se ha transferido al mismo ( $Q = \int i dt$ ). La pendiente de esta curva de carga en cualquier instante de tiempo corresponde con la velocidad de reacción  $r$ . Esta pendiente ( $dQ/dt = i$ ) es la corriente que pasa a través del sistema para un tiempo considerado. Por esto será posible obtener la velocidad de reacción (requerida en la ecuación (4)) como el valor en un pico de corriente (corresponde con la pendiente de la curva de carga).

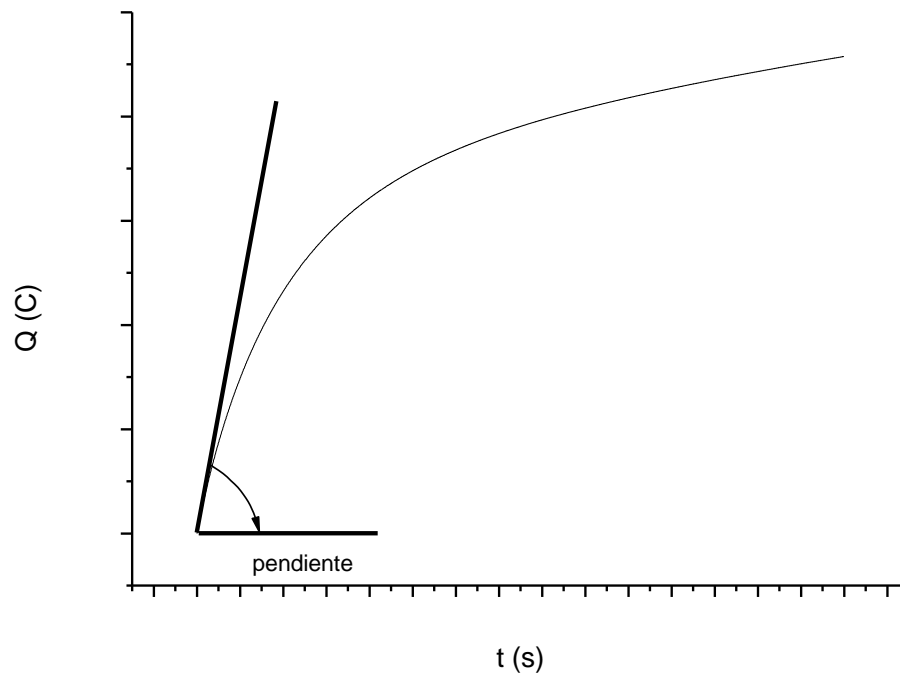


Figura 20: Evolución de la carga consumida durante la oxidación (obtenida por integración de la figura anterior) de un polímero conductor. La pendiente en cada punto representa la velocidad de oxidación. A tiempos iniciales se obtiene la velocidad de oxidación inicial.

#### 4.5.1. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN DE LA REACCIÓN

Regresando a los objetivos de este proyecto, de entre todas las magnitudes que intervienen en la ecuación 4, se pretende hallar la energía de activación  $E_a$ . Como ya se ha mencionado, esta magnitud es parte del coeficiente de velocidad de la reacción que se va a estudiar, indicando la energía consumida por mol durante el transcurso de la reacción química indicada en la ecuación 1.

En el caso de los procesos de relajación conformacional en polímeros conductores, la energía de activación podrá expresarse como la suma de varias componentes energéticas:

$$E_a = RT + \Delta H = RT + \Delta H^* + \Delta H_c + \Delta H_r \quad (6)$$

donde:

- RT es la componente térmica que se incluye en la energía de activación siguiendo los principios de la termodinámica.
- $\Delta H^*$  es la energía de activación conformacional por mol de segmentos poliméricos en ausencia de campos eléctricos externos. Su valor dependerá, por lo tanto, de variables estructurales tales como la rigidez de las cadenas poliméricas, el grado de reticulación, la longitud de conjugación, etc.
- $\Delta H_c$  representa un incremento en la energía de activación conformacional debido al cierre de la red polimérica durante la reducción, el cual puede expresarse, en una primera aproximación, como:

$$\Delta H_c = z_c \eta_c \quad (7)$$

donde  $\eta_c$  es la sobretensión catódica, definida a su vez como la diferencia entre el potencial al cual tiene lugar el cierre de la red polimérica durante un barrido catódico ( $E_s$ ) y el potencial catódico aplicado durante la reducción ( $E_c$ ):

$$\eta_c = E_s - E_c \quad (8)$$

El coeficiente de proporcionalidad  $z_c$  (también llamado coeficiente de compactación) expresa lo eficaz que es el campo eléctrico aplicado durante la reducción a la hora de cerrar y compactar la red polimérica. Por lo tanto, se tiene en cuenta que durante la reducción la estructura se cierra tanto más cuanto más catódico es el potencial aplicado sobre el material, o cuanto más eficaz es la acción de éste, repercutiendo en cualquier caso sobre la velocidad de relajación conformacional posterior.

También se ha de tener en cuenta que si el polímero es sometido durante la reducción a un potencial menos catódico que  $E_s$ , entonces la red se encuentra inicialmente abierta y el proceso posterior de dopado tiene lugar simultáneamente en todo el polímero y transcurre bajo el control cinético de la difusión de especies dopantes. En cambio, si se parte de un potencial más catódico que  $E_s$ , se requerirá una energía adicional (representada precisamente por  $\Delta H_c$ ) para abrir la estructura polimérica, antes de que sea



posible el movimiento de estas especies: la reacción de oxidación estará controlada en ese caso por la relajación conformacional de los segmentos poliméricos situados en las fronteras de las regiones oxidadas. Dicho de otra forma, el potencial de cierre de la red polimérica marca el límite de funcionamiento del polímero conductor como electrodo bidimensional en el que la estructura se encuentra cerrada inicialmente y solo aparecen núcleos de oxidación en la superficie (si  $E_c < E_s$ ) o como electrodo tridimensional en los que la estructura está abierta y así los iones pueden circular a través de ella (si  $E_c > E_s$ ).

Este término va a tomar por tanto valores cercanos a cero cuando la sobretensión catódica aplicada durante la reducción es pequeña y la estructura de la red se encuentra poco compactada. Su valor va a ser grande, en cambio, cuando el potencial de reducción es muy catódico y la red se encuentra muy cerrada.

Por lo tanto, este término va a poder relacionarse, a efectos prácticos, con el grado de compactación o de cierre de la red polimérica al comienzo del proceso de dopado, que puede expresarse como la relación de volumen libre intermolecular presente cuando el potencial vale  $E_s$  que sea destruido como consecuencia de la polarización catódica a un potencial  $E_c < E_s$ .

En el caso de que durante la reducción  $\eta_c = 0$ , esta componente estructural alcanza su valor mínimo (la velocidad de la reacción de dopado no se ve afectada), a la vez que el cierre de la estructura alcanza su valor mínimo (la estructura se encuentra abierta y no ofrece obstáculos al movimiento de los iones). Lo contrario ocurre cuando se aplican sobretensiones catódicas elevadas: el término estructural toma valores pequeños mientras que el grado de cierre de la red polimérica se acerca a la unidad.

- Por último, el término  $\Delta H_r$  tiene en cuenta la disminución en la energía de activación asociada a la aplicación de un potencial suficientemente anódico sobre el polímero reducido para oxidar el material. Como consecuencia se generan cargas positivas en las cadenas, cuya mutua repulsión favorece la expansión de la estructura. El término incluye además una componente

energética asociada a la presencia de tensiones mecánicas en las fronteras entre zonas reducidas y oxidadas. Estas tensiones actúan como una palanca, promoviendo la extensión del proceso de relajación conformacional a todo el polímero reducido.

Es posible asumir que la energía de que disponen las cadenas poliméricas para llevar a cabo el proceso de relajación conformacional es proporcional a la sobretensión anódica ( $\eta$ ):

$$\Delta H_r = z_r \eta \quad (9)$$

Dicha sobretensión anódica estará expresada como la diferencia entre el potencial aplicado sobre el material durante su oxidación ( $E$ ) y el potencial redox de equilibrio ( $E_0$ ), el cual determina el comienzo de la oxidación en películas que previamente no han sido sometidas a la acción de un potencial catódico elevado:

$$\eta = E - E_0 \quad (10)$$

El parámetro  $z_r$  (también llamado coeficiente de relajación) indica, de forma análoga al caso anterior, la sensibilidad de la red para expandirse cuando sufre un cambio en el potencial anódico aplicado sobre el polímero.

## 4.6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este apartado se pretende explicar la metodología experimental que se ha de seguir con el fin de poder hallar las energías de activación de la oxidación de la película de polipirrol en acetonitrilo con  $\text{LiClO}_4$ , desde los cronoamperogramas obtenidos al ser sometida a saltos de potencial desde un potencial de reducción,  $E_c$ , mantenido durante un tiempo constante,  $t_c$ , hasta un potencial de oxidación  $E$  [28].

Para ello se partirá de la ecuación 4 mostrada en el apartado anterior.

Además, en el apartado anterior, se llegó a la conclusión de que la velocidad de reacción  $r$  estaba relacionada con la pendiente de la curva de la carga transferida, y por tanto con la corriente obtenida en el máximo.

De esta forma, a partir de la ecuación 4, buscaremos obtener la energía de activación  $E_a$ . Tomando logaritmos en la ecuación 4:

$$\ln r = \ln(Ae^{(-E_a/RT)}) + \alpha \ln[ClO_4^-] + \beta \ln[pPy^*] \quad (11)$$

Si buscamos despejar la energía de activación:

$$\ln r = \ln A - \frac{E_a}{RT} + \alpha \ln[ClO_4^-] + \beta \ln[pPy^*] \quad (12)$$

Por tanto, si consideramos el coeficiente pre – exponencial  $A$ , la constante universal de los gases  $R$ , y los órdenes de reacción  $\alpha$  y  $\beta$  constantes, y trabajando en condiciones experimentales constantes, tanto de la concentración de aniones en la disolución  $[ClO_4^-]$  (preparando una disolución con una determinada concentración) como de la concentración de centros activos  $[pPy^*]$  (manteniendo constante el potencial anódico) tendremos:

$$\ln r = k - \frac{E_a}{RT} \quad (13)$$

donde  $k$  incluye a todas las constantes de la ecuación 12:

$$k = \ln A + \alpha \ln[ClO_4^-] + \beta \ln[pPy^*].$$

Las hipótesis de trabajo establecidas para llegar a la ecuación (13) nos describen el método experimental a seguir para obtener la energía de activación  $E_a$ . Manteniendo constantes la concentración de aniones  $[ClO_4^-]$  y la concentración de centros activos  $[pPy^*]$  (manteniendo constante el potencial anódico), se varía para cada experimento la temperatura  $T$ . A continuación se representan los logaritmos neperianos de los máximos de corrientes obtenidos (equivalentes a la velocidad de reacción  $r$ ) respecto a la inversa de la temperatura. De la pendiente de las rectas (que esperamos para que los resultados concuerden con el modelo) resultantes será posible obtener la energía de activación  $E_a$ .

## **4.7. OBTENCIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES**

En este apartado se va a especificar la forma práctica de obtención de los resultados experimentales, así como los materiales que se han utilizado para ello.

### **4.7.1. MATERIALES Y REACTIVOS UTILIZADOS**

Las soluciones de trabajo se han preparado con acetonitrilo (99.9 % de pureza) suministrado por Panreac como disolvente.

Los reactivos utilizados para la síntesis del polímero han sido el perclorato de litio ( $\text{LiClO}_4$ ) (98 % de pureza) suministrado por Fluka y el pirrol (97 % de pureza) también suministrado por Fluka. Dicho pirrol fue destilado en el laboratorio previamente a su uso como se ha descrito en el apartado anterior referido a procedimientos básicos de laboratorio. Se añadió un 1% de agua Milli-Q a la disolución con monómero para favorecer la polimerización[29].

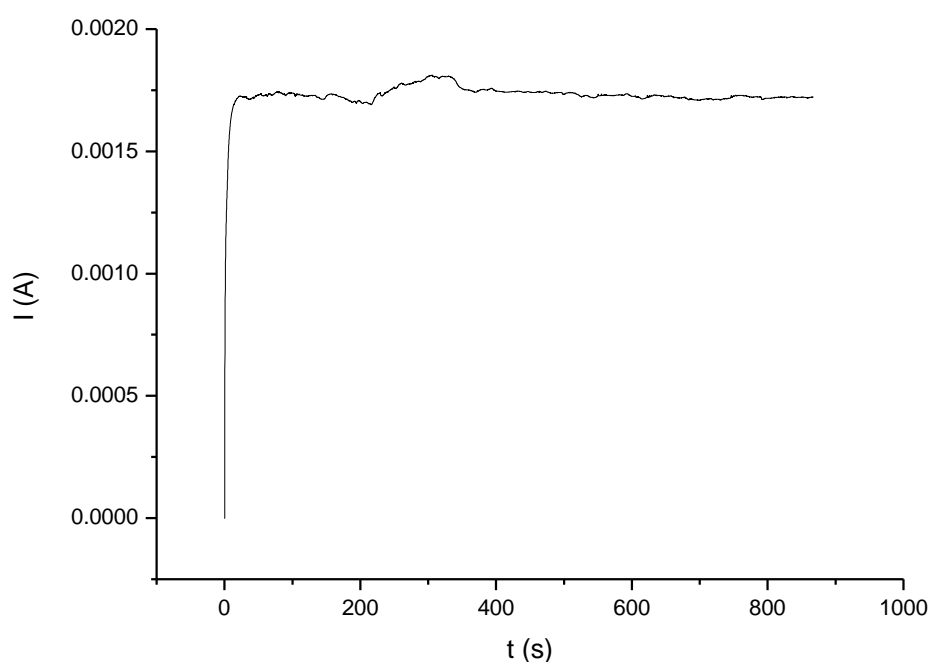
El electrolito de fondo utilizado en la caracterización de las películas fue el  $\text{LiClO}_4$ , a una concentración de 0.1 M en acetonitrilo.

Las disoluciones en el interior de la celda han sido desoxigenadas mediante un borboteo con nitrógeno durante diez minutos previamente a la realización de los experimentos. 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 la entrada de oxígeno.

### **4.7.2. GENERACIÓN DE LA PELÍCULA DE POLIPIRROL**

La generación del polipirrol se realiza sometiendo al electrodo de Pt a un salto de potencial en una disolución de 0.1 M  $\text{LiClO}_4$  y 0.1 M de pirrol en acetonitrilo con 1% de agua. Se somete al electrodo de trabajo a un potencial anódico de 900 mV. Se sigue la evolución de la carga consumida (integral de la

corriente respecto al tiempo) hasta que se alcanza el valor de carga preestablecido. Dichos valores de corte de carga son 150, 300, 600, 900, 1200 y 1500 mC. Un ejemplo de cronoamperograma obtenido para la generación de una película de polipirrol para una carga de polimerización de 1500 mC, realizada a temperatura ambiente, en las condiciones mencionadas, se observa en la figura 21.



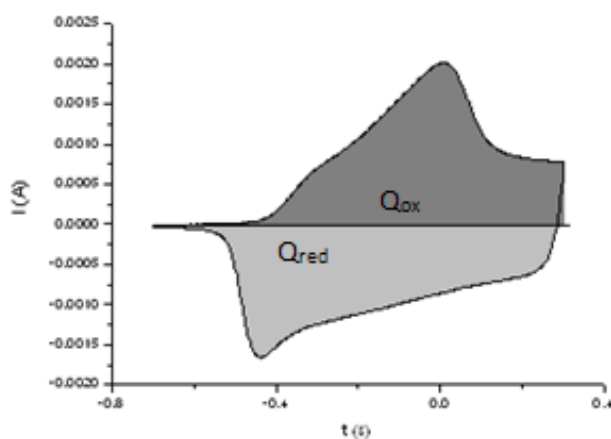
*Figura 21: Evolución de la corriente consumida durante la generación de una película de polipirrol al someter al electrodo de Pt a un salto de potencial desde 0 mV hasta 900 mV, manteniendo este potencial hasta que se consume 1.5 C de carga de polimerización en una disolución 0.1 M de LiClO<sub>4</sub>, 0.1 M de pirrol y 1% de agua en acetonitrilo.*

### **4.7.3. CARACTERIZACIÓN Y CONTROL DE LAS PELÍCULAS DE POLIPIRROL**

Con el fin de obtener una información preliminar sobre la película generada y conseguir así la mayor repetibilidad posible, lo primero que se hará a las películas es un control de las mismas por voltamperometría cíclica. Para ello, se retira la película recién generada del interior de la celda de electropolimerización (que contiene monómero). Se enjuaga el electrodo

recubierto de polímero con acetonitrilo, y, a continuación, se introduce en otra celda ya preparada con la disolución de control (0.1 M LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo), su correspondiente contraelectrodo, el borboteador de nitrógeno (la disolución ha sido previamente desoxigenada) sobre la disolución, la sonda de temperatura y el electrodo de referencia. En el caso de que se trabaje con variación de temperatura, la celda se introduce en el interior del criostato, y la temperatura ha de ser estable antes de comenzar con el experimento.

El control se hace siempre a 25 °C, en LiClO<sub>4</sub> 0.1 M, a 50 mV·s<sup>-1</sup>, siendo los límites de potencial para los barridos de -700 mV para el límite catódico de potencial y 300 mV para el límite anódico de potencial. Se realizan tres barridos consecutivos, el objetivo es eliminar tanto posibles efectos transitorios o estados iniciales de la película como el efecto memoria que pueda existir en la misma. De esta forma será posible comprobar la carga necesaria, tanto para oxidar la película, como para reducirla, así como de los potenciales a los que se encuentran los picos de los mencionados procesos. Cuando el voltamperograma de control de una película no es igual al de las sintetizadas para experimentos previos, es rechazada, y se genera otra película que garantice la reproducibilidad de los resultados.



*Figura 22: Caracterización mediante voltamperometría cíclica de una película de polipirrol que se generó por consumo de una carga de polimerización 150 mC en las condiciones de la figura 21.*

#### 4.7.4. OBTENCIÓN DE LOS RESULTADOS

Como se ha comentado en el apartado 4.6, con el fin de obtener las energías de activación del polipirrol en una disolución de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo, se trabaja tanto a concentración de  $\text{LiClO}_4$  como a potencial anódico (para que permanezca constante la concentración de centros activos) constantes variando para cada experimento la temperatura de trabajo.

Las temperaturas seleccionadas para trabajar corresponden con un conjunto de temperaturas equiespaciadas y en un rango disponible por el criostato y evitando la congelación, o evaporación, de la disolución. Dichas temperaturas son -10, -3, 4, 11, 18, 25 y 32 °C.

Con el fin de que todos los experimentos de oxidación de la película partan de las mismas condiciones iniciales de reducción-compactación, se llevará a cabo un pre-tratamiento compuesto de dos saltos de potencial (una oxidación a un potencial escogido de 200mV mantenido durante 30 s y una reducción, por regla general a -2000 mV mantenido durante 60s). Estos dos saltos iniciales se realizarán siempre a la misma temperatura (en este proyecto se realizarán a una temperatura de 25 °C), con el fin de alcanzar, como ya se ha mencionado, el mismo grado de compactación de la película de polipirrol.

Este procedimiento es una cronoamperometría, como en el caso de la generación, que se realiza en ausencia de monómero y con otros potenciales anódicos y catódicos.

Una vez obtenido el estado inicial a 25°C, se extrae el electrodo de trabajo desde la disolución a la atmósfera de nitrógeno, mientras que la temperatura es cambiada con ayuda del criostato hasta que se estabiliza en la temperatura de trabajo seleccionada.

A continuación, mediante saltos de potencial: se reduce el material durante un solo segundo al mismo potencial usado para la compactación a 25°C [30] y a continuación se oxida y se reduce, para obtener los respectivos máximos de corriente que nos van a permitir estudiar las energías de activación.

#### 4.7.5. OBTENCIÓN DE LA MASA DE LAS PELÍCULAS

Para obtener la masa de las películas recién sintetizadas se extrae la película de la disolución de trabajo y a continuación se lava con acetona. Una vez seca se coloca sobre la balanza de precisión SARTORIUS SC2 hasta que en la pantalla de la balanza muestre el símbolo “mg” indicando que el valor que aparece es estable.

Una vez terminados los experimentos (pesaje incluido) realizados con la película, ésta se limpia por quemado en la llama reductora. El electrodo limpio, se vuelve a depositar en la balanza (ya sin polímero depositado sobre su superficie) y se vuelve a obtener su masa. Por diferencia de ambos valores obtenidos se obtendrá la masa de la película de polipirrol:

$$\text{masa}_{\text{polipirrol}} = \text{masa}_{\text{electrodo con polímero}} - \text{masa}_{\text{electrodo limpio}} \quad (14)$$



## **5. RESULTADOS**

Se obtuvieron las energías de activación para distintos espesores de las películas de polipirrol en perclorato de litio ( $\text{LiClO}_4$ ) utilizando para ello el método experimental descrito en el capítulo anterior.

### **5.1. EXPERIMENTOS PRELIMINARES**

Con el fin de conseguir reproducibilidad en los experimentos que se realizan para la obtención de resultados y poder así conocer un poco mejor el material, se comienza realizando una serie de experimentos preliminares que ayudaron a comprender mejor el material y poder así establecer de forma correcta todos los aspectos experimentales que han sido comentados en el capítulo anterior, así como afianzarlos para obtener una repetibilidad y reproducibilidad lo más elevadas posible.

Estos experimentos iniciales están relacionados con la realización de generación de películas de polipirrol, voltametría cíclica para caracterización y control y cronoamperometría tanto a distintos tiempos de polarización como a distintos potenciales catódicos.

#### **5.1.1. SALTOS DESDE DIFERENTES POTENCIALES CATÓDICOS.**

Se realizó una serie de experimentos con el fin de obtener los cronoamperogramas (respuesta cronoamperométrica) para diferentes saltos desde diferentes potenciales catódicos (100, 0, -100, -300, -500, -700, -1000, -1250, -1500 y -1750 mV), mantenidos durante 30 segundos hasta un potencial anódico constante de 200 mV. Dicha serie se realizó en una disolución de 0.1 M de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo y temperatura constante de 25°C. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 23:

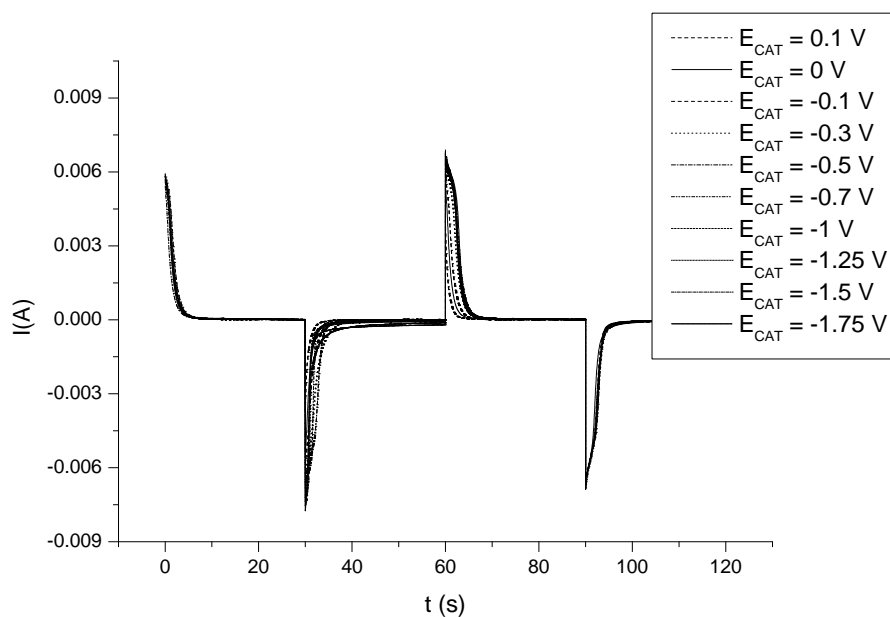


Figura 23: Respuestas cronoamperométricas obtenidas a temperatura ambiente de películas de polipirrol en las que se ha consumido 300 mC de carga de polimerización durante su generación en 0.1 M de LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo al ser sometidas a dos ondas cuadradas consecutivas de potencial, entre diferentes potenciales catódicos, indicados en la figura, mantenidos durante 30 s, y un potencial anódico constante de 200 mV.

Ampliando la parte correspondiente al salto anódico, que es la que nos interesa para la obtención de resultados:

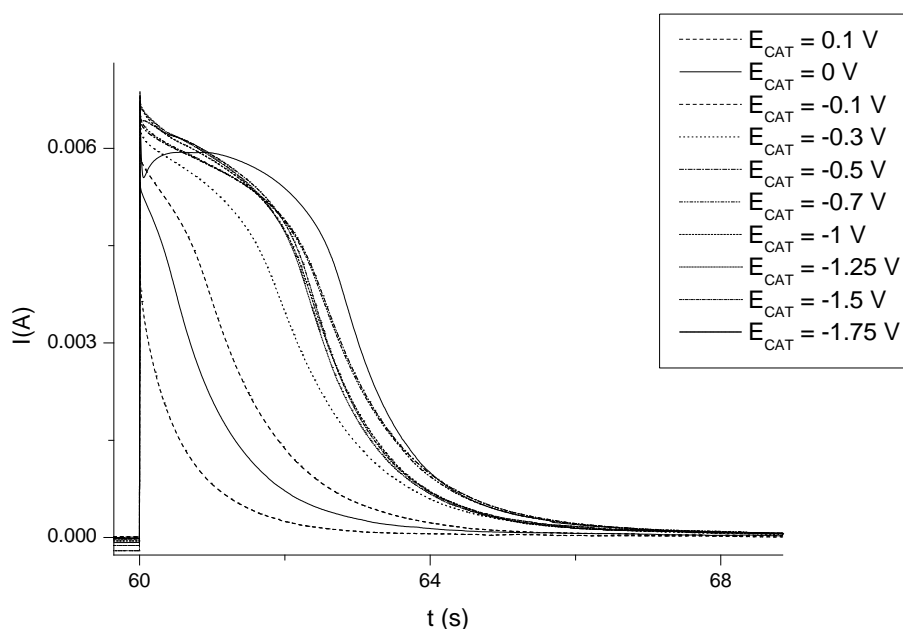
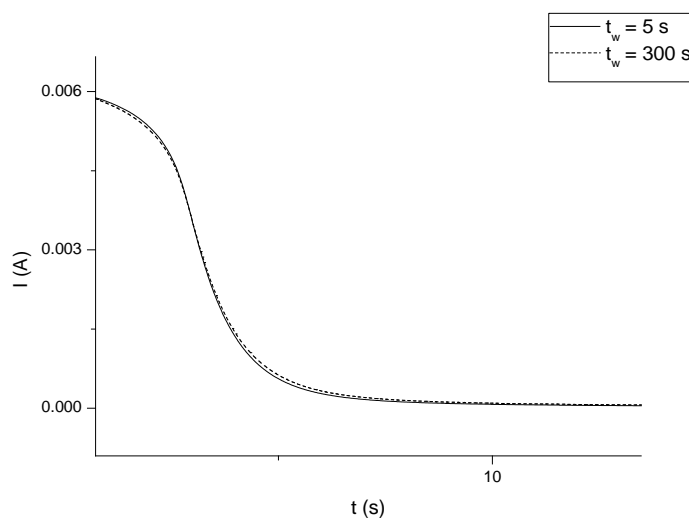


Figura 24: Respuestas anódicas correspondientes a la oxidación de las películas de polipirrol (segundo cronoamperograma anódico de la figura 23).

Es posible observar como, conforme se hace más negativo el potencial catódico se observa, para potenciales más catódicos que 0 mV (vs. Ag/AgCl) un hombro, que para potenciales más catódicos que -1.25 V se transforma en un máximo. De acuerdo con el modelo de relajación esta evolución nos indicaría la obtención de compactaciones crecientes en la película de material al reducir el material, durante el mismo tiempo, a potenciales catódicos crecientes[24;30;31].

### 5.1.2.SALTOS CON DIFERENTES TIEMPOS DE POLARIZACIÓN.

Las diferentes compactaciones del material también se pueden conseguir, de acuerdo con el modelo de relajación[24], mediante reducciones al mismo potencial catódico durante tiempos crecientes de reducción-compactación. Por ello se realizó un estudio por cronoamperometría para distintos tiempos, y para varios potenciales catódicos. Cuando se realizan variaciones en el tiempo de polarización para potenciales catódicos más positivos de -1.25 V, a temperatura ambiente, para las películas de polipirrol en disolución de 0.1 M de LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo:



*Figura 25: Cronoamperogramas obtenidos a temperatura ambiente de películas de polipirrol en disoluciones de 0.1 M de LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo para saltos de potencial desde -1.25 V, mantenidos durante el tiempo señalado en la figura, hasta un potencial de 200 mV. El electrodo se sometió a dos ondas cuadradas consecutivas de potencial (figura 15) y se tomaron los últimos saltos anódicos.*

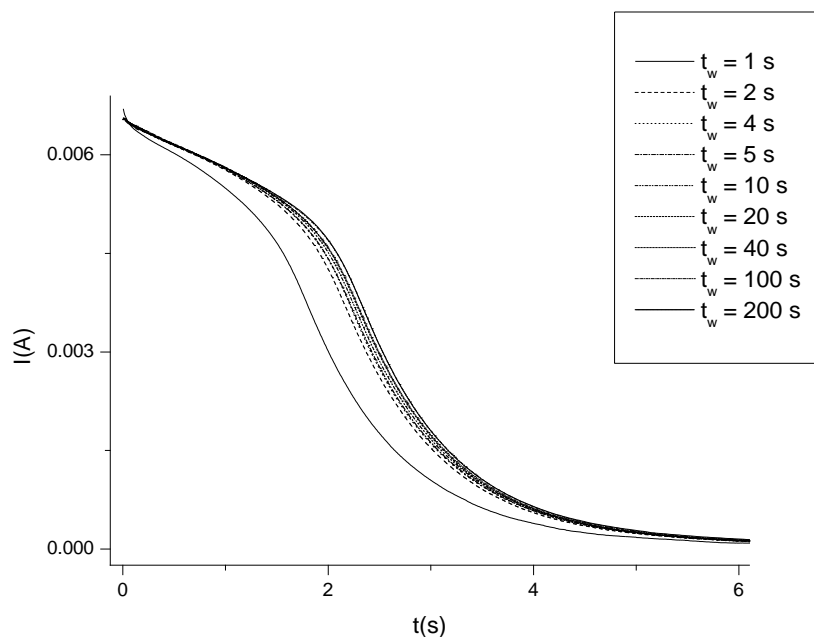


Figura 26: Cronoamperogramas obtenidos a temperatura ambiente de películas de polipirrol en disoluciones de 0.1 M de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo para saltos de potencial desde -0.7 V, mantenidos durante el tiempo señalado en la figura, hasta un potencial de 200 mV. El electrodo se sometió a dos ondas cuadradas consecutivas de potencial (figura 15) y se tomaron los últimos saltos anódicos.

Fue posible apreciar como el cambio sufrido era prácticamente insignificante, por lo que se determina que el tiempo influye muy poco en el estado de compactación adquirido por el material a estos potenciales. Observando la evolución de la carga que se utiliza en el proceso de oxidación (figura 27), es posible observar cómo la misma también se estabiliza en un corto espacio de tiempo:

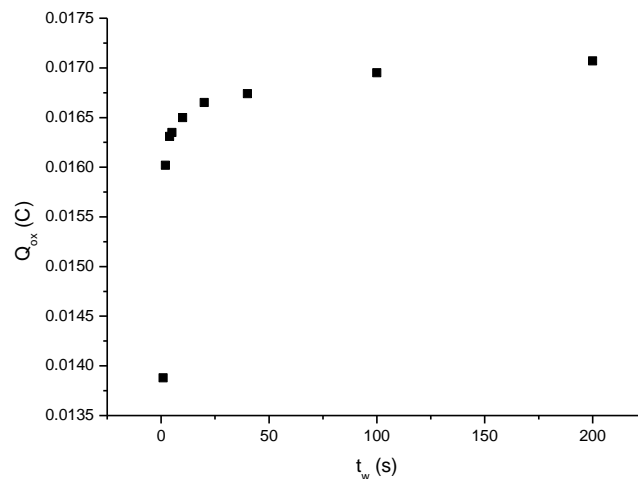


Figura 27: Evolución de la carga empleada en el proceso de oxidación de película de polipirrol obtenidas por integración de los cronoamperogramas de la figura 26.

Se realizó también el mismo experimento para un potencial catódico más negativo (de  $-1.5$  V), cuyos resultados se pueden observar en la figura 28:

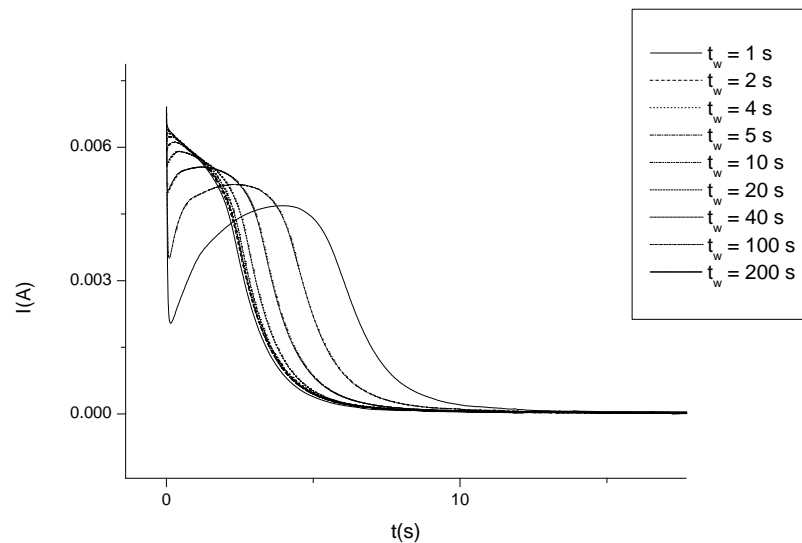


Figura 28: Cronoamperogramas obtenidos a temperatura ambiente de películas de polipirrol en disoluciones de  $\text{LiClO}_4$   $0.1$  M en acetonitrilo al ser sometidas a saltos de potencial desde  $-1.5$  V, mantenidos durante el tiempo señalado en la figura, hasta un potencial de  $200$  mV. El electrodo se sometió a dos ondas cuadradas consecutivas de potencial (figura 15) y se tomaron los últimos saltos anódicos.

A partir de este potencial catódico comienza a notarse un cambio en la respuesta del material, señal de que para potenciales más catódicos de  $-1.5$  V, sufre una mayor compactación cuando el tiempo aumenta, pudiendo observarse cada vez más definidos hombros y máximos en el material.

Observando la variación de carga empleada en la oxidación, se ve (figura 29) que la carga de oxidación va aumentando con el tiempo de polarización:

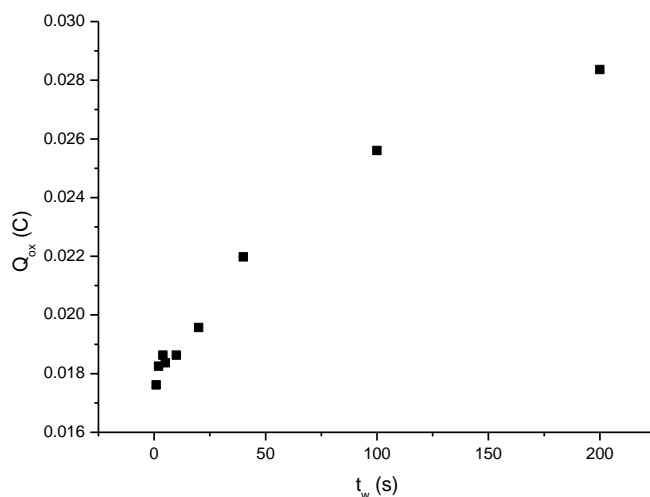
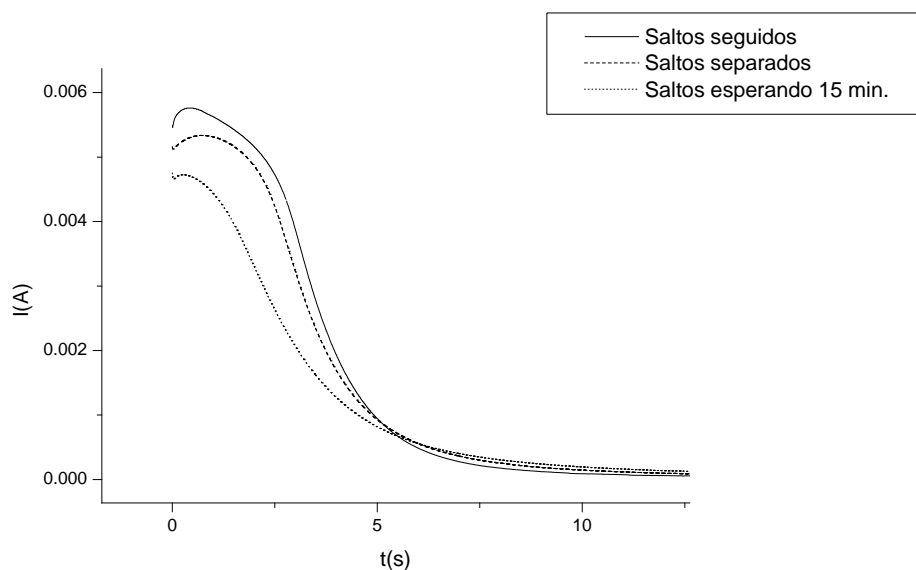


Figura 29: Evolución de la carga de oxidación de películas de polipirrol obtenida por integración de los cronoamperogramas de la figura 28.

### 5.1.3.EFECTO DE EXTRAER LA PELÍCULA DE LA DISOLUCIÓN Y DEJARLA EN ATMÓSFERA DE NITRÓGENO HASTA QUE SE ESTABILIZA LA TEMPERATURA EN EL INTERIOR DEL CRIOSTATO.

Se realizó un estudio cronoamperométrico para estudiar la influencia de realizar la extracción de la película de polipirrol del interior de la disolución durante el tiempo que tarda en estabilizarse la temperatura en el interior de la celda para los diferentes experimentos.

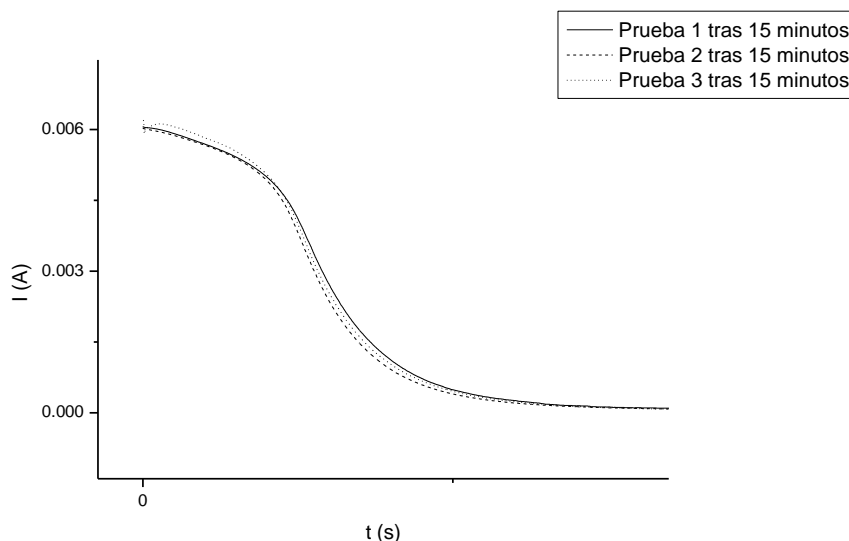
Para ello se llevó a cabo un procedimiento de dos saltos (una reducción y una oxidación), de tal forma que se realizó en primer lugar el procedimiento con los dos saltos seguidos (dentro del mismo procedimiento), a continuación se realizó en primer lugar la reducción, se guardaron los datos y seguidamente (sin extraer la película de la disolución) se realizó la oxidación, y por último se realizó la reducción, se extrajo la película durante quince minutos de la disolución (en atmósfera de nitrógeno), y pasado este tiempo se volvió a introducir en la disolución y se realizó la oxidación.



*Figura 30: Cronoamperogramas obtenidos para una película de polipirrol en disolución con una concentración de  $\text{LiClO}_4$  0.1 M en acetonitrilo realizando los saltos de potencial desde un potencial catódico de -1.5 V hasta un potencial anódico de 200mV en un solo procedimiento, dejando el material reducido y desconectado eléctricamente en la disolución y oxidándolo a continuación, o después de sacar el material reducido a la atmósfera de nitrógeno, y mantenerlo allí durante 15 min , introducirlo de nuevo en la disolución y oxidarlo.*

Es posible observar que existe una variación de la respuesta en todos los casos, disminuyendo el valor del máximo conforme se separan los saltos anódicos de los catódicos en el tiempo.

Con el fin de observar la reproducibilidad de este efecto, se realiza el experimento anterior varias veces, obteniendo, para el caso de esperar quince minutos, resultados muy parecidos, para las diferentes repeticiones del experimento (como se puede observar en la figura 31), por lo que es posible suponer que este efecto va a afectar de igual forma a todos los experimentos, y por tanto los resultados son correctos.



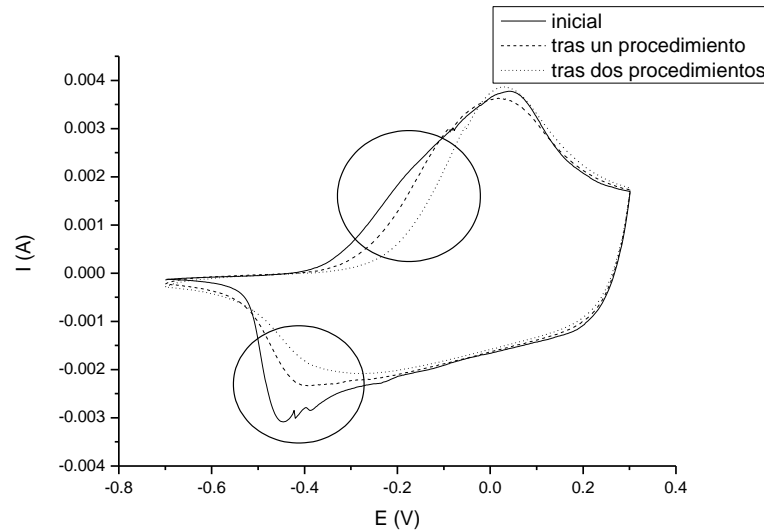
*Figura 31: Cronoamperogramas obtenidos para una película de polipirrol en disolución con una concentración de 0.1 M de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo realizando los saltos de potencial desde un potencial catódico de -1.5 V (mantenido durante 60 segundos) se extrae el material reducido a la atmósfera de nitrógeno durante 15 min, se introduce de nuevo en la disolución y se oxida mediante salto hasta un potencial anódico de 200mV.*

#### 5.1.4. DEGRADACIÓN SUFRIDA POR LA PELÍCULA

Se han realizado pruebas para observar la degradación sufrida por la película, estudiando la evolución de la carga, tanto de oxidación como de reducción en los voltamperogramas de control que se realizan antes y después de los experimentos.

Mostrando los voltamperogramas realizados entre -700 y 300 mV a una velocidad de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  que se obtienen inmediatamente tras la generación, tras realizar un procedimiento de saltos de potencial completo para la obtención de resultados y tras realizar dos procedimientos cronoamperométricos completos para la obtención de resultados en una disolución de 0.1 M de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo de películas de polipirrol, se puede ir observando una progresiva disminución de la carga:





*Figura 32: Voltamperogramas obtenidos para una película de polipirrol sumergido en una disolución de 0.1 M de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo: tras la generación (línea continua), tras someter el material a dos ondas cuadradas consecutivas de potencial (línea de trazos) y tras ser sometido a dos tratamientos de dos ondas cuadradas de potencial cada uno (línea de puntos).*

Es posible apreciar una disminución de la carga bastante importante, principalmente en las zonas señaladas sobre la figura. De esta forma se obtiene una disminución de la carga entre el voltamperograma de la película tras su generación y de la película tras un procedimiento completo de aproximadamente un 7 %, mientras que tras realizar dos procedimientos completos de cronoamperometría, se obtiene una disminución de la carga de un 14 %. Dichas variaciones en la carga son importantes, por lo que se buscarán y aplicarán métodos para reducir dicha degradación tales como la utilización de un electrodo de referencia de doble camisa que dificulte el intercambio de oxígeno o utilizar una película nueva para cada experimento, opciones ya tomadas previamente en otros trabajos con este material en este medio [30], y que efectivamente ayudan a reducir la degradación de las películas.

## 5.2. MASA Y ESPESOR DE LAS PELÍCULAS DE POLIPIRROL OBTENIDAS PARA LAS DIFERENTES CARGAS DE POLIMERIZACIÓN UTILIZADAS.

A continuación se van a presentar las masas obtenidas para las diferentes cargas de polimerización que se han utilizado en la realización de los experimentos. Para ello se siguió el procedimiento comentado en el capítulo sobre procedimiento experimental.

Se realizaron una serie de medidas de cada espesor de película, que es necesario conocer para cálculos posteriores (por ejemplo en el cálculo de la velocidad de reacción), tomándose para los mismos el valor medio de las mediciones realizadas. Se calculó también la varianza asociada a dichas series de medidas:

Carga de polimerización	150 mC	300 mC	600 mC	900 mC	1.2 C	1.5 C
Masas obtenidas (mg)	0.0883	0.1862	0.2670	0.4236	0.5356	0.6000
	0.1146	0.1977	0.2537	0.4039	0.5447	0.5842
	0.1070	0.1416	0.2461	0.3755	0.5223	0.6102
	0.1073	0.1658	0.2560	0.3852	0.5368	0.6699
	0.0886	0.1776	0.2627	0.4956		0.5909
	0.1140	0.1407	0.2764	0.4051		0.6189
		0.1874				
		0.1663				
		0.1749				
Media (mg)	0.1033	0.1709	0.2603	0.4148	0.5349	0.6124
Varianza (mg <sup>2</sup> )	0.0001	0.0004	0.0001	0.0018	0.0001	0.0010
Desviación estándar (mg)	0.0119	0.0197	0.0107	0.0430	0.0093	0.0309

*Tabla 3: Masas de polipirrol oxidado obtenidas al generar películas de polipirrol al someter al electrodo de Pt a 900 mV durante el tiempo adecuado para que fluyan las cargas de polimerización indicadas. Para cada carga de polimerización se obtuvieron varias películas, partiendo siempre de una nueva disolución monomérica. Se presenta la media de las masas obtenidas, la varianza y la desviación estándar.*

Es posible apreciar que los valores de varianza y desviación típica son pequeños, por lo que se aceptó la media como un buen estimador de las masas de las películas obtenidas consumiendo cada carga de polimerización.

Al representar la evolución de las masas de las películas respecto a la carga consumida durante la polimerización se observa una variación lineal ( $r^2 = 0.993$ ), como corresponde a un proceso faradaico (figura 33):

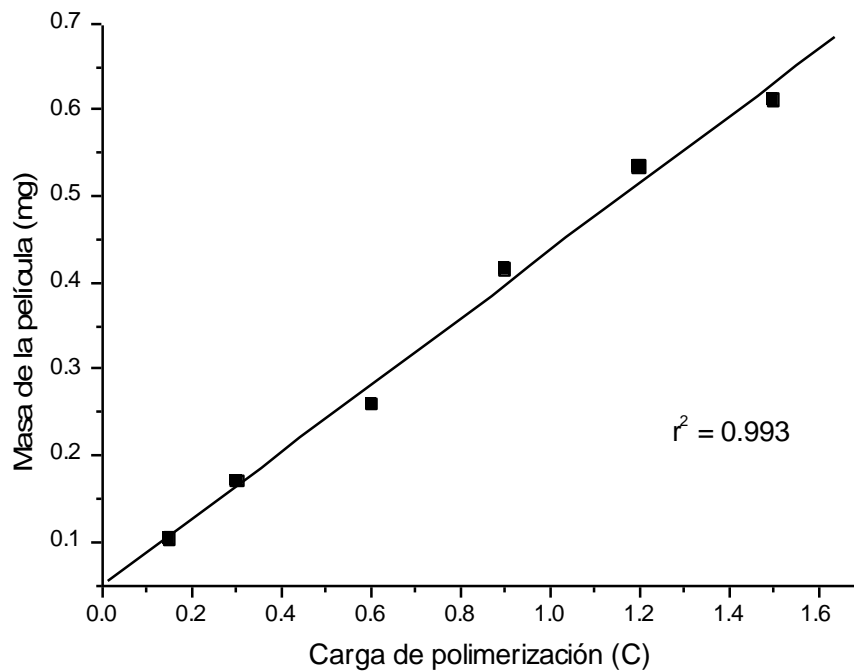


Figura 33: Evolución lineal de la masa de las películas de polipirrol con la carga de polimerización empleada en la generación con el coeficiente de correlación,  $r^2$ .

Para hallar los espesores ( $h$ ) de las películas se utilizó el valor de la densidad del polipirrol:

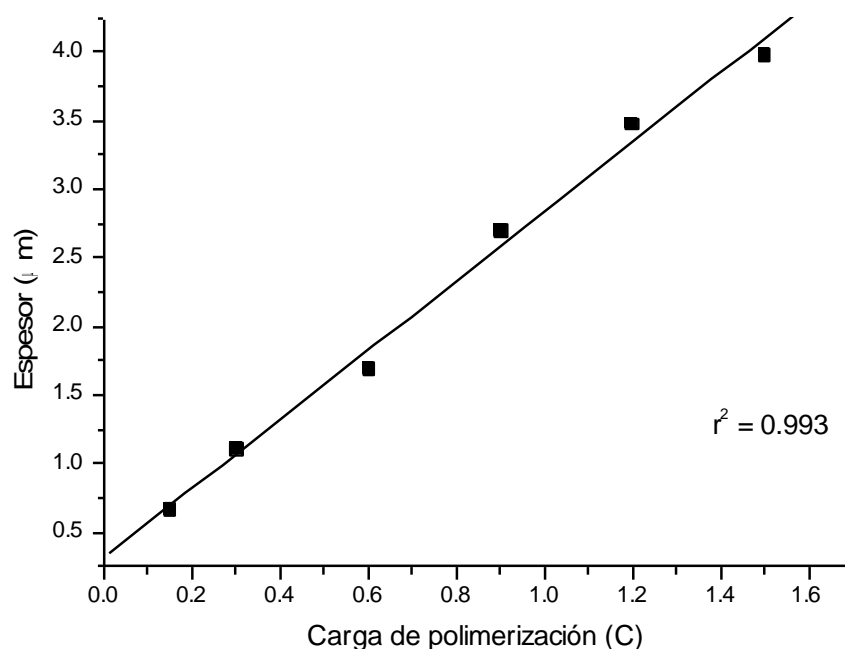
$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{\text{Area} \cdot h} \Rightarrow h = \frac{m}{\text{Area} \cdot \rho} \quad (15)$$

Donde  $\rho$  es la densidad del polipirrol ( $\rho = 1.54 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )[32], Área es el área geométrica del electrodo de platino (Área =  $1 \text{ cm}^2$ ) y  $m$  es la masa de la película, obtenida en la tabla 1 para las diferentes cargas de polimerización.

Los valores obtenidos desde la ecuación (15) se muestran en la tabla 4:

Carga de polimerización	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
150 mC	0.670779221
300 mC	1.10981241
600 mC	1.69036797
900 mC	2.69361472
1.2 C	3.47305195
1.5 C	3.9762987

*Tabla 4: Espesor medio de las películas de polipirrol en función de las cargas consumidas durante la polimerización. El espesor medio se calculó con la masa experimental y la densidad.*

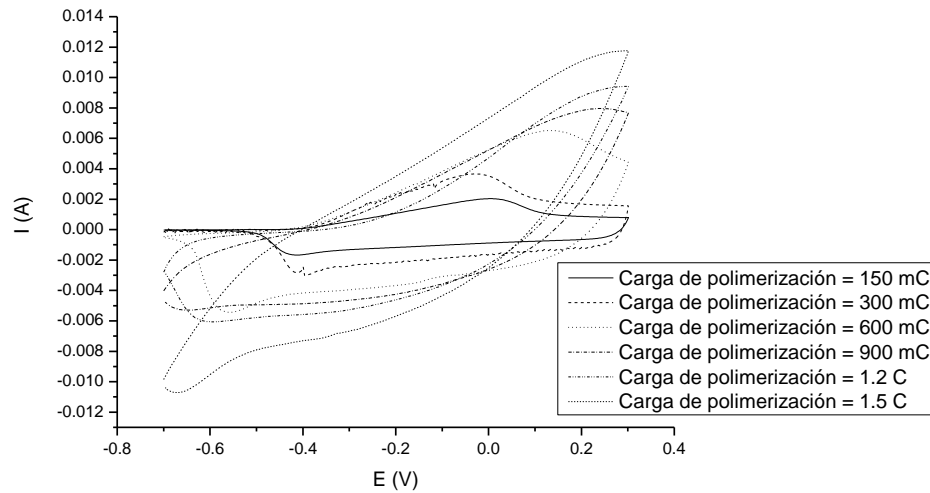


*Figura 34: Evolución del espesor de las películas de polipirrol en función de la carga consumida durante la polimerización.*

Al igual que en el caso anterior (masa en función de la carga de polimerización), el espesor obtenido en las películas generadas varía linealmente con la carga de polimerización consumida durante la generación de la película de polipirrol (figura 34). La pendiente nos indica la variación de espesor por culombio y por centímetro cuadrado de electrodo (el área del electrodo de trabajo es de  $1 \text{ cm}^2$ ).

Si la reacción que se estudia es acorde con el modelo expuesto en el capítulo 4, la carga de oxidación para los diferentes espesores de película deberá ser proporcional a la carga de polimerización empleada en la generación de las películas. Para realizar

dicha comprobación se podrán utilizar las cargas de consumidas durante el control de las películas (realizado mediante voltamperometría cíclica y mostrados en la figura 35).



*Figura 35: Voltamperogramas de control obtenidos en una disolución 0.1 M de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo, realizados entre -700 y 300 mV a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  con las películas generadas por consumo de diferentes cargas de polimerización (150, 300, 600, 900, 1200 y 1500 mC).*

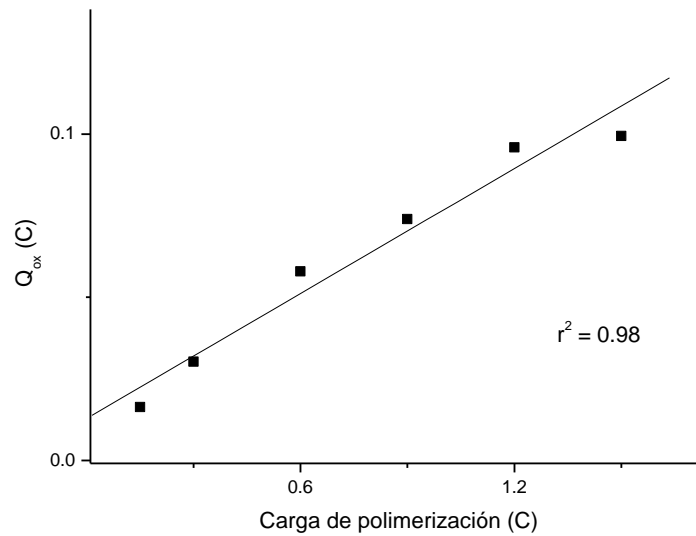
Realizando un estudio estadístico para probar la reproducibilidad de las películas, se estudió también la carga de oxidación obtenida tras la voltamperometría de control de cada una de las mismas:

Carga de polimerización	150 mC	300 mC	600 mC	900 mC	1.2 C	1.5 C
Carga de oxidación (C)	0.0161	0.0310	0.0598	0.0711	0.0963	0.0898
	0.0164	0.0324	0.0573	0.0815	0.0977	0.0959
	0.0160	0.0282	0.0573	0.0799	0.0901	0.0880
	0.0165	0.0292	0.0575	0.0770	0.0973	0.0908
	0.0166	0.0298	0.0580	0.0769	0.0949	0.1015
	0.0166	0.0309	0.0570	0.0700	0.0998	0.1029
	0.0166	0.0296	0.0578	0.0711	0.0957	0.1104
	0.0166	0.0307	0.0590			
	0.0165	0.0294				
Media (C)	0.0164	0.0301	0.0580	0.0762	0.0960	0.0970
Varianza (C <sup>2</sup> )	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001
Desviación estándar (mg)	0.0002	0.0012	0.0010	0.0042	0.0030	0.0082

*Tabla 5: Cargas de oxidación obtenidas en el voltamperograma de control de las películas cuyos pesos se muestran en la tabla 3, Se han obtenido la media, la varianza y las desviaciones estándar.*

Es posible apreciar, también para este caso, una varianza y una desviación estándar reducida, por lo que la media muestral será un buen estimador para la carga de oxidación, probando además que la reproducibilidad en la generación de las películas es elevada respecto de la carga de oxidación empleada en la realización de los voltamperogramas de control.

Representando dicha carga de oxidación en función de la carga de polimerización consumida durante la generación de las películas se obtiene:



*Figura 36: Evolución de la carga media de oxidación obtenidas desde los voltamperogramas de control, en función de la carga que se había consumido durante la generación de las películas.*

Como es posible apreciar en la figura 36, ésta evolución es lineal, aunque con un coeficiente de correlación menor que en los casos anteriores. Este hecho puede ser debido a un aumento de la degradación del polímero, al aumentar el espesor de la película.

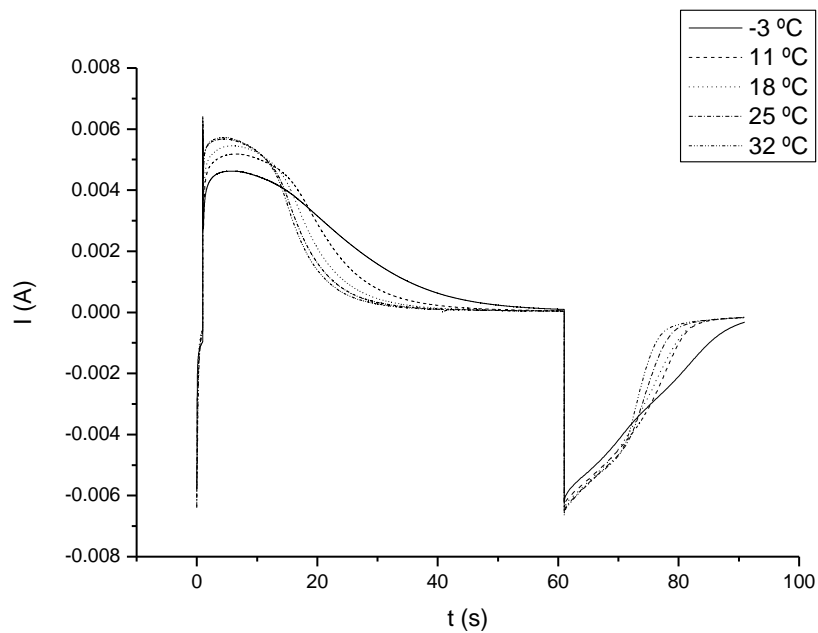
### 5.3. OBTENCIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN PARA DISTINTOS ESPESORES

Manteniendo constantes la concentración de electrolito y el potencial anódico y se estudió la influencia de la temperatura, para el mismo estado inicial de compactación de la película. Tratamos de comprobar si se sigue la esperada expresión:

$$\ln r = k - \frac{E_a}{RT} \quad (13)$$

En la figura 37 se muestran los resultados cronoamperométricos realizados desde un potencial catódico de -2 V (un potencial lo más negativo posible, para que los resultados permitan observar el hombro que aparece en los cronoamperogramas lo más

claramente posible, pero sin ser tan negativo como para que la película de polímero no resistiera todo el experimento sufriendo una degradación significativa), como se propuso[30]. En la figura 38 se muestra la evolución de las corrientes anódicas, de cuyos máximos se obtienen las corrientes necesarias para comprobar la ecuación cinética.



*Figura 37: Cronoamperogramas obtenidos para la misma prepolarización catódica (-2 V durante 60 segundos) realizada a 25 °C y el mismo salto de potencial a diferentes temperaturas (-3, 11, 18, 25 y 32 °C), desde el potencial de prepolarización, mantenido durante un segundo, hasta 200 mV. Se realizó también el salto catódico desde 200 mV mantenidos durante 60 segundos hasta -2 V.*



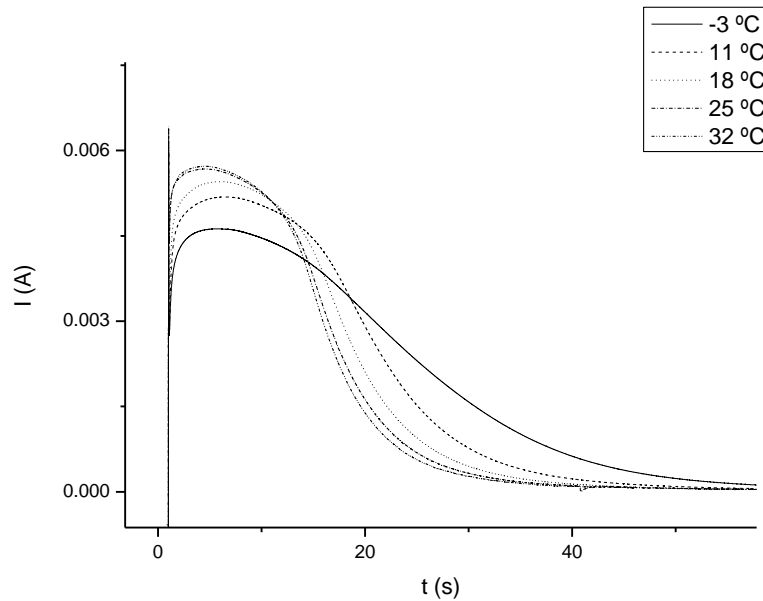


Figura 38: Cronoamperogramas obtenidos después de una prepolarización catódica (-2 V) realizada a 25 °C, extracción del electrodo dentro de la atmósfera de nitrógeno mientras se ajusta la temperatura de trabajo de la disolución (-3, 11, 18, 25 y 32 °C), se reingresa el electrodo en la disolución, se somete a -2V durante 1s y se oxida el material por salto hasta 200 mV.

En las respuestas cronoamperométricas obtenidas es posible observar una variación del comportamiento del material a diferentes temperaturas. A medida que la temperatura desciende, el pico que se observa se hace más bajo a la vez que el material necesita más tiempo para que la corriente que lo atraviesa decaiga.

Al realizar la conversión entre máximos de corriente y velocidad de reacción se tuvo en cuenta que la masa de las películas varía con la carga de polimerización y por tanto el espesor de las mismas. De esta forma, para obtener la velocidad de reacción  $r$  habrá que multiplicar por una constante  $K$  (todos los demás parámetros sí que se suponen constantes) diferente para cada espesor:

$$r = \frac{\rho}{F \cdot \text{Masa}} \frac{Q}{t} = K \cdot I \text{ (mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)} \quad (16)$$

donde,  $\rho$  es la densidad del polipirrol ( $\rho=1.54 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )[32], Área es el área geométrica de la película, en el caso de este proyecto Área = 1 cm<sup>2</sup>,  $F$  es la constante de Faraday  $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ , masa es la masa de la película de polipirrol, obtenida en el apartado previo e  $I = Q/t$  es la corriente en el máximo.

Dichas constantes son:

Espesor (en función de la carga de polimerización)	K ( $\text{mol} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ )
150 mC	0.15448741
300 mC	0.09337339
600 mC	0.06130437
900 mC	0.03847133
1.2 C	0.02983743
1.5 C	0.02606116

*Tabla 6: Constantes utilizadas en la ecuación 16 para hallar la velocidad de reacción en función de la carga consumida durante la generación de las películas.*

Una vez obtenidas estas constantes, solamente multiplicándolas por los valores de máximos de corriente obtenidos, se obtuvieron las velocidades de reacción, aptas para poder ser representadas en función de la temperatura.

	150 mC	300 mC	600 mC	900mC	1.2 C	1.5 C
-10 °C	0.74727	0.39429			0.11801	
-3 °C	0.74861	0.43555	0.25952	0.14581		
4 °C	0.78947	0.43708	0.28163	0.16497	0.13645	0.10691
11 °C	0.79924	0.45304	0.28438	0.17598	0.13857	0.11032
18 °C	0.83345	0.45776	0.30483	0.17219	0.15048	0.11999
25 °C	0.84391	0.46798	0.30562	0.18721	0.15577	0.12800
32 °C	0.84841	0.50466	0.33014	0.18790	0.15738	0.13032

*Tabla 7: Valores obtenidos para la velocidad de reacción de oxidación realizados siguiendo el procedimiento de la figura 38 para los diferentes espesores de película y las distintas temperaturas de oxidación.*

Representando los logaritmos de los valores obtenidos frente a la inversa de la temperatura, y realizando un ajuste lineal, es posible obtener los valores estimados para la energía de activación.

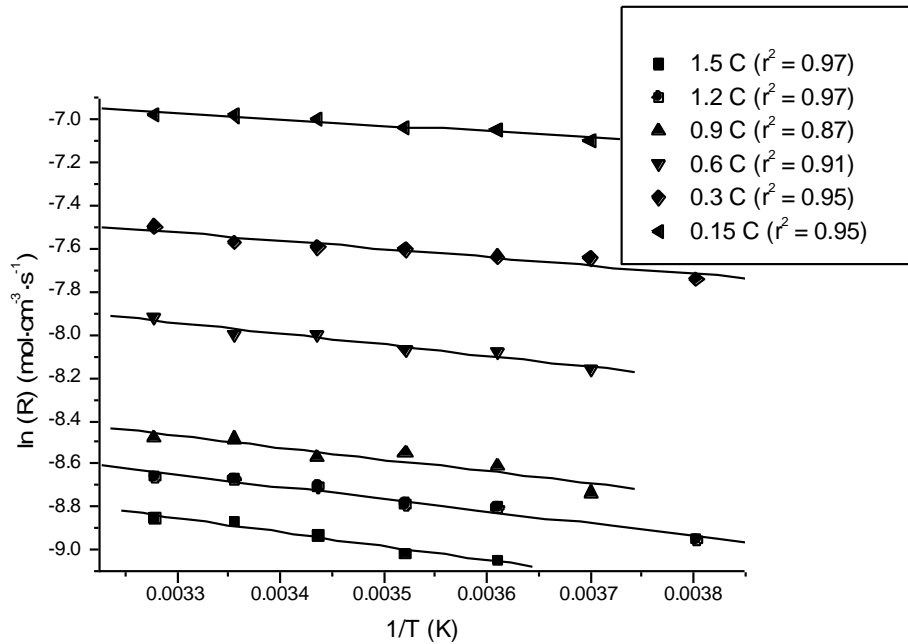


Figura 39: Representación de los logaritmos de las velocidades de oxidación obtenidas frente a la inversa de la temperatura (en grados Kelvin) para los diferentes espesores de película de polipirrol en las condiciones indicadas en la figura 38.

En la figura anterior es posible apreciar unas variaciones semilogarítmicas de la velocidad de reacción con la inversa de la temperatura para los distintos espesores estudiados, como cabría esperar en caso de que se cumpla el modelo ESCR. Por tanto, va a ser posible ajustar una recta utilizando el método de los mínimos cuadrados para cada espesor, obteniendo buenos coeficientes de correlación.

En la ecuación (13), la energía de activación se obtiene a partir de la pendiente de estas rectas, multiplicada por la constante universal de los gases ( $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). En la figura anterior se observa un cambio en la pendiente de las rectas con el espesor, lo que conlleva una variación en la energía de activación, lo que se comprueba en la figura 40, que muestra un aumento de la energía de activación con la carga consumida durante la polimerización, y por tanto, con el espesor de las películas.

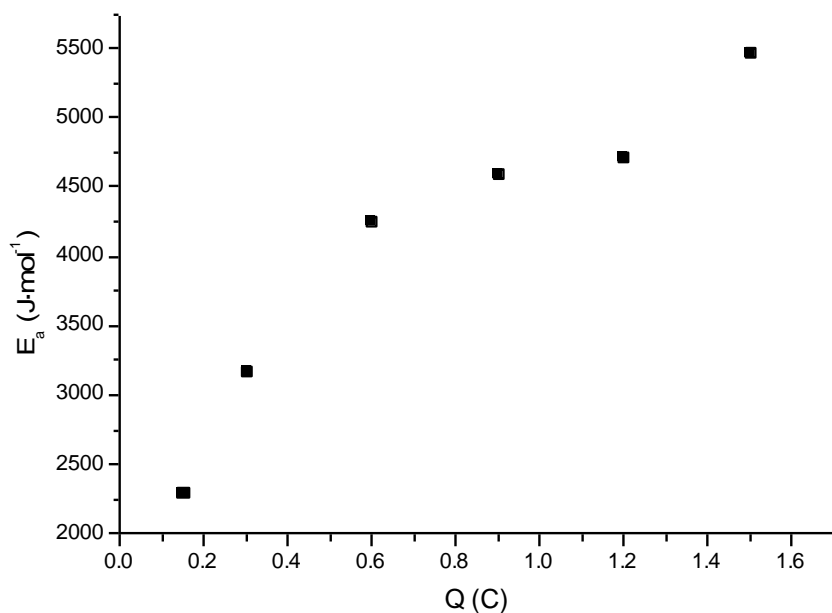


Figura 40: Evolución de las energías de activación para la oxidación de películas de polipirrol en disolución de 0.1 M de LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo en función de las cargas de polimerización consumidas durante la generación de las mismas.

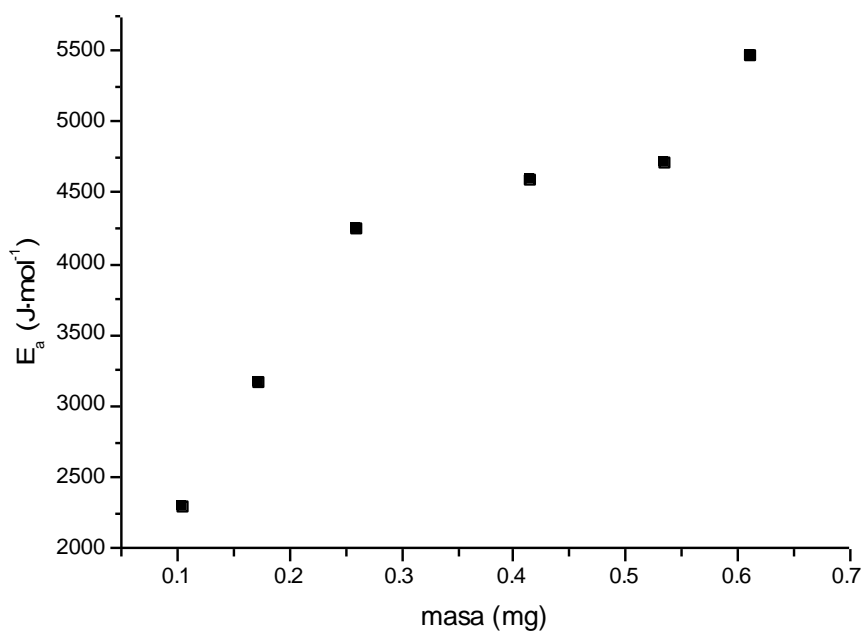


Figura 41: Evolución de las energías de activación para la oxidación de películas de polipirrol en disolución de 0.1 M de LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo en función de la masa de las mismas.

Cuando se observa la evolución de la energía de activación en función de la masa de las películas (figura 41), se obtiene una relación parecida al caso de las cargas de polimerización, tal y como cabe esperar al existir una relación lineal entre ambas

variables, de tal forma que la energía de activación aumenta conforme aumenta la masa de las películas generadas.

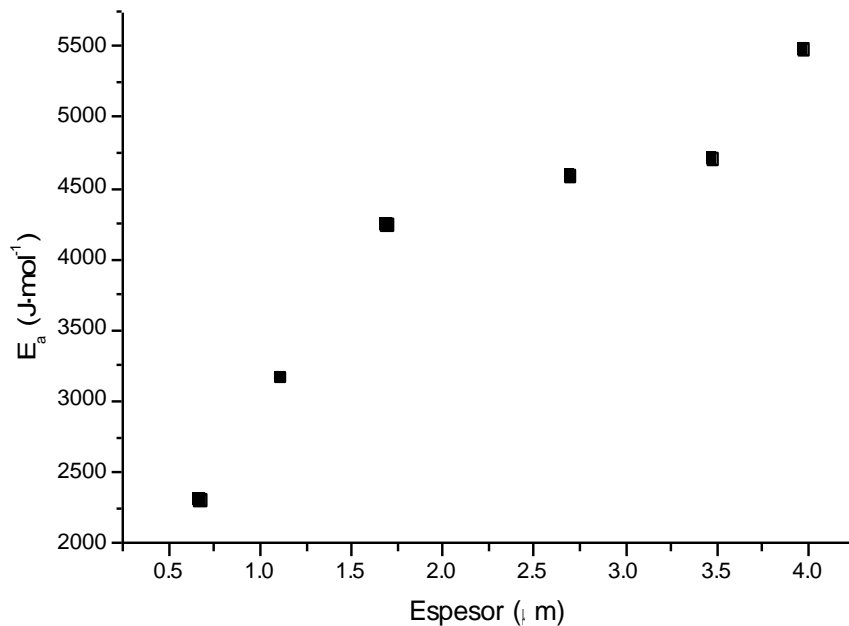


Figura 42: Evolución de las energías de activación durante el proceso de oxidación de películas de polipirrol en disolución de 0.1 M de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo en función del espesor de las mismas.

Análogamente a los casos anteriores, se observa un incremento de la energía de activación cuando aumenta el espesor de las películas, como era de esperar ya que las tres variables estudiadas prácticamente pueden ser consideradas proporcionales entre sí.

Basándonos en las ecuaciones (13) y (16):

$$r = K \cdot I = \frac{Q}{t \cdot F \cdot A \cdot h} \quad (17)$$

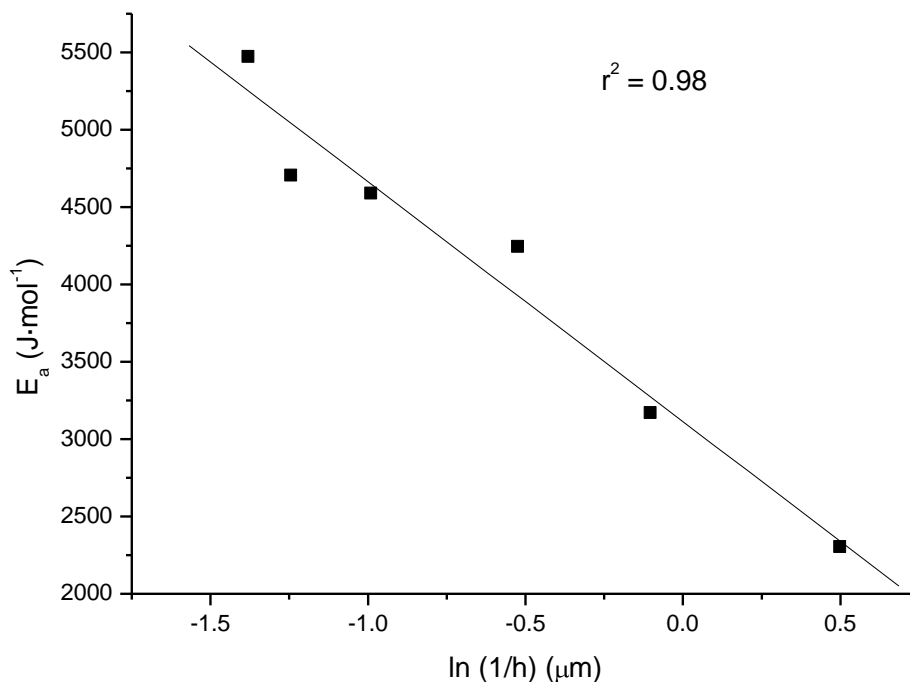
$$\ln r = \ln \frac{Q}{t \cdot F \cdot A \cdot h} = k - \frac{E_a}{RT} \quad (18)$$

y despejando la energía de activación:

$$E_a = k \cdot R \cdot T - R \cdot T \cdot \ln \left[ \frac{Q}{t \cdot F \cdot A \cdot h} \right] = K' - R \cdot T \cdot \ln \frac{1}{h} \quad (19)$$

Esta ecuación predice una disminución de la energía de activación ( $E_a$ ) de la reacción al aumentar el espesor ( $h$ ) de la película. La representación semilogarítmica de los valores experimentales de la energía de activación frente al inverso del espesor da,

como se espera de la ecuación, valores decrecientes de la energía de activación (figura 43).



*Figura 43: Evolución de las energías de activación en función del logaritmo de la inversa del espesor de películas de polipirrol en disolución de  $\text{LiClO}_4$  0.1 M en acetonitrilo.*

Aunque los resultados mostrados en las las figuras 40 a 43 ofrecen unas variaciones lineales razonables, la observación detallada de las los resultados corresponde una variación ligeramente sigmoideal. Este resultado puede estar relacionado con el hecho de que, tanto en los voltamperogramas (figura 44), como en los cronoamperogramas experimentales (figura 45) se presentan dos procesos de oxidación bien diferenciados. En las figuras 24 y 28, y ahora en figura 45 se observa cómo, después de haber reducido el material polimérico a potenciales cada vez más catódicos, o a tiempos de reducción crecientes, el hombro inicial del cronoamperograma se va transformado en máximo y el máximo en hombro. Este hecho equivale a decir que el proceso que prevalece va cambiando. Al cambiar la reacción predominante, también lo hará la energía de activación.

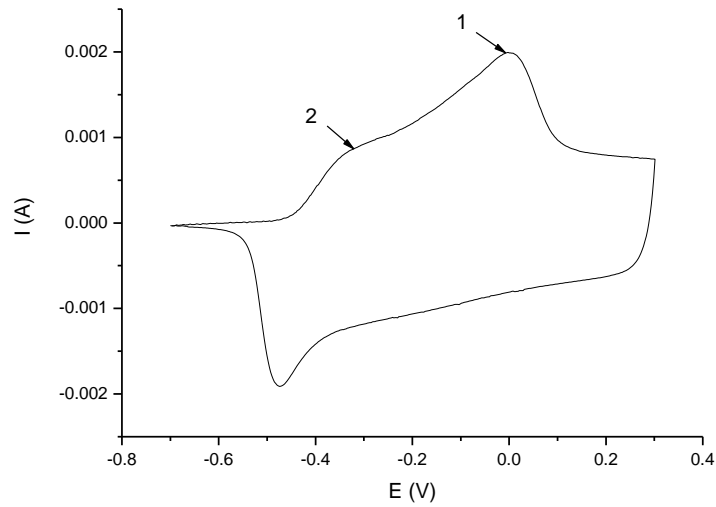


Figura 44: Dos procesos diferenciados de oxidación en voltamperograma de control realizado entre los potenciales de -700 y 300 mV a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  en una disolución de 0.1 M de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo de una película generada consumiendo 150 mC de carga de polimerización.

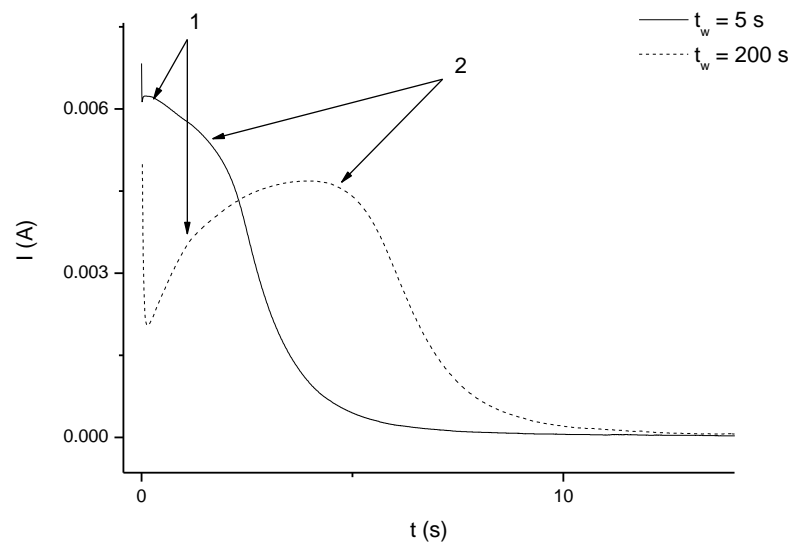


Figura 45: Dos procesos diferenciados de oxidación en los cronoamperogramas de control en  $\text{LiClO}_4$  0.1 M en acetonitrilo de una película de polipirrol generada consumiendo 300 mC de carga de polimerización, al ser sometida a un salto de potencial desde -1.5 V, mantenido durante 5 s en el primer caso y 200 s en el segundo, hasta un potencial anódico de 200 mV.

El mismo efecto se produce, figura 46, al cambiar el espesor de la película, dando lugar a dos variaciones para la energía de activación en función del espesor, una prevaleciendo a espesores bajos y otra prevaleciendo a espesores mayores, con una zona de transición intermedia.

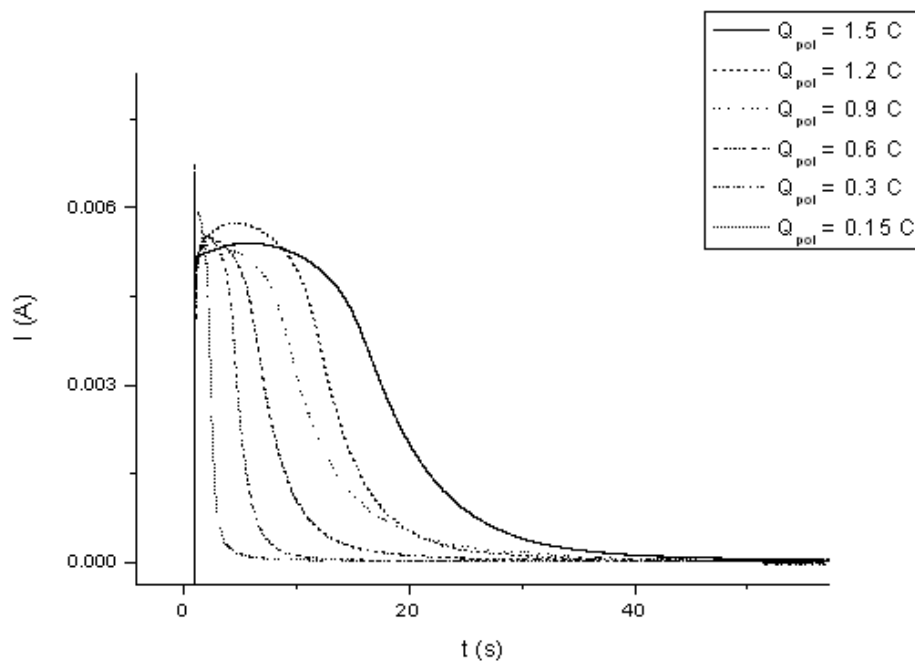


Figura 46: Evolución de los cronoamperogramas para distintos espesores de película de polipirrol en disolución de 0.1 M de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo, cuando se someten a un potencial catódico de prepolarización de -2V durante 60 segundos, hasta un potencial anódico de 200 mV.

En trabajos posteriores será conveniente estudiar las condiciones experimentales adecuadas para poder diferenciar bien ambos procesos, o deconvolucionar los cronoamperogramas para obtener las energías de activación de cada uno de ellos y su variación con el espesor.



## 6. CONCLUSIONES

Tras la puesta a punto del método experimental, la obtención de los correspondientes resultados y su posterior análisis durante la realización de este proyecto, se ha llegado a una serie de conclusiones, que se citan a continuación:

- La reducción de la película de polipirrol a potenciales catódicos crecientes, para la misma concentración de electrolito ( $\text{LiClO}_4$ ) en acetonitrilo, la misma temperatura de trabajo y el mismo tiempo de prepolarización, origina cronoamperogramas anódicos con hombros y máximos cada vez más definidos, lo que se interpreta como una contracción y compactación creciente al ser reducida a mayores potenciales catódicos.
- En cuanto a la influencia del tiempo de prepolarización, cuando la película de polipirrol es sometida a un tiempo de prepolarización más largo, cuando se trabaja en la misma concentración de electrolito ( $\text{LiClO}_4$ ) en acetonitrilo, a temperatura constante y a potencial catódico constante se observan dos comportamientos:
  - Cuando el potencial de prepolarización es menos catódico que  $-1250$  mV la película sólo sufre una ligera compactación, que apenas varía con el rango de tiempos de polarización estudiados (0 a 200s).
  - Para potenciales de prepolarización más catódicos que  $-1250$  mV compactaciones crecientes se obtienen al aumentar el tiempo de reducción en el rango de 0 a 200 s.
- Las películas compactadas por reducción a potenciales catódicos y  $25^\circ\text{C}$  sufren una ligera relajación, constante en porcentaje, al mantenerse sin polarización sobre la disolución, dentro de la atmósfera de nitrógeno, mientras se ajusta la temperatura experimental de la disolución. El hecho de que el porcentaje de relajación se mantenga nos permite realizar las series cinéticas de oxidación en función de la temperatura y los potenciales catódicos, de forma cuantitativa.

- Las películas de polipirrol sufren una degradación importante (disminuye la carga del voltamperograma de control en un 5-10 %) después de 4 saltos de potencial, dependiendo del potencial catódico de compactación. La película se sustituye por otra recién sintetizada del mismo espesor y voltamperograma de control que la original.
- La masa media de las películas de polipirrol generadas es proporcional a la carga de polimerización utilizada en la generación de las mismas. La varianza de las masas obtenidas es pequeña, por lo que la generación de películas es reproducible en cuanto a la masa.
- El espesor medio de las películas de polipirrol generadas es proporcional a la carga de polimerización utilizada en la generación de las mismas.
- El buen ajuste entre el logaritmo de la velocidad de reacción en los hombros-máximos de los cronoamperogramas y la inversa de la temperatura, confirma que el proceso de oxidación está controlado allí por la cinética de la reacción química, permitiendo la obtención de las energías de activación de la reacción para películas de distintos espesores.
- La energía de activación de las películas de polipirrol aumenta con el logaritmo del inverso de su espesor, de la forma prevista por las reglas de la cinética química.
- La pequeña desviación de los resultados experimentales ( $r^2 = 0.98$ ) presenta una forma ligeramente sigmoideal que puede estar relacionada con la presencia de dos procesos distintos (un hombro y un máximo en los cronoamperogramas), uno de ellos predominante (máximo) a bajos espesores y el otro, a mayores espesores. En los trabajos que sigan a este, se tratará de diferenciar ambos procesos y estudiarlos por separado.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

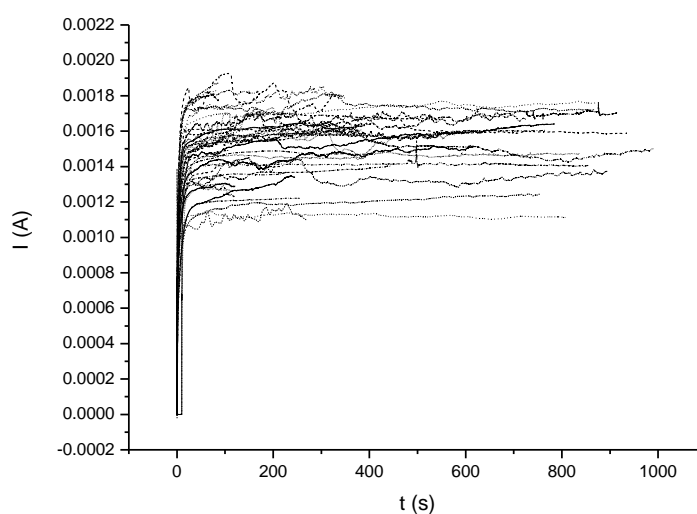
1. L. Mandelkern, An introduction to macromolecules, Springer-Verlag, N.Y., 1972.
2. B. Wunderlich, Macromolecular physics, Academic press, N.Y., 1973.
3. C. Arribas Arribas. Investigación de nuevos materiales conductores: polipirrol crecido en polímeros sulfonados. 2005. Universidad Complutense de Madrid.  
Ref Type: Thesis/Dissertation
4. F. W. Billmeyer, Ciencia de los polímeros, 1978.
5. T. A. Skotheim and J. R. Reynolds, Conjugated polymers, 3 ed., CRC Press, 2007.
6. J. Arias Pardilla. Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis. 2007. Universidad de Alicante.  
Ref Type: Thesis/Dissertation
7. K. AOKI, Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 373 (1994) 67-73.
8. Fritzsche, J. fur Prakt. Chem., 20 (1840) 454.
9. A. Dall'Olio, G. Dascola, V. Varacca, and V. Bocchi, C. R. Acad. Paris, 267 (1968) 433-435.
10. E. LOUIS, A. MACDIARMID, A. HEEGER, and H. SHIRAKAWA, Journal of the Chemical Society. Chemical communications, 16 (1977) 578-580.
11. P. Pérez Mañogil. Síntesis del polímero PPy/PVS mediante voltametría cíclica. Influencia del tipo de electrolito sobre su comportamiento voltamétrico en acetonitrilo. 2007. Universidad Politécnica de Cartagena.  
Ref Type: Thesis/Dissertation
12. M. Ramírez Andreu. Intercambio iónico durante el proceso redox en el sistema polipirrol perclorato de litio. Estudio mediante técnicas experimentales y de simulación de dinámica molecular. 2008. Universidad Politécnica de Cartagena.  
Ref Type: Thesis/Dissertation
13. D. Posadas, Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 482 (2000) 117-124.
14. F. FAN, Journal of the Electrochemical Society, 129 (1982) 1009-1015.
15. I. Boyano. Compactación y oxidación de polímeros conductores: Estudio teórico y experimental comparado. 2003. Universidad del País Vasco.  
Ref Type: Thesis/Dissertation
16. H. Grande. Estimulación electroquímica de la relajación conformacional en polímeros conductores. 1998.  
Ref Type: Thesis/Dissertation

17. T. F. Otero, H. Grande, and J. Rodriguez, *Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 8525-8533.
18. M. LEVI, *Journal of the Chemical Society. Faraday transactions*, 88 (1992) 1023-1026.
19. G. Inzelt, *Conducting polymers: A new era in electrochemistry*, 2008.
20. G. INZELT, *Electrochimica Acta*, 34 (1989) 83-91.
21. E. I. Vieil, *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 482 (2000) 168-177.
22. L. NYHOLM, *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 313 (1991) 271-289.
23. M. Delamar, *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 418 (1996) 109-113.
24. T. F. Otero and R. Abadías, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 618 (2008) 39-44.
25. *Electroanalytical methods*, Springer, Berlin, 2002.
26. A. Bard and L. Faulkner, *Electrochemical methods*, 2 ed., Wiley, New York, 2001.
27. J. Pernaut, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14 (2003) 90-96.
28. T. F. Otero and F. Santos, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 3166-3174.
29. J. CASTILLO, *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 129 (1981) 115-132.
30. T. F. Otero and J. M. G. de Otazo, *Synthetic metals*, 159 (2009) 681-688.
31. M. NECHTSCHHEIN, *Physical review letters*, 67 (1991) 1114-1117.
32. M. T. Cortes. *Músculos artificiales de tricapa: Caracterización y diseño de dispositivos*. 2002. Departamento de ciencia y tecnología de polímeros. Universidad del País Vasco. Ref Type: Thesis/Dissertation

## 8. ANEXO: RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS

En este anexo se recopilan todos aquellos resultados experimentales que han sido utilizados para obtener magnitudes mostradas en la memoria del PFC y que no han sido presentadas en la memoria central al objeto de evitar reiteraciones de resultados similares obtenidos al ir modificando una variable. Se ha evitado presentar resultados experimentales que no hayan dado lugar a magnitudes empleadas en la memoria.

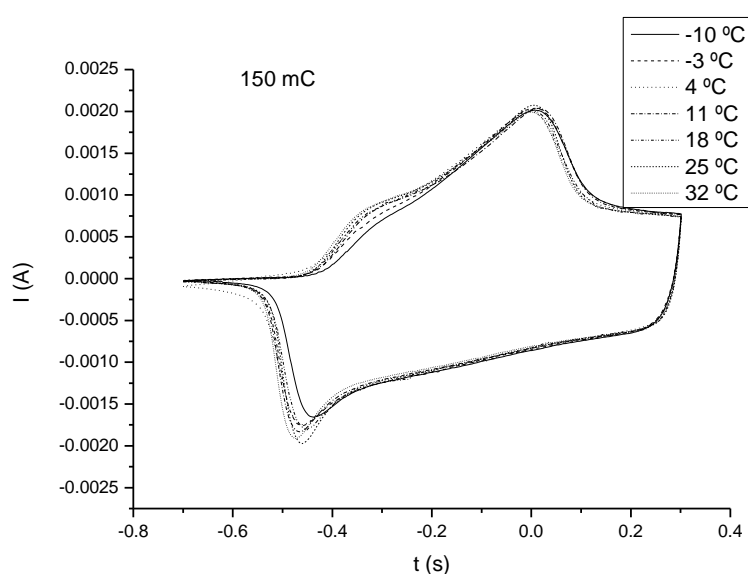
La corriente a la que se han realizado las generaciones ha sufrido leves modificaciones:



*Figura 47: Cronoamperogramas obtenidos durante la generación de varias de las diferentes películas utilizadas para los experimentos. Las películas fueron obtenidas por salto de potencial desde 0 mV a 900mV en una disolución de  $\text{LiClO}_4$  0.1 M, pirrol 0.1 M y 1% de agua en acetonitrilo a temperatura ambiente. El potencial de 900 mV se mantuvo durante el tiempo necesario para que fluyera la carga de polimerización predeterminada (obtenido por integración del cronoamperograma). Al alcanzar este valor el potencióstato se desconecta.*

Es posible observar una variación en el valor de la corriente a la que se realiza la polimerización que, aunque compensada modificando el tiempo de generación para que el valor de carga permanezca constante (la generación no es a tiempo constante, sino a carga consumida constante), puede dar lugar a pequeñas variaciones en el comportamiento de las películas generadas.

Los voltamperogramas realizados a 25 °C en una disolución de 0.1 M de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo entre los potenciales de -700 y 300 mV a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  para realizar el control de las películas se pueden observar a continuación:



*Figura 48: Voltamperogramas de control realizados a las películas generadas consumiendo 150 mC de carga de polimerización, realizados en una disolución 0.1 M de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo entre los potenciales de -700 y 300 mV a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  a una temperatura de 25 °C. (Estas películas fueron empleadas para estudiar su oxidación a las distintas temperaturas indicadas en la figura)*

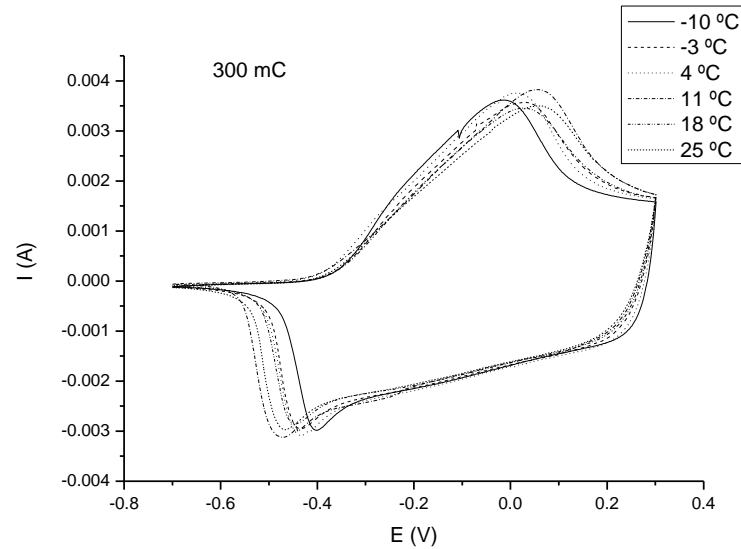


Figura 49: Voltamperogramas de control realizados a las películas generadas consumiendo 300 mC de carga de polimerización, en una disolución de  $\text{LiClO}_4$  0.1 M en acetonitrilo entre los potenciales de -700 y 300 mV a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  a una temperatura de 25 °C. (Estas películas fueron empleadas para estudiar su oxidación a las distintas temperaturas indicadas en la figura)

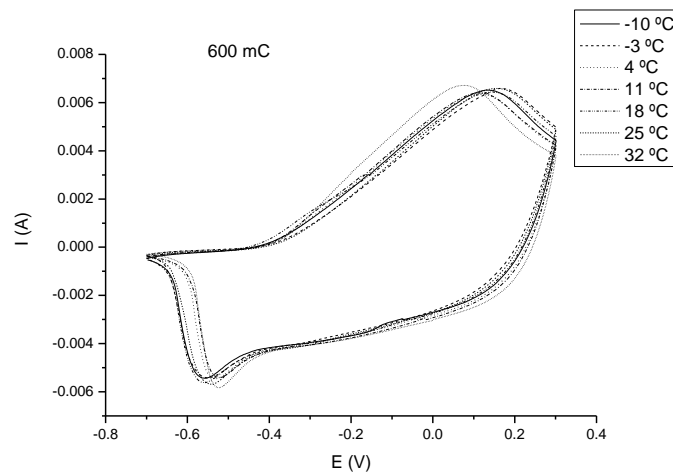


Figura 50: Voltamperogramas de control realizados a las películas generadas consumiendo 600 mC de carga de polimerización, en una disolución de  $\text{LiClO}_4$  0.1 M en acetonitrilo entre los potenciales de -700 y 300 mV a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  a una temperatura de 25 °C. (Estas películas fueron empleadas para estudiar su oxidación a las distintas temperaturas indicadas en la figura)

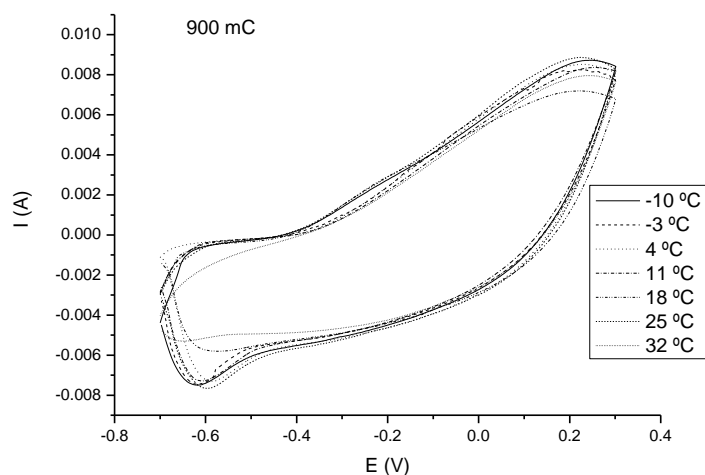


Figura 51: Voltamperogramas de control realizados a las películas generadas consumiendo 900 mC de carga de polimerización, en una disolución 0.1 M de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo entre los potenciales de -700 y 300 mV a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  a una temperatura de 25 °C. (Estas películas fueron empleadas para estudiar su oxidación a las distintas temperaturas indicadas en la figura)

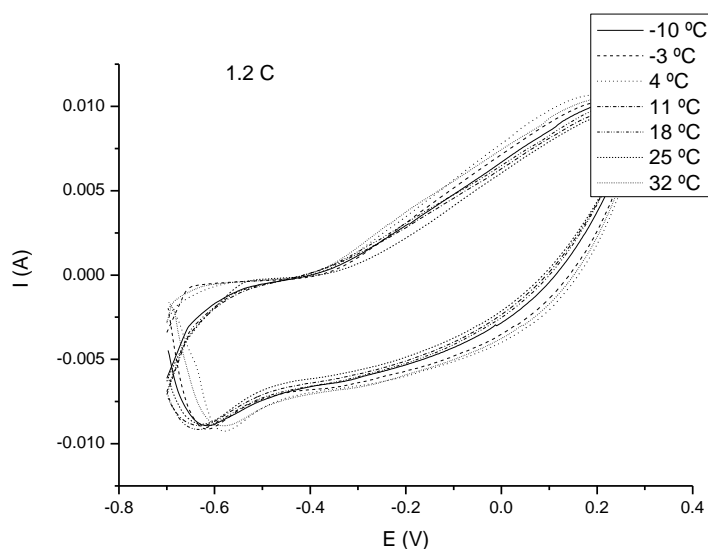
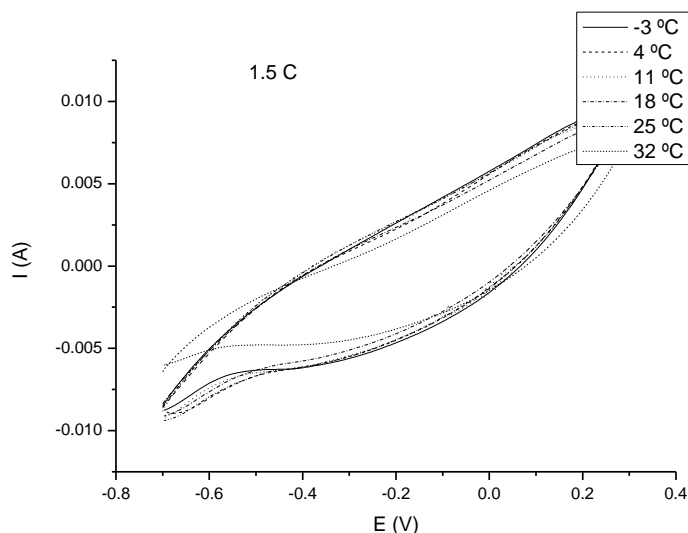


Figura 52: Voltamperogramas de control realizados a las películas generadas consumiendo 1200 mC de carga de polimerización, en una disolución 0.1 M de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo entre los potenciales de -700 y 300 mV a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  a una temperatura de 25 °C. (Estas películas fueron empleadas para estudiar su oxidación a las distintas temperaturas indicadas en la figura)





*Figura 53: Voltamperogramas de control realizados a las películas generadas consumiendo 1500 mC de carga de polimerización, en una disolución 0.1 M de LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo entre los potenciales de -700 y 300 mV a una velocidad de barrido de 50 mV·s<sup>-1</sup> a una temperatura de 25 °C. (Estas películas fueron empleadas para estudiar su oxidación a las distintas temperaturas indicadas en la figura)*

Es posible observar en todos los casos anteriores una variación entre los voltamperogramas de control para las películas “iguales” sintetizadas para estudiar cada uno de los distintos espesores. En ningún caso la diferencia en las cargas de control es superior al 2 % en el valor de carga (aunque puede variar la forma, por ejemplo, desplazando los máximos).

Una vez sintetizadas y controladas las películas fueron reducidas y compactadas mediante un salto de potencial. El objetivo era obtener el mismo estado de reducción-compactación inicial. Los cronoamperogramas realizados con el fin de situar a la película en un estado inicial conocido e igual se pueden observar a continuación:

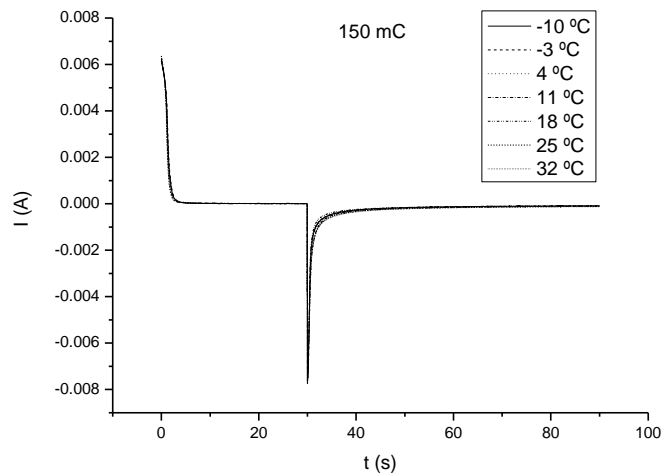


Figura 54: Prepolarización a la que son sometidas las películas de polipirrol generadas consumiendo 150 mC de carga de polimerización para asegurar un mismo estado inicial de reducción-compactación para los diferentes experimentos que se van a realizar a las temperaturas indicadas en la figura. Fueron, realizados a 25 °C en una disolución 0.1 M LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo, consistente en la aplicación de un potencial de 200 mV durante 30 s y a continuación un potencial de -2000 mV durante 60 s.

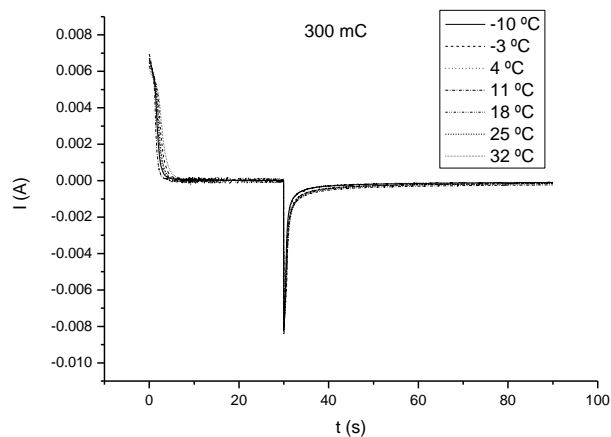


Figura 55: Prepolarización a la que son sometidas las películas de polipirrol generadas consumiendo 300 mC de carga de polimerización para asegurar un mismo estado inicial de compactación-reducción en los diferentes experimentos (que se van a realizar a las temperaturas indicadas en la figura), realizada en las mismas condiciones experimentales que en la figura anterior.

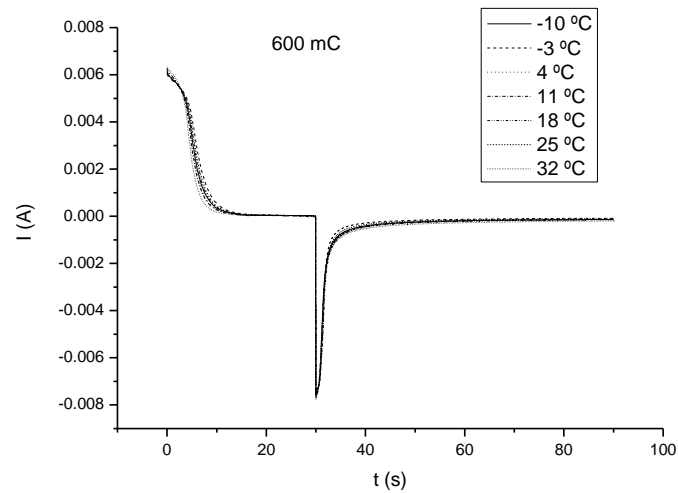


Figura 56: Prepolarización a la que son sometidas las películas de polipirrol generadas consumiendo 600 mC de carga de polimerización para asegurar un mismo estado inicial de compactación-reducción en los diferentes experimentos (que se van a realizar a las temperaturas indicadas en la figura), realizada en las mismas condiciones experimentales que en la figura 55.

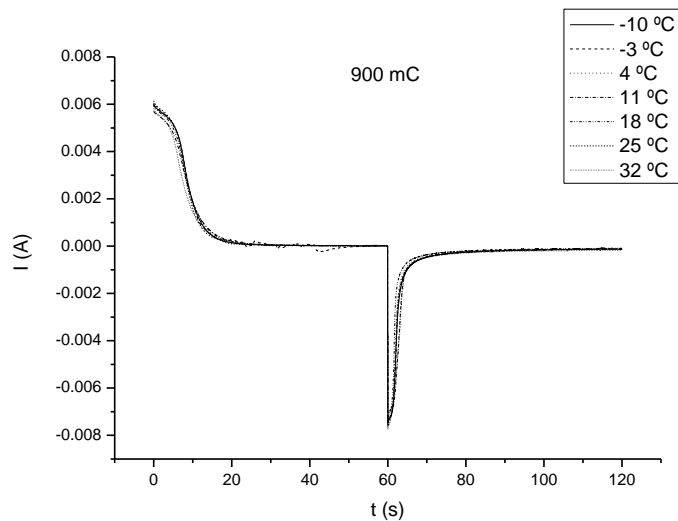
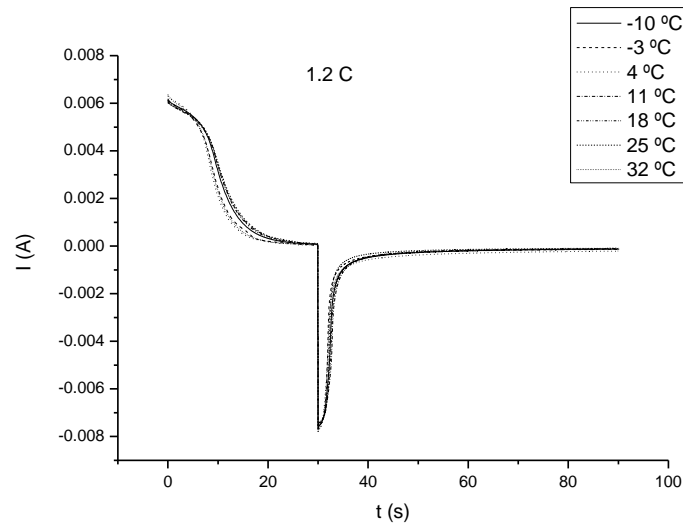
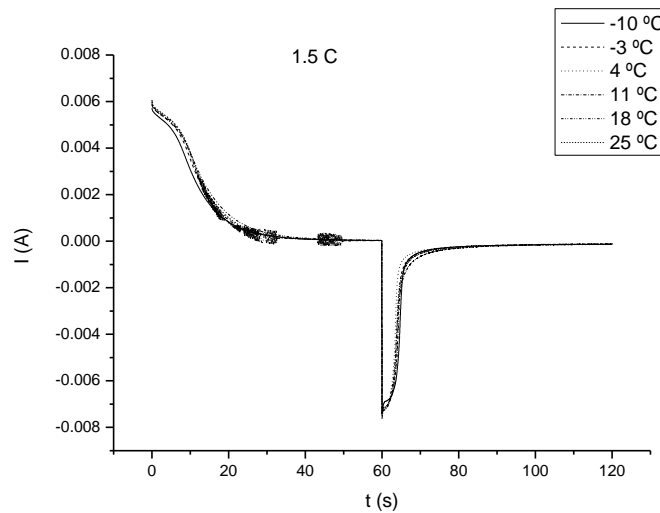


Figura 57: Prepolarización a la que son sometidas las películas de polipirrol generadas consumiendo 900 mC de carga de polimerización para asegurar un mismo estado inicial de compactación-reducción en los diferentes experimentos (que se van a realizar a las temperaturas indicadas en la figura), realizada en las mismas condiciones experimentales que en la figura 55.



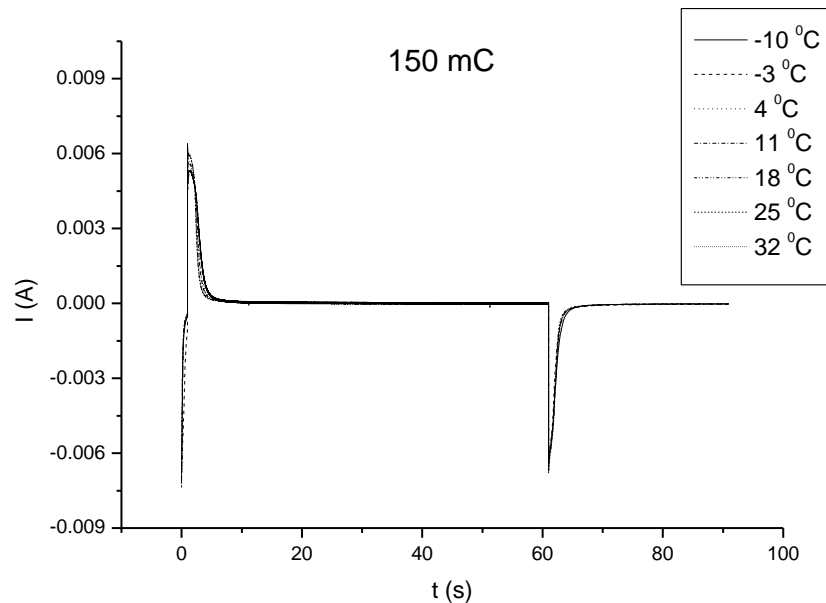
*Figura 58: Prepolimerización a la que son sometidas las películas de polipirrol generadas consumiendo 1200 mC de carga de polimerización para asegurar un mismo estado inicial de compactación-reducción en los diferentes experimentos (que se van a realizar a las temperaturas indicadas en la figura), realizada en las mismas condiciones experimentales que en la figura 55.*



*Figura 59: Prepolimerización a la que son sometidas las películas de polipirrol generadas consumiendo 1500 mC de carga de polimerización para asegurar un mismo estado inicial de compactación-reducción en los diferentes experimentos (que se van a realizar a las temperaturas indicadas en la figura), realizada en las mismas condiciones experimentales que en la figura 55.*

En todos los cronoamperogramas obtenidos durante la prepolarización de la película, es posible observar cómo la corriente final que circula a través de la película es muy parecida, indicando un estado de reducción compactación parecido para el material.

Los cronoamperogramas de oxidación a las temperaturas experimentales, realizados desde estos estados iniciales y a partir de los cuales se obtiene la energía de activación para los distintos espesores se muestran continuación:



*Figura 60: Influencia de la temperatura en la oxidación del polipirrol para películas generadas con una carga de polimerización de 150 mC. El electrodo de trabajo fue reducido a un potencial de prepolarización de -2 V a 25°C durante 60 segundos en una disolución de  $\text{LiClO}_4$  0.1M en acetonitrilo. Después el electrodo fue sacado de la disolución a atmósfera de nitrógeno mientras la temperatura de la celda es ajustada. Entonces el electrodo es devuelto a la disolución y sometido a un salto de potencial desde un potencial de -2 V (al que se había realizado la prepolarización), mantenido durante 1 segundo, hasta 200 mV respecto al electrodo de referencia. Después de esta oxidación se realiza una reducción, que podrá ser estudiada posteriormente. Una nueva película fue utilizada para cada experimento.*

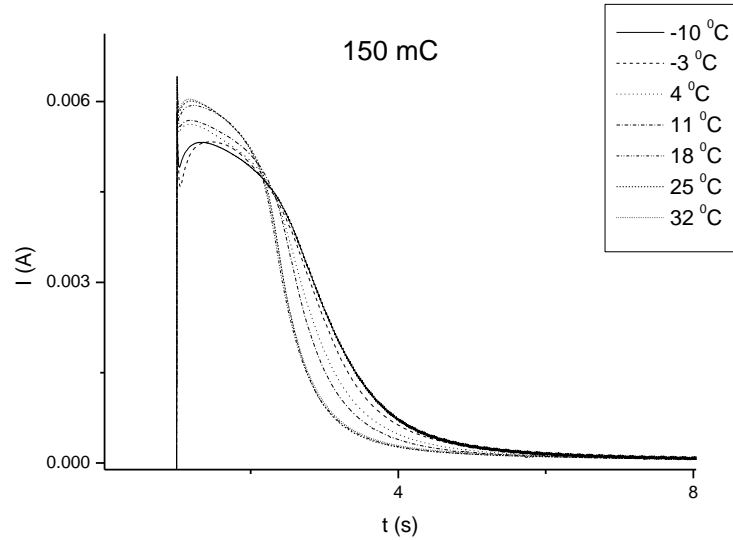


Figura 61: Detalle de cronoamperometría obtenida en el estudio de la influencia de la temperatura en la oxidación del polipirrol para películas generadas con una carga de polimerización de 150 mC. El procedimiento fue análogo al descrito en la figura 61.

Una nueva película electrogenerada es utilizada para cada experimento.

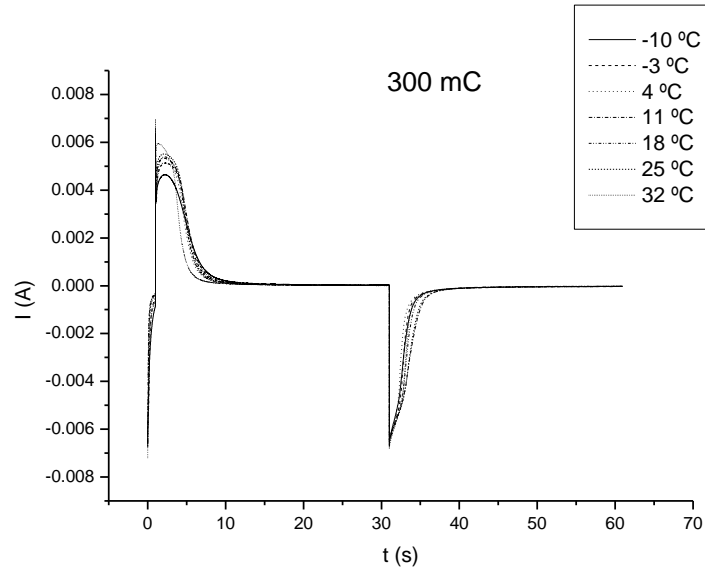


Figura 62: Influencia de la temperatura en la oxidación del polipirrol para películas generadas con una carga de polimerización de 300 mC. El procedimiento fue análogo al descrito en la figura 61. Una nueva película electrogenerada es utilizada para cada experimento.

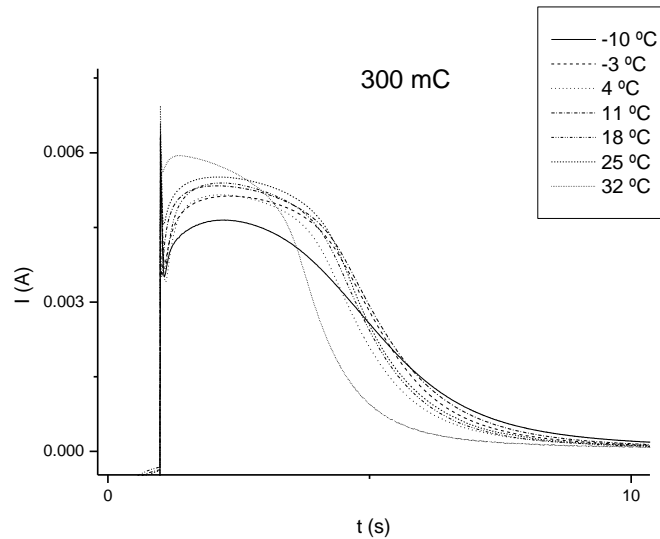


Figura 63: Detalle de cronamperometría obtenida en el estudio de la influencia de la temperatura en la oxidación del polipirrol para películas generadas con una carga de polimerización de 300 mC. El procedimiento fue análogo al descrito en la figura 62

Una nueva película electrogenerada es utilizada para cada experimento.

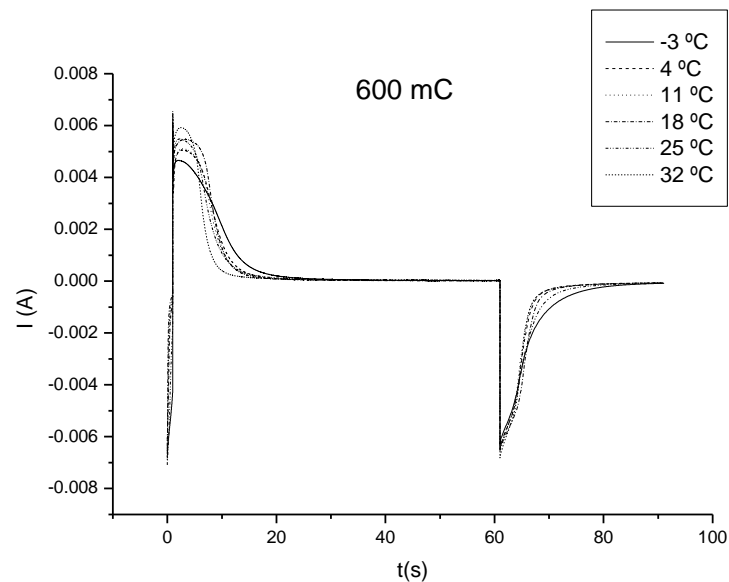


Figura 64: Influencia de la temperatura en la oxidación del polipirrol para películas generadas con una carga de polimerización de 600 mC. El procedimiento fue análogo al descrito en la figura 61. Una nueva película electrogenerada es utilizada para cada experimento.

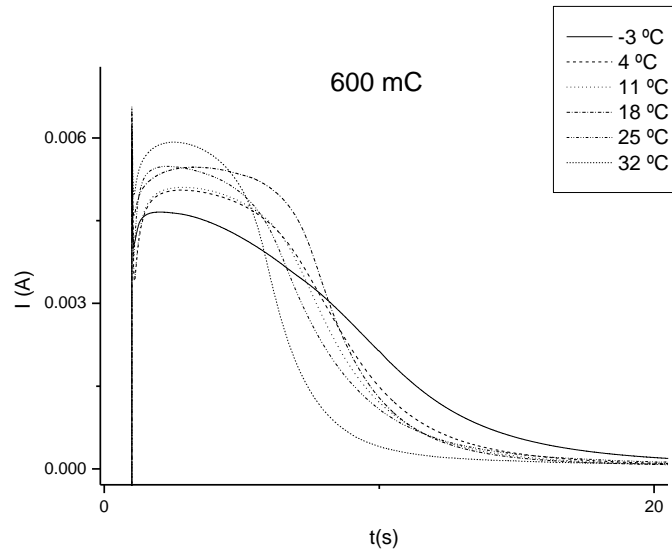


Figura 65: Detalle de cronamperometría obtenida en el estudio de la influencia de la temperatura en la oxidación del polipirrol para películas generadas con una carga de polimerización de 600 mC. El procedimiento fue análogo al descrito en la figura 62.

Una nueva película electrogenerada es utilizada para cada experimento.

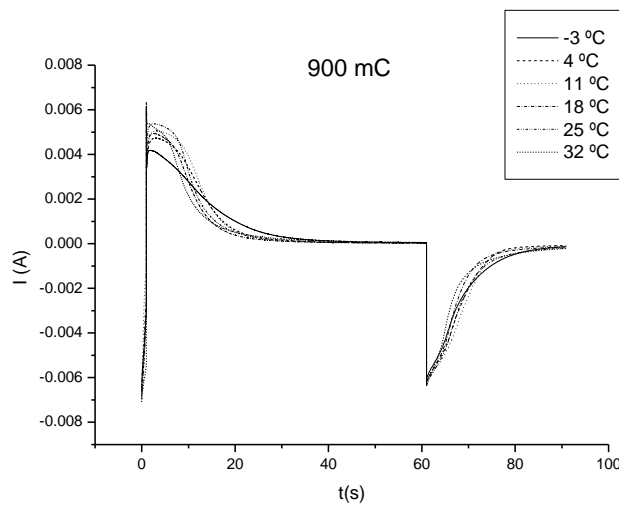


Figura 66: Influencia de la temperatura en la oxidación del polipirrol para películas generadas con una carga de polimerización de 900 mC. El procedimiento fue análogo al descrito en la figura 61. Una nueva película electrogenerada es utilizada para cada experimento.



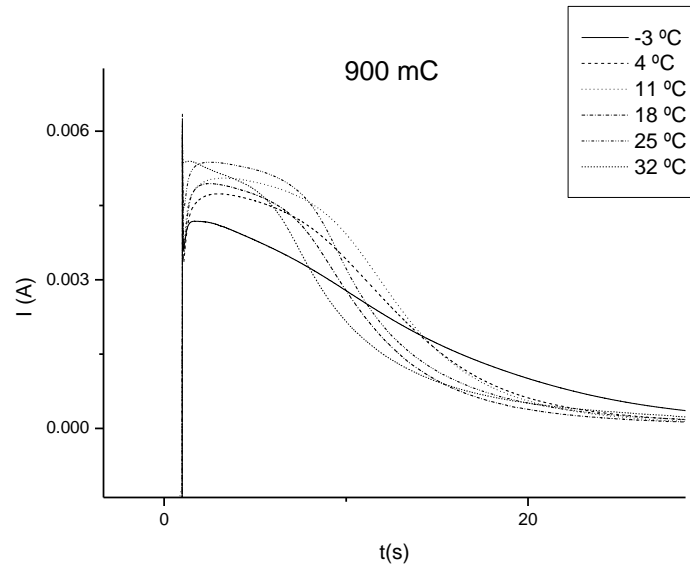


Figura 67: Detalle de cronamperometría obtenida en el estudio de la influencia de la temperatura en la oxidación del polipirrol para películas generadas con una carga de polimerización de 900 mC. El procedimiento fue análogo al descrito en la figura 62.

Una nueva película electrogenerada es utilizada para cada experimento.

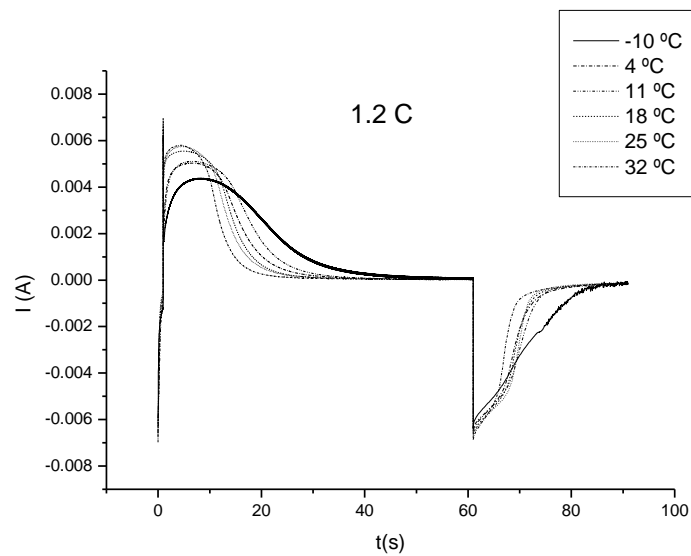


Figura 68: Influencia de la temperatura en la oxidación del polipirrol para películas generadas con una carga de polimerización de 1200 mC. El procedimiento fue análogo al descrito en la figura 61. Una nueva película electrogenerada es utilizada para cada experimento.

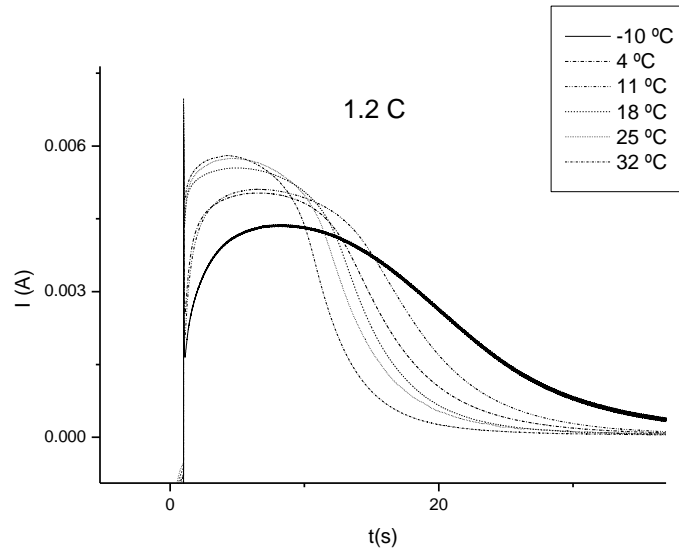


Figura 69: Detalle de cronoamperometría obtenida en el estudio de la influencia de la temperatura en la oxidación del polipirrol para películas generadas con una carga de polimerización de 1200 mC. El procedimiento fue análogo al descrito en la figura Una nueva película electrogenerada es utilizada para cada experimento.

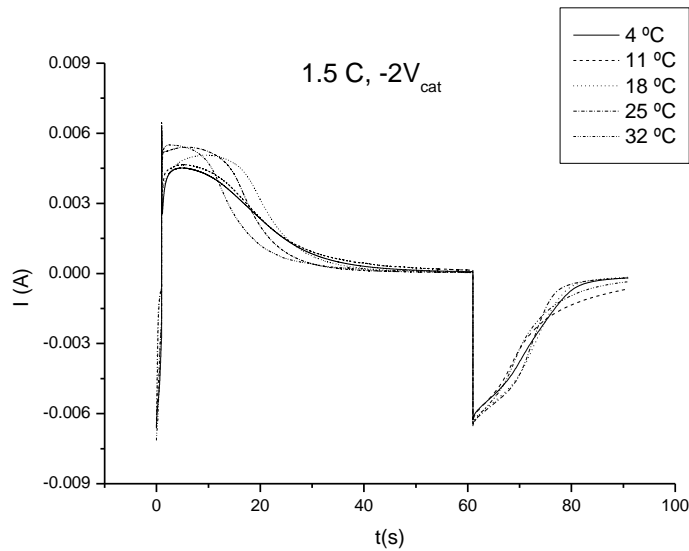
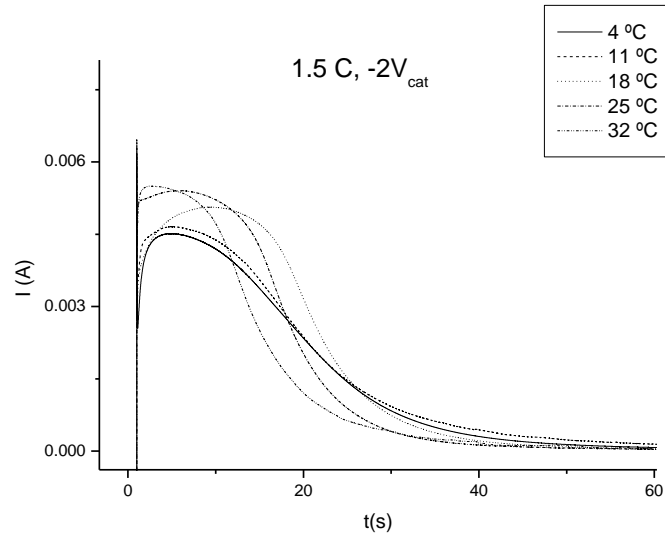


Figura 70: Influencia de la temperatura en la oxidación del polipirrol para películas generadas con una carga de polimerización de 1500 mC. El procedimiento fue análogo al descrito en la figura 61. Una nueva película electrogenerada es utilizada para cada experimento.



*Figura 71: Detalle de cronoamperometría obtenida en el estudio de la influencia de la temperatura en la oxidación del polipirrol para películas generadas con una carga de polimerización de 1500 mC. El procedimiento fue análogo al descrito en la figura 61.*

*Una nueva película electrogenerada es utilizada para cada experimento.*