



**industriales**  
etsii

**Escuela Técnica  
Superior  
de Ingeniería  
Industrial**

# **UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA**

**Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial**

## **Electroquímica y Materiales Inteligentes (Máquinas Moleculares Multielectrónicas)**

**TRABAJO FIN DE MÁSTER**

**MÁSTER INTERUNIVERSITARIO EN ELECTROQUÍMICA. CIENCIA  
Y TECNOLOGÍA**

**Autor: Emil Jesús Tavárez Díaz**

**Director: Toribio Fernández Otero**



**Universidad  
Politécnica  
de Cartagena**

Cartagena, 2018

## **Abstract**

Those polypyrrole films were employed in this work are constituted by electrochemical molecular machines. The oxidation/reduction of the material mimics the intracellular matrix of muscle cells. The material has been synthesized on Pt by flow of a constant current through a monomeric solution. The reproducibility of the electrogeneration of the process was checked by voltammetric and gravimetric control. The influence of the electrolyte concentration on the reversible oxidation/reduction of the synthesized polypyrrole films was studied by potential sweeps, square potential waves or square current waves in various NaCl aqueous solutions. The evolution of the consumed energy by the reaction or that of any of its components (charge and potential) vary as a function of (is a sensor of) the electrolyte concentration: the energy consumed by the reaction adapts to or senses, the chemical energy of the reaction media. A theoretical description of the attained results is presented getting the sensing equation. Identical conclusions were attained employing NaSCN aqueous solutions.

## Resumen

Las películas de polipirrol empleadas en este trabajo están constituidas por máquinas moleculares electroquímicas. Durante su oxidación/reducción la composición del material simula la matriz intracelular de las células musculares. El material fue sintetizado a corriente constante garantizando la reproducibilidad de la síntesis mediante control voltamperométrico y gravimétrico de las películas generadas. La influencia de la concentración del electrolito en las reacciones reversibles de oxidación/reducción de las películas sintetizadas fue estudiada mediante barridos de potencial, ondas cuadradas de potencial u ondas cuadradas de corriente a diferentes concentraciones de NaCl. La evolución de la energía consumida por la reacción o la de sus componentes (carga y potencial) varía en función de (siente) la concentración del electrolito: la energía de reacción se adapta a, o siente, la energía química del medio de reacción. Se presenta una descripción teórica de los resultados y las correspondientes ecuaciones sensoras. Las mismas conclusiones fueron alcanzadas empleando disoluciones acuosas de NaSCN.

## **Agradecimientos**

En primer lugar, agradezco a Dios y a mi familia, mi madre María Elena D., padre Warren H., mi hermano Carlos D., que me han apoyado incondicionalmente desde mi país apostando todo por mí. Han sido mi inspiración en todo momento y me han enseñado a nunca darme por vencido. Gracias por su atención y amor infinito.

Asimismo, agradezco a mi director Toribio Fernández Otero por el tiempo que ha invertido en el desarrollo de este trabajo final de máster, en el cual, por su dedicación, compromiso y paciencia, es mi base fundamental como electroquímico. Gracias a sus consejos y sabiduría sé cómo afrontar de la mejor manera los obstáculos que en el día a día me voy a enfrentar. El toque de un profesor transforma vidas, y esas vidas transforman naciones.

Agradezco a mis compañeros del laboratorio: Víctor, Samuel y Laura, que han hecho de esta experiencia algo inolvidable. Especialmente a Samuel, quien estuvo ahí siempre en los buenos y malos momentos. He aprendido mucho de él y más que un compañero, se ha convertido en una gran amistad que durará toda la vida.

A todos mis amigos de The Roof que me han apoyado desde República Dominicana, de igual manera a mis mejores amigas Talía, Karla, Lynn, Camila y Dani; a la Sra. Selenia y sus hijos, los cuales se han convertido en parte de mi familia aquí en España.

Por último, pero no menos importante, dedico este trabajo final a mi abuela Aura Estela quien durante mi estancia en España ha partido de este mundo. Mientras el río corra, los montes hagan sombra y en el cielo haya estrellas, tus recuerdos permanecerán en mi memoria.

# Índice

<b>I. Introducción y antecedentes</b>	<b>1</b>
I.1 Bioinspiración	1
I.2 Polímeros conductores	2
I.3 Polímeros conductores como material modelo de la matriz intracelular	5
<b>II. Objetivos</b>	<b>7</b>
<b>III. Metodología experimental</b>	<b>8</b>
III.1 Materiales	8
III.2 Reactivos	8
III.3 Herramientas informáticas	9
III.4 Procedimientos	9
IV.4.1 Preparación del electrodo de trabajo	9
IV.4.2 Limpieza del material de laboratorio	9
IV.4.3 Purificación del monómero	10
III.5 Sistema electroquímico: Celda de tres electrodos	10
III.6 Técnicas electroquímicas	11
IV.6.1 Voltamperometría cíclica	12
IV.6.1.2 Respuesta culovoltamétrica y cronoculométrica	12
III.6.3 Cronopotenciometría	14
III.6.4 Cronoamperometría	15
<b>IV. Resultados</b>	<b>17</b>
IV.1 Ventana potencial del electrolito	17
IV.2 Síntesis películas polipirrol	18
IV.2.1 Ventana potencial del polipirrol	19
IV.3 Influencia de la concentración del electrolito en las respuestas voltamperométricas	21
IV.3.1 Influencia de la concentración del electrolito en las respuestas cronoamperométricas	23

IV.3.2	Influencia de la concentración del electrolito en las respuestas cronopotenciométricas	24
IV.3.3	Control voltamperométrico de las películas	25
IV.4	Influencia de la concentración del electrolito NaSCN	26
IV.4.1	Influencia de la concentración del electrolito en las respuestas cronoamperométricas	27
IV.4.2	Influencia de la concentración del electrolito en las respuestas cronopotenciométricas	28
IV.4.3	Control voltamperométrico de las películas	29
<b>V.</b>	<b>Discusión de resultados</b>	<b>31</b>
V.1	Máquinas moleculares	31
V.2	Capacidad sensora de la concentración del electrolito	33
V.3	Descripción teórica	34
V.4	Potencial como magnitud sensora de las condiciones químicas de reacción	37
V.5.	Análisis de datos experimentales Voltamperométricos	37
V.5.1	Análisis de los resultados cronoamperométricos.	38
V.5.2	Análisis de los resultados cronopotenciométricos	39
<b>VI.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>41</b>
<b>VII.</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>42</b>

# I. Introducción y antecedentes

## I.1 Bioinspiración

Para resolver problemas humanos podemos aprender de las estructuras macroscópicas, microscópicas y moleculares de la naturaleza e, inspirándonos en ellas, utilizar diferentes materiales y escalas para tratar de reproducir la estructura, eficiencia energética o mecánica de las funciones biológicas.

Los músculos naturales son máquinas biológicas porque ante a un estímulo de entrada (impulso nervioso generado por el cerebro), se genera una respuesta mecánica de salida, la contracción muscular y se devuelve una señal sensora al cerebro (otro impulso nervioso) que contiene información cuantitativa indispensable para la coordinación motora del órgano [1]. Los músculos naturales son hápticos: órganos bifuncionales actuadores-sensores controlados por el cerebro. Sin embargo, el origen de la señal sensora enviada desde el músculo continúa siendo desconocido para los científicos. Algunos investigadores sospechan que dicho origen se podría encontrar en la reacción de hidrólisis del ATP, que provee al músculo con la energía para los movimientos conformacionales de las moléculas de actina, que se unen a la miosina, tirando de ella en el sarcómero, **Figura 1.2 (a)**, y también originaría (la energía de la reacción) las señales sensoras enviadas al cerebro con la información de las condiciones de trabajo [39, 40,41]. La actuación cooperativa de estas máquinas moleculares químicas (actina-miosina-ATP) en la matriz intracelular de las células musculares, genera la contracción muscular macroscópica y el consiguiente movimiento del músculo. La hipótesis de que es la reacción química el origen también de la señal sensora aún no se ha podido estudiar de manera sistemática por impedimentos experimentales en el manejo en el laboratorio de los motores de miosina-actina [42,43].

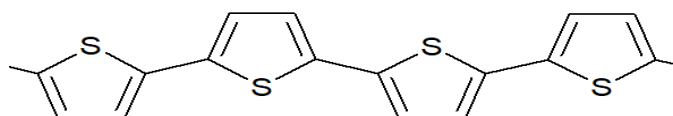
En estas condiciones la utilización de materiales modelos de la matriz intracelular sería una alternativa para aproximarnos al estudio de los procesos biológicos y describir las dos funciones de las células musculares. A lo largo de este

Trabajo de Fin de Máster emplearemos el polímero conductor polipirrol como material modelo.

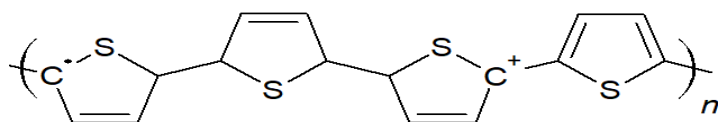
## I.2 Polímeros conductores

Los polímeros conductores son macromoléculas orgánicas que poseen propiedades magnéticas, ópticas, electrónicas y eléctricas de un metal, pero manteniendo las propiedades mecánicas de un polímero, son así considerados como unos de los metales sintéticos. La conductividad (eléctrica) de estos materiales aumenta con su grado de oxidación o dopado debido a la generación de estructuras conjugadas (polarones) en las que se mueven los electrones. La **Figura 1.1. (a)** presenta un trozo de cadena de politiofeno en estado reducido. La conductividad de la cadena polimérica es una propiedad intrínseca del material que puede ser controlada de forma reversible variando sus estados de oxidación y reducción. El descubrimiento de los polímeros conductores electrónicos intrínsecos mereció la concesión del premio Nobel de química en el año 2000 a los científicos Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger y Hideki Shirakawa.

a)



b)



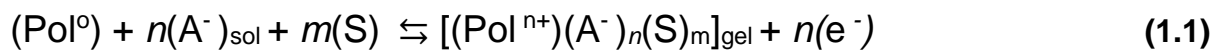
**Figura 1.1. (a)** Estructura química neutra de una cadena polimérica de politiofeno. **(b)** Estructura conjugada (radical-cación o polarón) del politiofeno (oxidada o dopada) generada por la extracción de un electrón de la cadena polimérica neutra.

Dopar una cadena polimérica involucra una oxidación o reducción de los centros activos de las unidades monoméricas con el fin de extraer o inyectar electrones a la cadena. La oxidación desde el estado neutro de la cadena (**Figura 1.1 a**), o dopado p, produce una carga positiva en la cadena polimérica (en realidad un radical-cación) denominada polarón mediante la extracción de un electrón (Figura



1.1 (b)). Por otra parte, la reducción (o dopado n) desde el estado neutro genera una carga negativa (en realidad un radical-anión) en la cadena polimérica, también denominada polarón, mediante la inyección de electrones. Estas reacciones de oxidación/reducción pueden ser inducidas mediante agentes químicos (agentes oxidantes o agentes reductores) o por métodos electroquímicos en los cuales la oxidación o reducción son provocados por una fuente de voltaje o de corriente externa. A continuación, definiremos las reacciones electroquímicas básicas que pueden seguir las distintas familias de polímeros conductores.

**Reacción de oxidación, o dopado p, con intercambio de aniones:**



Donde los diferentes términos, subíndices y superíndices significan:

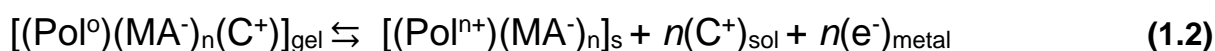
- **Pol<sup>0</sup>**: centros activos de las cadenas poliméricas que forman una película a las cuales se le extraen los electrones.
- **A<sup>-</sup>**: Aniones presentes en el electrolito intercambiados con la película polimérica con el objetivo de mantener la electroneutralidad de la película.
- **S**: Moléculas de disolvente intercambiadas entre la película y el electrolito para mantener la presión osmótica.
- **n**: Número de electrones intercambiados por cadena polimérica durante la reacción, también número de aniones (partículas) intercambiados con la película para compensar (principio de electroneutralidad) las cargas positivas generadas a lo largo de las cadenas durante la oxidación.
- **m**: Son el número de moléculas de disolvente intercambiadas por cadena polimérica para mantener la presión osmótica.
- **s**: Sólido.
- **sol**: Disolución.
- **gel**: Película polimérica en estado de gel denso.

Cuando el polímero es sometido a potenciales anódicos, los centros activos de la cadena polimérica experimentan una oxidación generando cargas positivas a lo largo de la cadena. La oxidación da lugar a un aumento del volumen de la película

de polímero necesario para que puedan entrar los aniones para balancear la carga y las moléculas de disolvente para balancear la presión osmótica. Cuando el polímero es sometido a potenciales catódicos ocurre la reacción inversa expulsando los aniones y moléculas de disolvente contrayéndose la película nuevamente a su estado inicial.

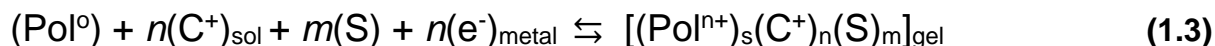
### **Reacción de oxidación, o dopado p, con intercambio de cationes:**

Cuando la síntesis del polímero se hizo en presencia de macroaniones (MA<sup>-</sup>), al estudiar la oxidación/reducción de la película estos se quedan atrapados obligando a un intercambio de cationes (C<sup>+</sup>) con el medio para poder mantener la electroneutralidad.



Dando como resultado a una expansión de la película durante la reducción de las cadenas poliméricas y una contracción durante su oxidación.

### **Reacción de reducción n-doping con intercambio de cationes:**



Las películas poliméricas se contraen durante la oxidación y expanden durante la reducción.

### **Familias de polímeros conductores electrónicos intrínsecos.**

Los polímeros conductores pueden ser clasificados en diferentes familias tomando como referencia su unidad monomérica.

- **Polímeros conductores básicos:** Son aquellos obtenidos por la polimerización de las unidades monoméricas en presencia de una sal y diferentes compuestos poliméricos pueden ser sintetizados en presencia de distintos aniones. Ejemplo: polypyrrole y polianilina.

- **Polímeros conductores sustituidos:** Es la sustitución de uno más hidrógenos presentes en la unidad monomérica por un grupo orgánico.
- **Polímeros auto-dopados:** El sustituyente es una sal orgánica con el anión orgánico unido covalentemente al monómero.
- **Copolímeros:** Es la combinación de diferentes unidades monoméricas.
- **Aleaciones Macroiones-Polímeros conductores:** Son polímeros conductores generados en presencia de contraiones orgánicos macroscópicos. Ejemplo: polielectrolitos.
- **Polímeros conductores híbridos:** Son polímeros conductores generados en presencia de contraiones inorgánicos macroscópicos. Ejemplo: polioxometalatos.
- **Composites:** Son materiales compuestos de un polímero conductor con otro material. Ejemplo: nanotubos de carbono, metales, fullerenos.

## I.2 Polímeros conductores como material modelo de la matriz intracelular

Un ejemplo de un motor molecular es una cadena de polímero conductor. La cadena reducida exhibe una estructura globular (**Figura 1.2 c**). Oxidando la cadena, presenta una estructura extendida (**Figura 1.2 c**). El cambio REVERSIBLE de estructura (globular y extendida) con la oxidación/reducción constituye un motor molecular que cuya actuación es reversible bajo control electroquímico (**Figura 1.2 c**). La síntesis y el estudio de distintos tipos de máquinas moleculares químicas mereció la concesión del premio Nobel de Química de 2016 a los profesores Jean-Pierre Sauvage, J. Fraser Stoddart, y Ben L. Feringa.

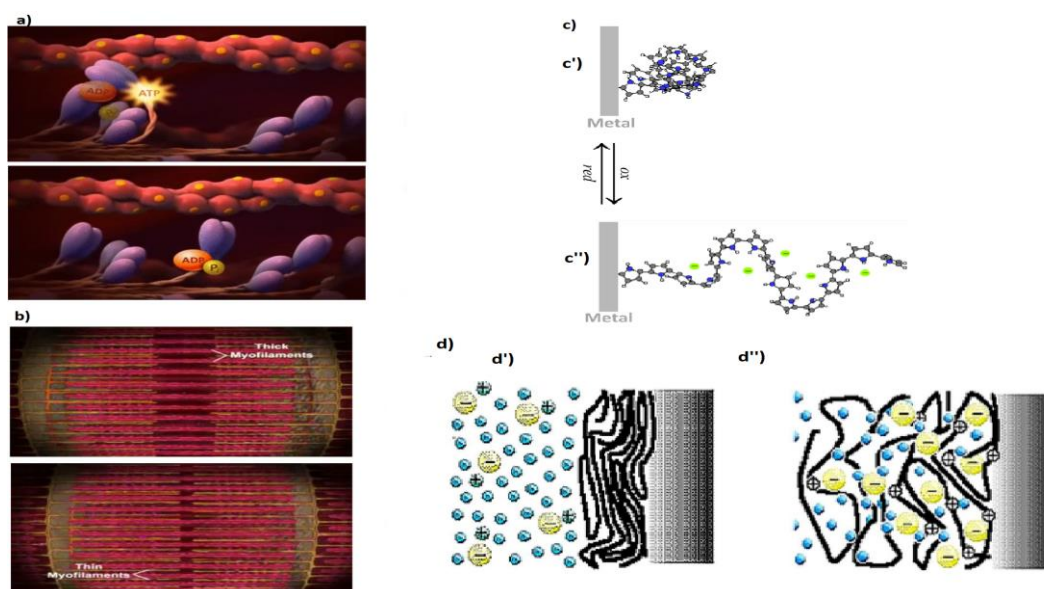
Una película de polímero conductor está constituida por diversas cadenas poliméricas y su actuación cooperativa genera o destruye volumen libre necesario para alojar o expulsar contraiones y moléculas de disolvente (**Figura 1.2 d**).

La película de polímero conductor será: máquinas moleculares (cada una de las cadenas poliméricas que la forman), iones y agua. Esta composición recuerda a la que tienen las células de los músculos naturales. Los polímeros conductores pueden ser considerados, por lo tanto, como materiales modelo de la matriz

intracelular de las células musculares, y sus reacciones electroquímicas replican la función muscular provocando la contracción/expansión reversible del material.

Existen distintas reacciones de las películas poliméricas, las que intercambian cationes (**ecuaciones 1.2 y 1.3**) se contraen durante la oxidación y se expanden durante la reducción, mientras que las que intercambian aniones (**ecuación 1.1**) los movimientos conformacionales y de volumen son contrarios.

Una de las propiedades más estudiadas de las reacciones reversibles redox de los polímeros conductores es el cambio de volumen. **La variación de volumen replica el proceso que ocurre en la matriz intracelular de las células musculares los músculos naturales durante la relajación/contracción.**



**Figura 1.2 (a)** muestra la actuación cooperativa de los motores moleculares biológicos miosina-actina. **(b)** muestra la contracción muscular. **(c)** estados conformacionales de una cadena de polipirrol durante una reacción de oxidación o reducción, **(c')** La cadena reducida muestra una estructura globular, **(c'')** La cadena oxidada presenta una estructura extendida. **(d)** Actuación cooperativa de los motores moleculares electroquímicos, **(d')** Película de polímero en estado reducido recubriendo un electrodo metálico sumergido en un electrolito [cationes (+, verde), aniones (-, amarillo), moléculas de agua (azul)]. **(d'')** Película de polímero oxidada: las cargas positivas en los centros activos (polarones) se equilibran con aniones y moléculas de disolvente para mantener el equilibrio osmótico.

## II. Objetivos

Si los cambios de volumen originados por las reacciones reversibles de oxidación/reducción del polipirrol permiten el desarrollo de músculos artificiales el objetivo de este trabajo es estudiar si dichas reacciones son capaces de sentir por sí mismas las condiciones químicas en las que se produce. Esto quiere decir si al cambiar la concentración del electrolito alguna de las magnitudes de la reacción cambia proporcionalmente a dicha concentración. Si así fuese las reacciones de oxidación/reducción del polímero conductor desarrollaría, simultáneamente, dos funciones la actuadora (muscular) y la sensora, imitando a los músculos naturales. El origen de la señal sensora podría indicarnos cuál podría ser el origen desconocido de los impulsos nerviosos enviados al cerebro desde el músculo para informarle de las condiciones de trabajo muscular.

### Objetivos generales

- Estudiar la capacidad de las reacciones de oxidación/reducción del polipirrol para sentir (capacidad sensora) la concentración del electrolito.
- Describir teóricamente la capacidad sensora de las reacciones de polipirrol obteniendo las ecuaciones sensoras.

### Objetivos específicos

- Sintetizar a corriente constante películas delgadas de polipirrol (pPy).
- Estudiar la influencia de la concentración del electrolito NaCl en el comportamiento electroquímico (oxidación/reducción) de las películas de pPy.
- Estudiar la influencia de la concentración de electrolito NaSCN en el comportamiento electroquímico (oxidación/reducción) de las películas de pPy.
- Analizar y describir teóricamente los datos obtenidos.
- Extrapolar los resultados a los músculos naturales y su capacidad sensora.

## III. Metodología experimental

### III.1 Materiales

- Electrodo de referencia Crimson Ag/AgCl 3m KCl.
- Potenciostato-galvanostato AUTOLAB/PGSTAT100 de Metrohm, conectado a una PC y monitorizado por el software NOVA 1.11.
- Electrodo de trabajo: lámina de platino con un área superficial de 1 cm<sup>2</sup>.
- Contraelectrodo: lámina de acero inoxidable S316 con un área superficial de 10 cm<sup>2</sup>.
- Balanza Sartorius ED224S con precisión  $\pm 0.1$  mg.
- Celda electroquímica de cristal con cabezal de 5 entradas que permite trabajar en atmósfera controlada.
- Mechero de Bunsen CAMPINGAZ butano.
- Equipo de destilación.
- Bomba de vacío SCHOTT MZ 2C (Presión 7 mbar).
- Vasos precipitados.
- Matraz aforado.

### III.2 Reactivos

- Sulfato de sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) SIGMA-ALDRICH 99%,
- Nitrato de potasio (KNO<sub>3</sub>) MERCK grado analítico,
- Tiocianato de sodio (NaSCN) SIGMA-ALDRICH 98%,
- Cloruro de sodio (NaCl) Panreac grado analítico,
- Pirrol (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N) ALDRICH grado reactivo 98%,
- Agua tipo I (ultrapura), suministrada por sistema Milli-Q Advantage A10 de 18 MΩ.cm.
- Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) FLUKA 95~97%,
- Permanganato de potasio (KMnO<sub>4</sub>) Panreac grado analítico,
- Peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) SIGMA-ALDRICH 35%.

### **III.3 Herramientas informáticas**

- OriginPro8Lab.
- Nova 1.11.
- Microsoft Excel office.
- Chems sketch.

### **III.4 Procedimientos**

#### **III.4.1 Preparación del electrodo de trabajo**

El electrodo de trabajo consta de una lámina de platino con un área de 1 cm<sup>2</sup> soldada a un hilo de platino como soporte. La lámina fue sometida a un proceso de limpieza de soluciones ácido/básicas y agua ultrapura para eliminar restos de sales inorgánicas que estuviesen depositadas sobre el electrodo previamente. Posteriormente se sometió a la llama reductora (mechero de Bunsen) para eliminar los contaminantes orgánicos y, por último, se lavó con agua tipo I y acetona ultrapura.

#### **III.4.2 Limpieza del material de laboratorio**

Celdas electroquímicas, vasos de precipitado y matraces aforados fueron lavados con agua corriente y jabón. Posteriormente, se sumergió todo el material en KMnO<sub>4</sub>, con el fin de eliminar la materia orgánica restante. Posteriormente, el material se lavó con agua ultrapura y se sumergió en una disolución diluida de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico en agua para eliminar los restos de dióxido de manganeso. Por último, se lavó nuevamente con agua tipo I y se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 horas.

### III.4.3 Purificación del monómero

Con el objetivo de aumentar su grado de pureza y eliminar los oligómeros que le dan un aspecto oscuro, el Pirrol ( $C_4H_5N$ ) ALDRICH grado reactivo 98%, fue destilado a una presión de 7 mbar utilizando una bomba de vacío, alcanzando una temperatura de ebullición constante de 52 °C obteniéndose el pirrol puro y transparente, luego almacenado en el congelador a una temperatura de -10 °C hasta su empleo. En la **Figura 4.1** se muestra el equipo de destilación utilizado durante el trabajo.



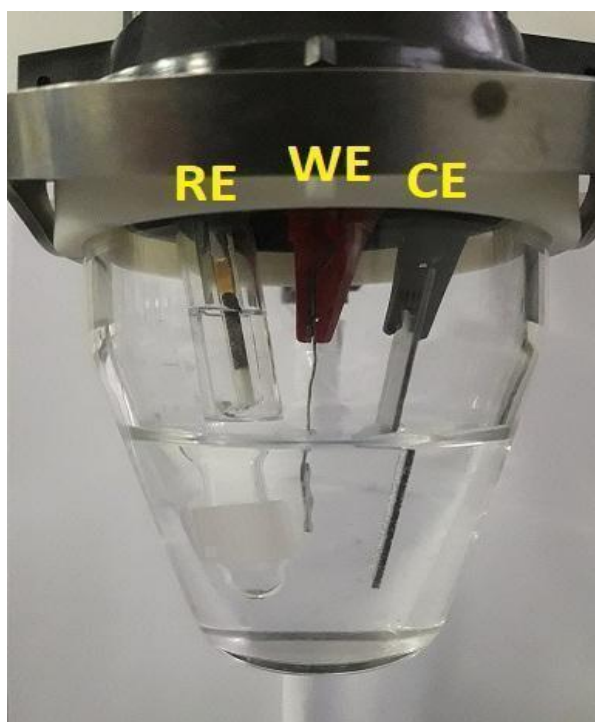
**Figura 4.1.** Equipo de destilación y bomba de vacío utilizados para la purificación del pirrol.

### III.5 Sistema electroquímico: Celda de tres electrodos

El sistema electroquímico (**Figura 4.2**) utilizado durante las series experimentales de este trabajo fin de máster ha sido la configuración de una celda electroquímica de tres electrodos de 5 entradas que permite sellado hermético. Se utilizó Pt como electrodo de trabajo (WE, working electrode), un contraelectrodo de lámina de acero inoxidable S316 con un área superficial de 10 cm<sup>2</sup> (CE,



counterelectrode) y un electrodo de Ag/AgCl (3M KCl) como electrodo de referencia (RE, reference electrode).



**Figura 4.2.** Celda electroquímica de cristal de un solo compartimiento provista de un cabezal de 5 entradas. Se utilizó Pt como electrodo de trabajo (WE, working electrode), un contraelectrodo de lámina de acero inoxidable S316 con un área superficial de 10 cm<sup>2</sup> (CE, counterelectrode) y un electrodo de Ag/AgCl (3M KCl) como electrodo de referencia (RE, reference electrode).

### III.6 Técnicas electroquímicas

La computadora posee el software electroquímico Nova 1.11 que permite controlar el potencióstato-galvanostato AUTOLAB/PGSTAT100 para aplicar la técnica electroquímica seleccionada al electrodo de trabajo y monitoreando durante toda la serie experimental las respuestas en la variación del potencial o de la corriente que fluye a través del WE. Durante este trabajo se utiliza el criterio europeo, es decir, el flujo de intensidades de corriente negativas por el electrodo de trabajo corresponden a la reducción del polímero estudiado y el flujo de intensidades de corrientes positivas responden a la oxidación de la sustancia electroactiva.

### III.6.1 Voltamperometría cíclica

Es una técnica electroquímica que consiste en aplicar un barrido lineal y cíclico de potencial a una velocidad de barrido  $v = \frac{E}{t} \left[ \frac{mV}{s} \right]$  constante en una ventana potencial definida por los límites de potencial catódico y anódico (**Figura 4.3a**) Durante la variación del potencial se registran la evolución de la corriente (que pasa por el WE y CE) con el potencial aplicado. La respuesta electródica de estas intensidades en función del potencial aplicado se denomina voltamperograma [4] (**Figura 4.3b**). Es útil para determinar la ventana potencial de trabajo (rango potencial en los que ocurren los distintos procesos electródicos).

El voltamperograma de un sistema redox, muestra los procesos de oxidación o reducción generados por la extracción o inyección, respectivamente, de electrones a la especie electroactiva. Por tanto, un voltamperograma muestra una serie de máximos de corrientes anódicas que corresponden a procesos de oxidación y una serie de máximos de corrientes catódicas que corresponden a procesos de reducción [5]. Tomando en consideración que las intensidades positivas son la oxidación, se pueden determinar el potencial de los picos anódicos ( $E_{pa}$ ). El ( $E_{pa}$ ) es el potencial al que la corriente alcanza un máximo durante la oxidación. Mientras que en el barrido inverso en las intensidades negativas representan la reducción y se obtiene el potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ). El ( $E_{pc}$ ) es el potencial al que la corriente alcanza un máximo durante la reducción. Por tanto, estos picos correspondientes a máximos (oxidación) y máximos (reducción) nos proporciona la información necesaria sobre los parámetros de reversibilidad del sistema, así como la cantidad de especies que se oxidan o reducen (**Figura 4.3b**).

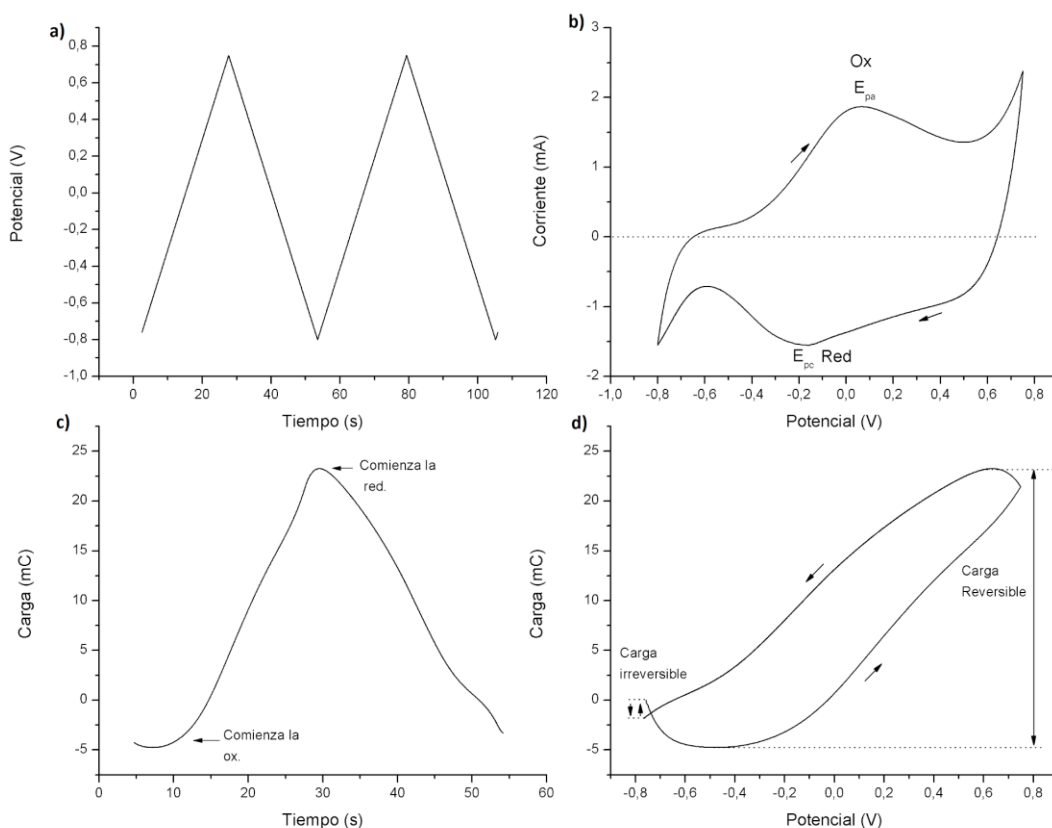
#### III.6.1.2 Respuesta culovoltamétrica y cronoculométrica

La evolución de la carga eléctrica consumida durante la oxidación o la reducción de la especie redox y que fluye por el circuito se obtiene por integración de la respuesta voltamperométrica. El cálculo de la carga eléctrica consumida por la reacción se obtiene aplicando la **ecuación 4.1**, tomando en consideración la

relación entre el tiempo y la velocidad de barrido e integrando las respuestas voltamperométricas. Representando dicha carga en función del potencial o tiempo aplicado se obtienen las respuestas o culovoltamétricas (Q vs E) o cronoculométricas (Q vs t), como se muestran en la **Figura 4.3b 4.3c**, respectivamente.

$$Q(t) = \int_{t_0}^t I(t) dt \quad (4.1)$$

El software empleado en este trabajo ofrece directamente las respuestas voltamperométricas y culovoltamétricas. Las respuestas culovoltamétricas proporcionan información separada sobre las cargas consumidas tanto por los procesos electroquímicos reversibles como por los irreversibles durante un barrido potencial. Tomando en consideración que el sistema parte de circuito abierto donde la carga (Q) es igual a cero y el criterio europeo de signos, designamos los incrementos positivos como la carga consumida durante la reacción de oxidación y los incrementos negativos como la carga consumida durante la reacción de reducción. Para cualquier sistema que presente superpuestos procesos reversibles e irreversibles, la respuesta culovoltamétrica permite separar los dos componentes en dos partes diferenciadas. La parte del bucle cerrado muestra un máximo y un mínimo; la diferencia entre la carga del máximo y la del mínimo dentro del bucle cerrado es la carga total consumida por el proceso redox reversible ( $q_r$ ) en el electrodo. La fracción abierta del culovoltagrama, fuera del bucle cerrado, representa la carga consumida por los procesos irreversibles. Esta carga irreversible ( $q_i$ ) puede obtenerse, de igual manera, a partir del cronoculograma, obtenido transformando el V del culovoltagrama en tiempo (s), como diferencia entre el punto donde comienza el cronoculograma y el punto donde termina, **Figura 4.3d**.

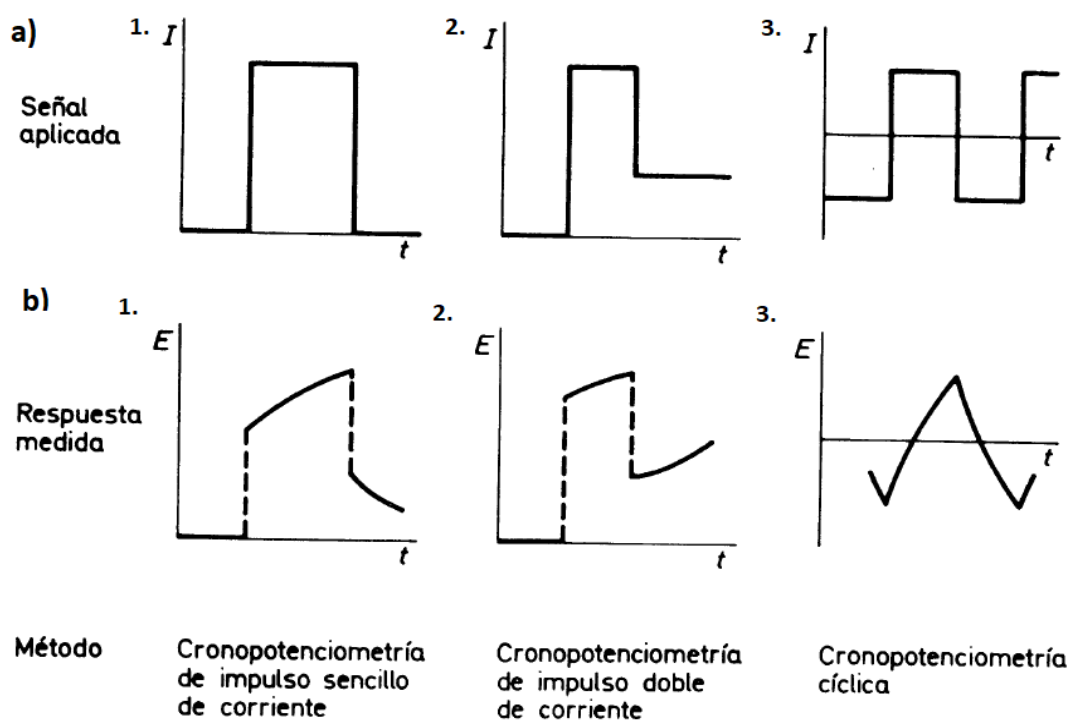


**Figura 4.3.** (a) Ejemplo de barridos cíclicos consecutivos de potencial aplicados al electrodo. (b) Ejemplo de respuesta voltamperométrica ( $i/E$ ) estacionaria asociada al segundo ciclo potencial (las flechas muestran la dirección del barrido potencial), mostrando los picos de oxidación y reducción, así como el potencial de pico anódico y catódico. **Figura a.** (c) Ejemplo de respuesta cronoculométrica ( $Q/t$ ) al barrido de potencial, señalando donde comienza la oxidación o reducción de la especie electroactiva. (d) Ejemplo de respuesta culovoltamétrica ( $Q/E$ ) al barrido de potencial correspondiente a la **Figura a.**

### III.6.3 Cronopotenciometría

Se aplica al electrodo de trabajo (y al contraelectrodo) el flujo de una corriente constante mientras se registra la evolución de su potencial (medido respecto al electrodo de referencia) durante el tiempo de flujo de la corriente: respuesta cronopotenciométrica ( $E/t$ ). Para estudiar los procesos electrónicos reversible de oxidación/reducción de una sustancia depositada en el electrodo se

aplican ondas cuadradas consecutivas de corriente [6,7]. En la **Figura 4.4.** ilustra, el procedimiento aplicando distintos impulsos de corriente y su correspondiente respuesta cronopotenciométrica.

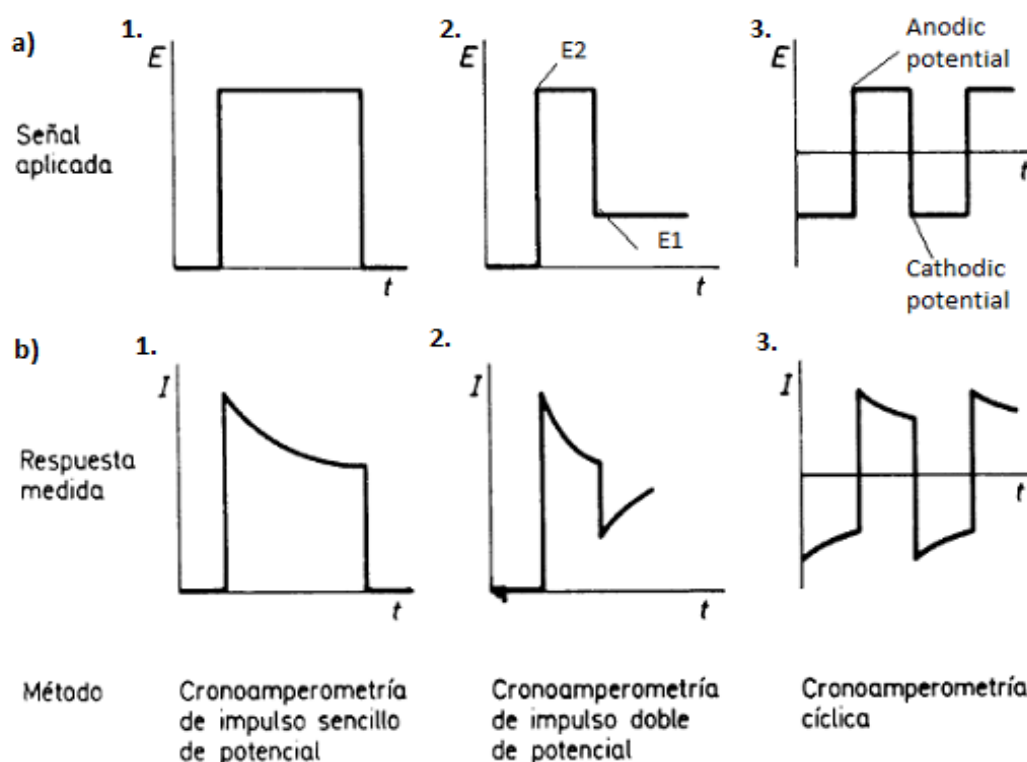


**Figura 4.4.** Ondas cuadradas de corriente aplicadas al WE. **(a1)** impulso sencillo de corriente; **(a2)** impulso doble de corriente y **(a.3)** saltos consecutivos de corriente. **(b)** Diferentes respuestas **cronopotenciométricas** del WE de los flujos de corriente aplicados en la **Figura a.** **(b1)** Respuesta cronopotenciométrica de impulso sencillo de corriente, **(b2)** respuesta cronopotenciométrica de impulso doble de corriente. **(b3)** respuesta cronopotenciométrica de saltos de corriente.

### III.6.4 Cronoamperometría

Se aplica al electrodo de trabajo un potencial constante, medido con respecto al electrodo de referencia, registrándose la evolución de la corriente que fluye a través del electrodo de trabajo y el contraelectrodo con el tiempo: respuesta cronoamperométrica ( $t/I$ ). Esta técnica puede utilizarse realizando un pulso sencillo potencial constante o varias ondas cuadradas consecutivas de potencial constante,

como se ilustra en la **Figura 4.5**. Se programan los potenciales catódico/anódico a aplicar con un determinado tiempo de aplicación de cada uno de estos potenciales [6,7].



**Figura 4.5** (a) Ondas cuadradas de potencial aplicadas al WE. **(a1)** impulso sencillo de potencial, **(a2)** impulso doble de potencial y **(a3)** saltos consecutivos de potencial.; (b) Diferentes respuestas cronoamperométrica del WE de los potenciales aplicados en la **Figura a**. **(b1)** Respuesta cronoamperométrica de impulso sencillo de corriente, **(b2)** respuesta cronoamperométrica de impulso doble de corriente. **(b3)** respuesta cronoamperométrica de saltos de corriente.

## IV. Resultados experimentales.

### IV.1 Ventana de potencial del electrolito.

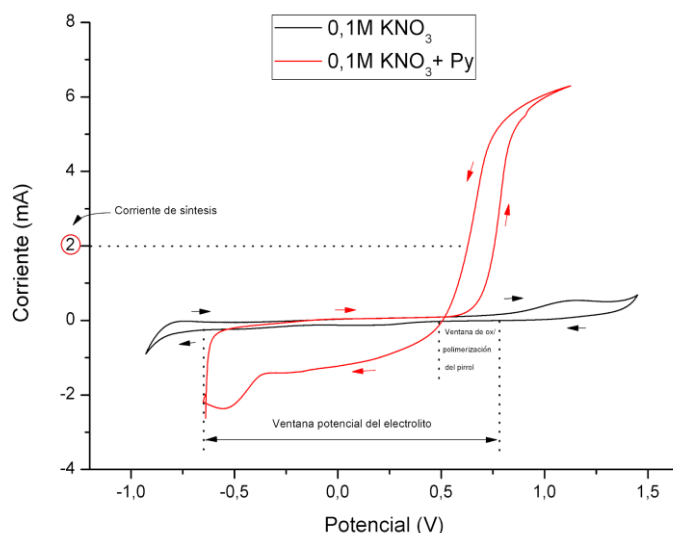
Con el objetivo de sintetizar electroquímicamente el pPy es necesario determinar previamente la ventana de potencial del electrolito de fondo (en ausencia de monómero); siendo éste en nuestro caso una disolución acuosa del 0,1 M  $\text{KNO}_3$ . Esta ventana quedaría definida por el límite de potencial superior que será el potencial anódico donde comienza la descarga de oxígeno y el límite inferior, el potencial catódico donde comienza la descarga de hidrógeno. El objetivo es tratar de evitar (siempre que sea posible) que ocurran estas reacciones en paralelo a las reacciones de síntesis de las películas poliméricas o a la oxidación/reducción del polímero que vamos a estudiar<sup>[8]</sup>.

Para obtener la ventana de potencial del electrolito se ha aplicado a la disolución electrolítica un ciclo de potencial a una velocidad de  $70 \text{ mV s}^{-1}$  en el rango de potenciales desde  $-0,92 \text{ V}$  a  $1,45 \text{ V}$ . En la **Figura 5.1 (línea negra)** se visualiza la respuesta voltamperométrica del electrolito en ausencia del monómero. La ventana de potencial del electrolito queda definida entre  $-0,65 \text{ V}$  y  $0,78 \text{ V}$ .

### IV.2 Ventana de oxidación/polimerización del pirrol.

La **Figura 5.1 (línea roja)** muestra la respuesta voltamperométrica del electrodo de trabajo en la disolución monomérica (disolución acuosa de  $0,1 \text{ M KNO}_3$  y  $0,1 \text{ M Py}$ ) al aplicarle un ciclo de potencial en el rango de potenciales desde  $-0,64 \text{ V}$  y  $1,12 \text{ V}$ . Esta respuesta muestra un ciclo cerrado característico del proceso de oxidación del monómero y nucleación del polímero, permitiendo así definir la zona o ventana de potenciales de oxidación-polimerización del pirrol entre  $0,49 \text{ V}$  y  $0,78 \text{ V}$ . Por encima de  $0,78 \text{ V}$  ya empiezan reacciones del electrolito sobre el Pt (**Figura 5.1 línea negra**). Para la síntesis galvanostática de películas de polipirrol (en adelante pPy) desde la disolución monomérica utilizaremos una corriente constante que permita mantener el potencial electródico dentro de esta ventana: de acuerdo con la **Figura 5.1**, línea roja, elegimos  $2 \text{ mA}$ .

El tiempo de aplicación de la corriente constante durante la síntesis determinará la cantidad de polímero generado y, por lo tanto, el espesor de las películas. Dicho espesor se puede estimar aceptando una velocidad de formación de  $400 \text{ mC cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ , tal y como ha sido descrito en la bibliografía [9, 10,11]. Con el objetivo de obtener películas delgadas de pPy ( $<1\mu\text{m}$  de espesor) se ha seleccionado, por lo tanto, un tiempo de síntesis de 100 segundos.



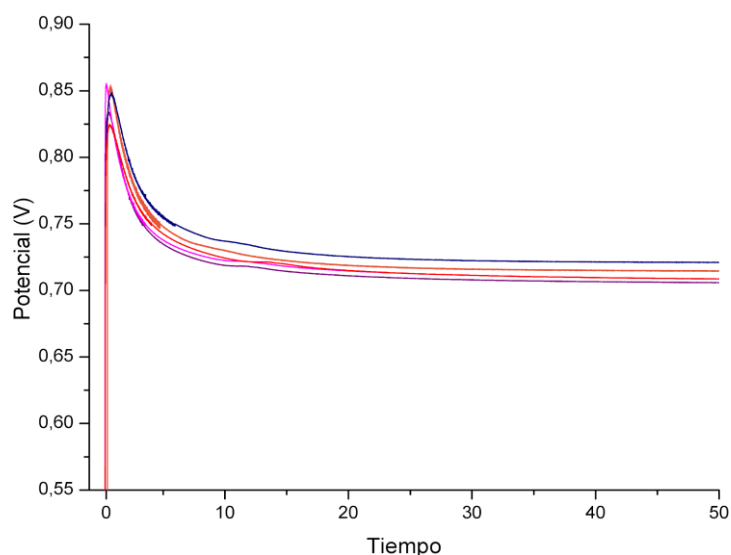
**Figura 5.1** Respuesta voltamperométrica obtenida al someter el electrodo de trabajo a un barrido cíclico potencial en una disolución acuosa  $\text{KNO}_3$  0,1 M entre los límites potenciales -0,92 y 1,45 V a velocidad de barrido de  $70 \text{ mV s}^{-1}$  (línea negra). La ventana de potencial indica el rango de potenciales en el que no hay reacciones electrónicas. La línea roja ilustra la respuesta voltamperométrica obtenida al someter el electrodo de trabajo a un barrido cíclico de potencial en la disolución acuosa de monómero ( $\text{KNO}_3$  0,1 M + Py 0,1 M) entre los límites potenciales -0,65 y 1,45 V a velocidad de barrido de  $70 \text{ mV s}^{-1}$ . La respuesta el bucle ciclo cerrado correspondiente a la nucleación y crecimiento del polímero sobre el electrodo: las flechas muestran la dirección del barrido potencial.

## IV.2. Síntesis películas polipirrol.

De acuerdo con el apartado anterior la obtención de las películas del polímero conductor pPy se realizó mediante la aplicación de una corriente constante de  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 100 segundos, consumiendo una carga eléctrica total de 200 mC (carga de polimerización). Después de la síntesis, cada película se enjuagó con agua ultrapura, para eliminar las moléculas monoméricas, y se secó. La masa de las películas secas se determinó por la diferencia entre la masa del electrodo de Platino



y la masa del electrodo de Platino recubierto del polímero, obteniendo una masa promedio de 60  $\mu\text{g}$ . La síntesis, partiendo del electrodo de Pt siempre limpio y de una disolución monomérica fresca, es muy reproducible: en la **Figura 5.2** muestra superpuestas las respuestas cronopotenciométricas más divergentes obtenidas durante la síntesis de las 19 películas de pPy. Estas fueron las 19 películas utilizadas para estudiar la influencia de la concentración del electrolito en las reacciones de oxidación/reducción del polipirrol.



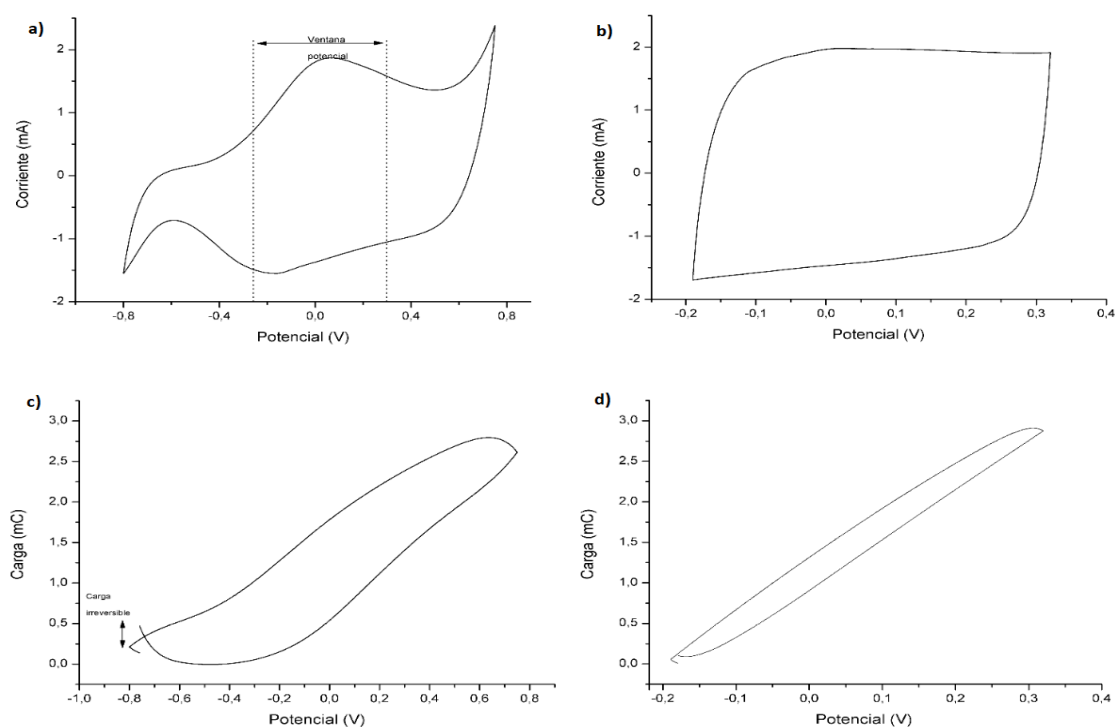
**Figura 5.2** Respuestas cronopotenciométricas superpuestas obtenidas durante la síntesis (electropolimerización galvanostática) de las películas empleadas para estudiar la influencia de la concentración de electrolito. Las películas de pPy fueron sintetizadas sobre el electrodo de Pt (WE) sumergido en la disolución monomérica (0,1 M  $\text{KNO}_3$  y 0,1 M Py) a una densidad de corriente de  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 100 segundos (para observar mejor los picos de potencial sólo los primeros 50 segundos son representados).

#### IV.2.1. Ventana potencial del polipirrol.

El electrodo de Pt recubierto de la película de pPy recién electrogenerada es enjuagado por inmersión en agua ultrapura y transportado a una celda electroquímica que contiene la disolución acuosa de 0,1 M NaCl (disolución de control).

Allí el electrodo es sometido a barridos consecutivos de potencial con el fin de seleccionar la ventana potencial de trabajo. La **Figura 5.3a** presenta la respuesta voltamperométrica de la película pPy, exhibiendo un incremento de corriente

relacionada con procesos irreversibles a partir de los potenciales -0,58 V (posible descarga de hidrógeno) **Figura 5.3b** y 0,51 V (posible descarga de oxígeno) que promueve la degradación del material polimérico [77,148]. Con la finalidad de minimizar los procesos irreversibles, se ajusta la ventana entre los potenciales -0,19 V y 0,32 V de potencial para obtener una respuesta voltamperométrica a una velocidad de barrido constante de  $30 \text{ mV s}^{-1}$  donde se visualicen solamente los procesos reversibles de oxidación/reducción. Las **Figuras 5.3b** y **5.3d** muestran las respuestas **voltamperométricas y culovoltamétricas en esta ventana de potencial de la película de polipirrol**. Al ajustar la ventana de potencial se minimiza los procesos electroquímicos irreversibles.



**Figura 5.3.** (a) Respuesta voltamperométrica tras realizar un barrido potencial a una película pPy/Pt entre -0,8 V y 0,8 V a una velocidad de barrido de  $70 \text{ mV s}^{-1}$ . La respuesta voltamperométrica muestra la ventana de potencial preliminar. (b) Respuesta voltamperométrica obtenida tras realizar un barrido potencial a una película pPy/Pt entre -0,19 V y 0,32 V a una velocidad de barrido de  $70 \text{ mV s}^{-1}$ . (c) Respuesta culovoltamétrica obtenida integrando el voltamperograma de la figura 5.3a. (d) Respuesta culovoltamétrica obtenida integrando el voltamperograma de la figura 5.3b. (d) Se ilustra una disminución de la carga irreversible tras ajustar la ventana de potencial.

### **IV.3 Influencia de la concentración del electrolito en las respuestas voltamperométricas.**

En esta sección se describe la metodología experimental seguida, mediante voltamperometría cíclica, ondas cuadradas de corriente y ondas cuadradas de potencial, para estudiar la influencia de la concentración de los electrolitos NaCl y NaSCN en las reacciones electroquímicas de oxidación/reducción de la película de polipirrol, así como los resultados obtenidos durante el estudio.

Para seguir la influencia de la concentración del electrolito en las respuestas voltamperométricas de las películas de polipirrol en disolución acuosa de NaCl se realizó mediante la siguiente secuencia experimental:

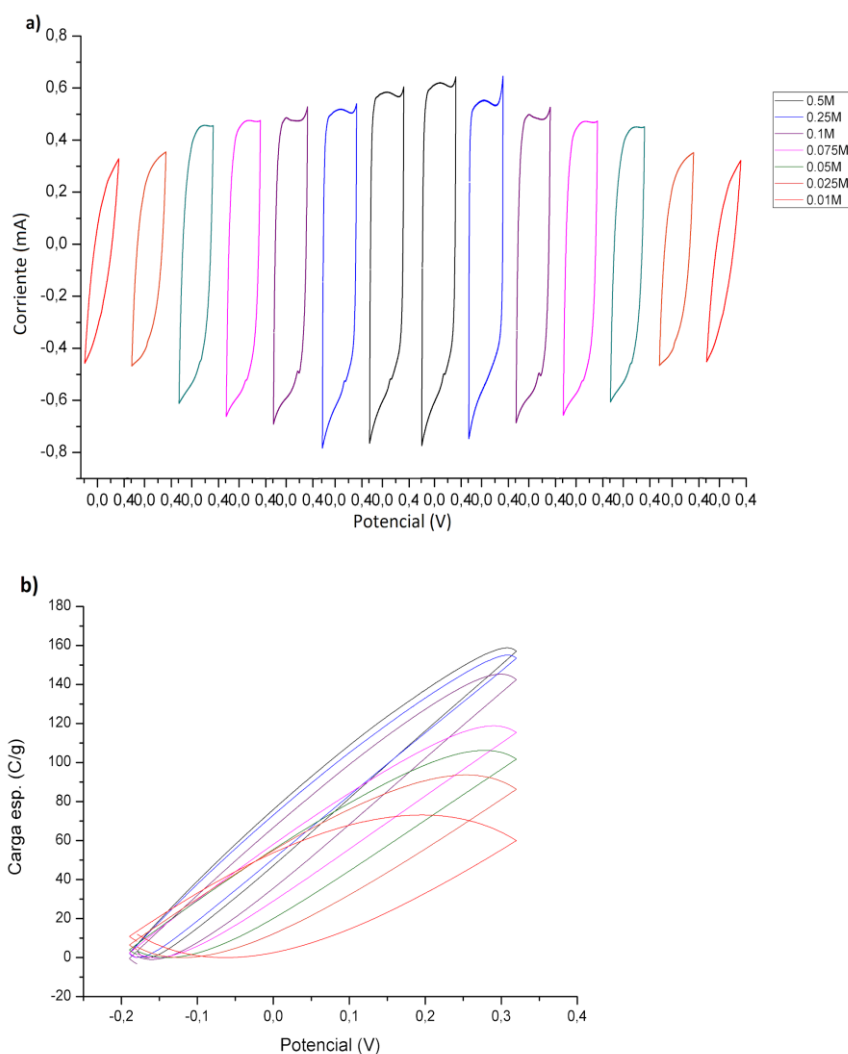
1. Realización de ciclos de potencial consecutivos entre -0,19 V y 0,32 V a una velocidad de barrido  $30 \text{ mV s}^{-1}$  en una disolución acuosa 0,1 M NaCl a la película de pPy recién sintetizada sobre el electrodo de Pt hasta obtener unas respuestas voltamperométrica y culovoltamétrica estacionarias (quedarán almacenada como referencia de la electroactividad de la película).
2. Transferencia de la película a una celda conteniendo una disolución acuosa de 0,01 M NaCl, donde se le aplican ciclos de potencial consecutivos con las mismas condiciones descritas en el punto anterior. Posteriormente, se le aplicó al electrodo pPy/Pt un potencial constante de 0,13 V durante 15 segundos, con el objetivo de comenzar cada experimento desde el mismo estado de reducción del material, se sometió el material a tres ondas cuadradas de potencial consecutivas ( $\pm 0,13 \text{ V}$  durante 15 segundos). Por último, se le aplicó al electrodo pPy/Pt tres ondas cuadradas de corriente consecutivas ( $\pm 0,5 \text{ mA}$  durante 15 segundos). A partir de la segunda onda cuadrada de corriente se obtuvieron las respuestas cronopotenciométricas estacionarias.
3. Realización de un nuevo control voltamperométrico como el del punto 1 (disolución acuosa 0,1 M NaCl).

Este procedimiento se utilizó para estudiar las distintas concentraciones de las disoluciones acuosas de NaCl, (0,01, 0,025, 0,05, 0,075, 0,1, 0,25 y 0,5 M) primero en concentraciones crecientes y después en concentraciones decreciente con el fin de comprobar la reproducibilidad.

La **Figura 5.4a**. Muestra las respuestas voltamperométricas estacionarias de la película de pPy sobre el electrodo de Pt en cada una de las disoluciones de NaCl. Las respuestas estacionarias de cada experimento fueron obtenidas a partir del segundo ciclo de potencial: durante el primer ciclo de oxidación/reducción se ha borrado cualquier memoria estructural del material. Los resultados presentan un aumento en el máximo de oxidación y máximo de reducción con el aumento de la concentración del electrolito.

La **Figura 5.4b**. Muestra superpuestas las respuestas culovoltamétricas obtenidas para cada una de las concentraciones de NaCl estudiadas. Cada respuesta culovoltamétrica tiene una forma de bucle cerrado que representa la carga reversible consumida por las reacciones de oxidación (durante el barrido anódico) y reducción (durante el barrido catódico) de la película de polipirrol en las diferentes disoluciones acuosas de NaCl que se han estudiado. La carga consumida fuera del bucle representa la carga irreversible consumida por las reacciones paralelas que tienen lugar en la reducción de la película de pPy. Los incrementos de cargas representan la carga consumida por la reacción de oxidación y las variaciones negativas la carga entre dos puntos es la carga consumida por la reacción de reducción. La diferencia entre el máximo y el mínimo de la respuesta culovoltamétrica representa la carga reversible ( $q_r$ ) consumida por la reacción de oxidación/reducción de las películas de polipirrol [35,37] en la ventana de potencial estudiada. Esta carga reversible consumida aumenta proporcionalmente con la concentración del electrolito y disminuye conforme decrece la concentración del electrolito.

Cada una de las respuestas culovoltamétricas desde las distintas concentraciones del electrolito ha sido normalizada tomando el mínimo como cero (origen de la carga), con el objetivo de compararlos mediante la superposición de los culovotogramas.

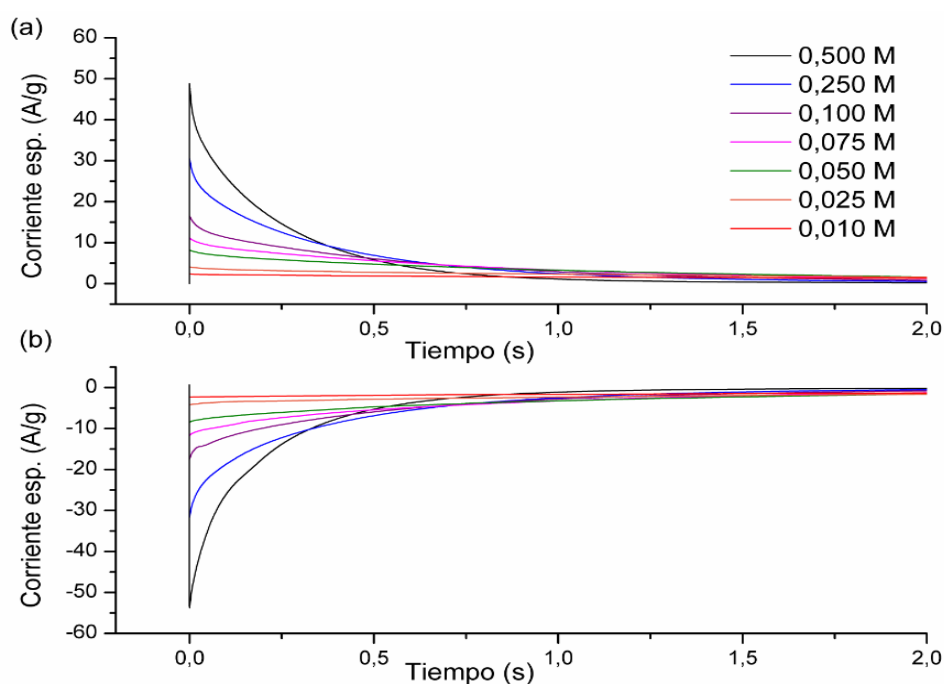


**Figura 5.4a.** Respuestas voltamperométricas estacionarias del electrodo pPy/Pt sumergido en las distintas disoluciones acuosas de NaCl obtenidas tras el tercer barrido de potencial consecutivo, utilizando como límites de potenciales  $-0.19$  V y  $0.32$  V a una velocidad de barrido de  $30$   $\text{mV s}^{-1}$ . **Figura 5.4b.** Respuestas culovoltamétricas obtenidas durante la aplicación del tercer barrido de potencial consecutivo, utilizando como límites de potenciales  $-0.19$  V y  $0.32$  V a una velocidad de barrido de  $30$   $\text{mV s}^{-1}$ .

### IV.3.1 Influencia de la concentración del electrolito en las respuestas cronoamperométrica.

El electrodo fue sometido a un potencial constante de  $0.13$  V durante  $15$  segundos, a fin de comenzar cada experimento desde el mismo estado de reducción del material, se aplicaron tres ondas cuadradas de potencial consecutivas

( $\pm 0,13$  V durante 15 segundos cada potencial). Cada concentración estudiada dio una respuesta cronoamperométrica estacionaria del polipirrol a partir de la segunda onda cuadrada de potencial, garantizando la eliminación de cualquier posible memoria estructural del material. La **Figura 5.5** muestra, las respuestas cronoamperométricas superpuestas: la **Figura 5.5a**, las respuestas anódicas y la **Figura 5.5b** las respuestas catódicas. Se ve que tanto el pico de corriente de oxidación al inicio del salto de potencial anódico, como el pico de corriente de reducción al inicio del salto de potencial catódico aumentan su intensidad con la concentración del electrolito.

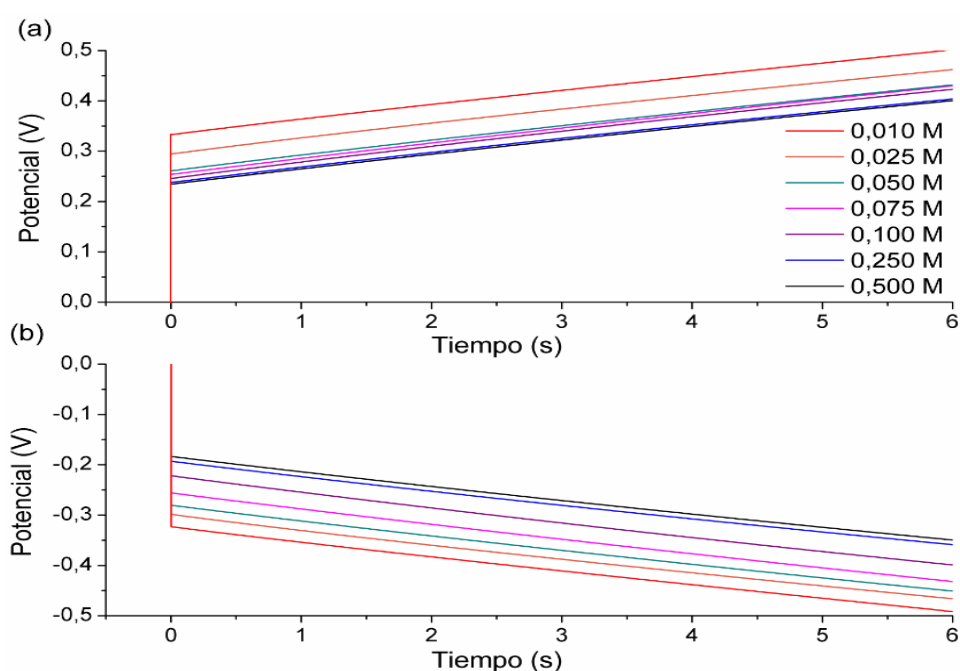


**Figura 5.5.** Respuestas cronoamperométricas obtenidas tras la segunda onda cuadrada de potencial consecutiva para una película de pPy/Pt sumergida en distintas disoluciones acuosas de NaCl. **(a)** +0,13 V (Respuesta anódica). **(b)** -0,13 V (Respuesta catódica). Se han presentado los primeros dos segundos donde se puede observar claramente la evolución del pico de corriente.

### IV.3.2 Influencia de la concentración del electrolito en las respuestas cronopotenciométricas.

El electrodo fue sometido a una corriente constante de 0,5 mA durante 15 segundos, a fin de comenzar cada experimento desde el mismo estado de

reducción del material, y a continuación se aplicaron tres ondas cuadradas de corriente consecutivas ( $\pm 0,5$  mA durante 15 segundos cada corriente). Cada concentración estudiada dio una respuesta cronopotenciométrica estacionaria del polipirrol a partir de la segunda onda cuadrada de potencial, garantizando la eliminación de cualquier posible memoria estructural del material. La **Figura 5.6** presenta las respuestas cronopotenciométricas superpuestas: la **Figura 5.6a** las respuestas anódicas y **Figura 5.6b** las respuestas catódicas. El potencial alcanzado por el material durante la aplicación de la corriente constante evoluciona a valores menores conforme aumenta la concentración de electrolito.

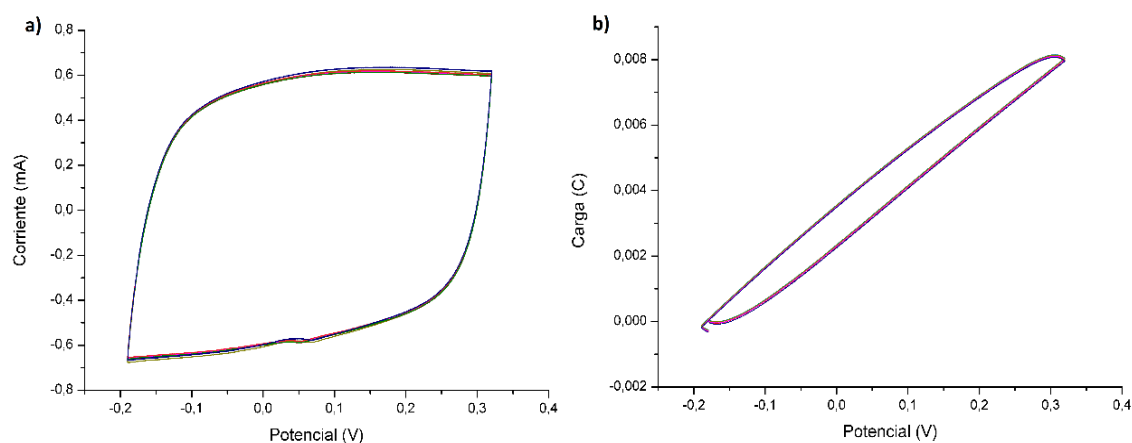


**Figura 5.6.** Respuestas cronopotenciométricas estacionarias obtenidas para una película de pPy/Pt sumergida en distintas concentraciones de electrolito aplicando ondas cuadradas de corriente. **(a)** +0,5 mA (respuesta anódica) y **(b)** -0,5 mA (respuesta catódica) durante 15 segundos. Se han presentado los primeros seis segundos donde se puede observar claramente la evolución del potencial del material.

### IV.3.3 Control voltamperométrico de las películas.

La **Figura 5.7a** y **5.7b** presentan, respectivamente, los voltamperogramas y culovoltogramas de control realizados en las disoluciones 0,1 M NaCl durante toda la serie experimental, tal y como se describió en el apartado V.3. El objetivo de los controles voltamperométricos es comprobar y garantizar que la electroactividad de

las películas se mantiene constante durante cada experimento. Las películas de pPy degradadas (aquellas cuya carga reversible disminuye en más de un 5% respecto a las respuestas del control realizado tras la síntesis) fueron sustituidas por una película de pPy recién sintetizada. En promedio se utilizó una nueva película por cada estudio de dos concentraciones.

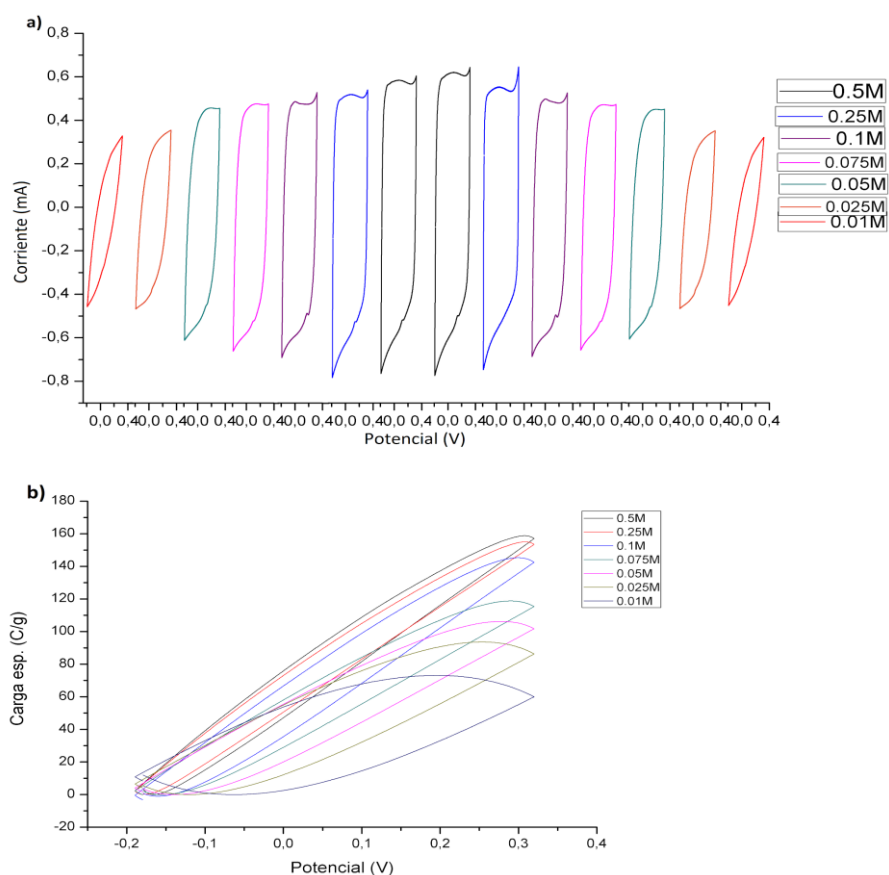


**Figura 5.7** corrobora que las películas empleadas durante la serie experimental presentan la misma respuesta voltamperométrica de control antes y después de los experimentos en distintas concentraciones. Las **Figuras 5.4, 5.5 y 5.6** presentan, por lo tanto, solamente el efecto de la concentración de electrolito sobre la oxidación/reducción del material estudiadas por las distintas técnicas electroquímicas aquí empleadas.

#### IV.4. Influencia de la concentración del electrolito NaSCN.

Tras el estudio de la influencia de la concentración del NaCl en las respuestas electroquímicas del polipirrol el mismo procedimiento experimental se repitió cambiando el electrolito, utilizando ahora disoluciones acuosas de NaSCN. Se le aplicó al electrodo ciclos de potencial consecutivos entre -0,19 V y 0,32 V a una velocidad de barrido  $30 \text{ mV s}^{-1}$  en diferentes concentraciones del electrolito NaSCN hasta obtener unas respuestas voltamperométrica y culovoltamétrica estacionarias. La **Figura 5.9** muestra los resultados obtenidos durante el estudio de la influencia de la concentración de las disoluciones acuosas NaSCN en las reacciones electroquímicas de polipirrol realizado por voltamperometría cíclica.



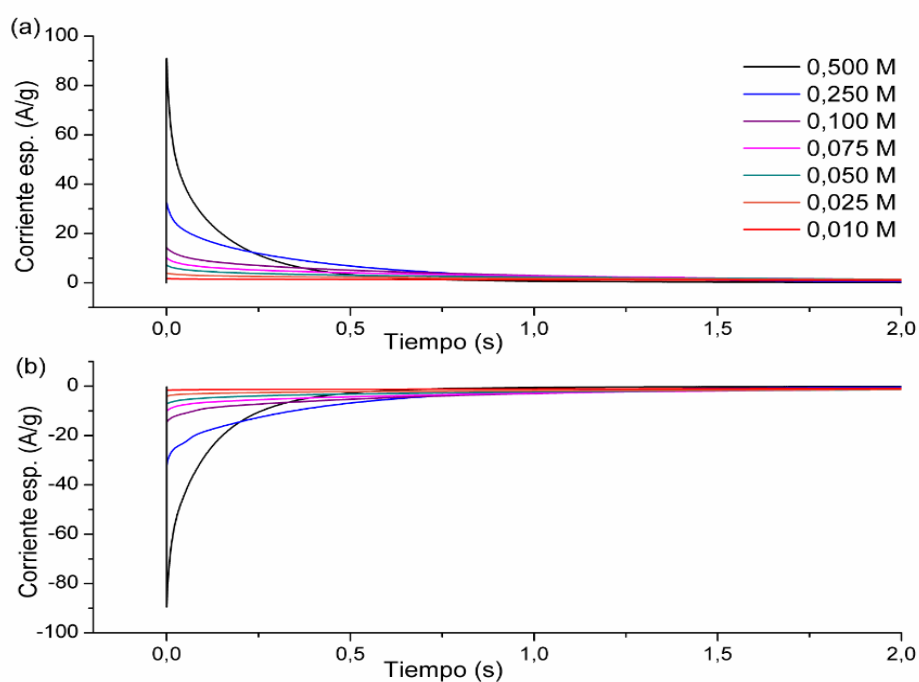


**Figura 5.9a.** Respuestas voltamperométricas estacionarias del electrodo pPy/Pt sumergido en las distintas disoluciones acuosas de NaSCN obtenidas tras el tercer barrido de potencial consecutivo, utilizando como límites potenciales  $-0,19\text{ V}$  y  $0,32\text{ V}$  a una velocidad de barrido de  $30\text{ mV s}^{-1}$ . **(b) Figura 5.9b.** Respuestas culovoltamétricas obtenidas durante la aplicación del tercer barrido de potencial consecutivo, utilizando como límites de potenciales  $-0,19\text{ V}$  y  $0,32\text{ V}$  a una velocidad de barrido de  $30\text{ mV s}^{-1}$ .

#### IV.4.1 Influencia de la concentración del electrolito en las respuestas cronoamperométrica.

Con el objeto de comprobar que las respuestas sensoras encontradas en el estudio de las disoluciones de NaCl pueden ser generales para distintas sales o medios electrolíticos (cada uno con sus correspondientes constantes en las ecuaciones sensoras) se procederá a estudiar la influencia de la concentración en disoluciones acuosas de NaSCN.

El electrodo fue sometido a un potencial constante de 0.13 V durante 15 segundos, a fin de comenzar cada experimento desde el mismo estado de reducción del material, se aplicaron tres ondas cuadradas de potencial consecutivas ( $\pm 0,13$  V durante 15 segundos cada potencial). La **Figura 5.10** muestra las respuestas cronoamperométricas obtenidas de las películas de polipirrol sumergidas en las distintas concentraciones de NaSCN. El electrodo fue sometido a las ondas cuadradas de potencial anteriormente descritas en el apartado V.3.1 a diferentes concentraciones del nuevo electrolito.

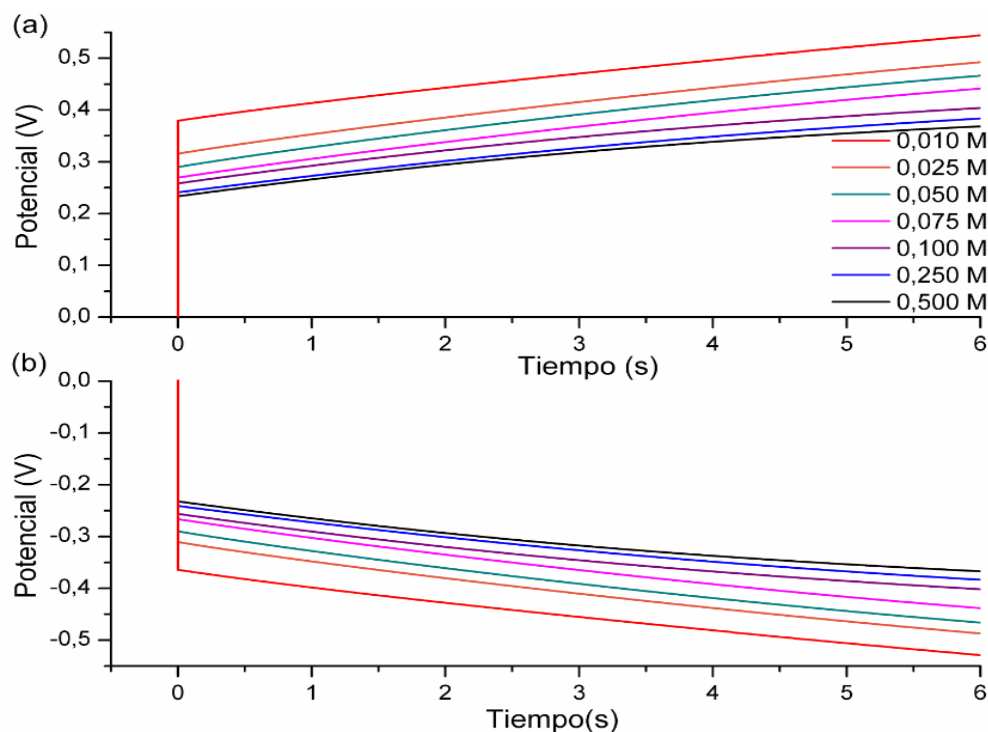


**Figura 5.10.** Respuestas cronoamperométricas obtenidas tras la segunda onda cuadrada de potencial consecutiva para una película de pPy/Pt sumergida en distintas disoluciones acuosas de NaSCN. (a) +0,13 V (Respuesta anódica). (b) -0,13 V (Respuesta catódica). Se han presentado los primeros dos segundos donde se puede observar claramente la evolución del pico de corriente.

#### IV.4.2 Influencia de la concentración del electrolito en las respuestas cronopotenciométricas.

El electrodo fue sometido a una corriente constante de 0,5 mA durante 15 segundos, a fin de comenzar cada experimento desde el mismo estado de

reducción del material, y a continuación se aplicaron tres ondas cuadradas de corriente consecutivas ( $\pm 0,5$  mA durante 15 segundos cada corriente). La **Figura 5.11** muestra las respuestas cronopotenciométricas obtenidas de las películas de polipirrol sumergidas en las distintas concentraciones de NaSCN. El electrodo fue sometido a las ondas cuadradas de corriente anteriormente descritas en el apartado V.3.2 a diferentes concentraciones del nuevo electrolito.

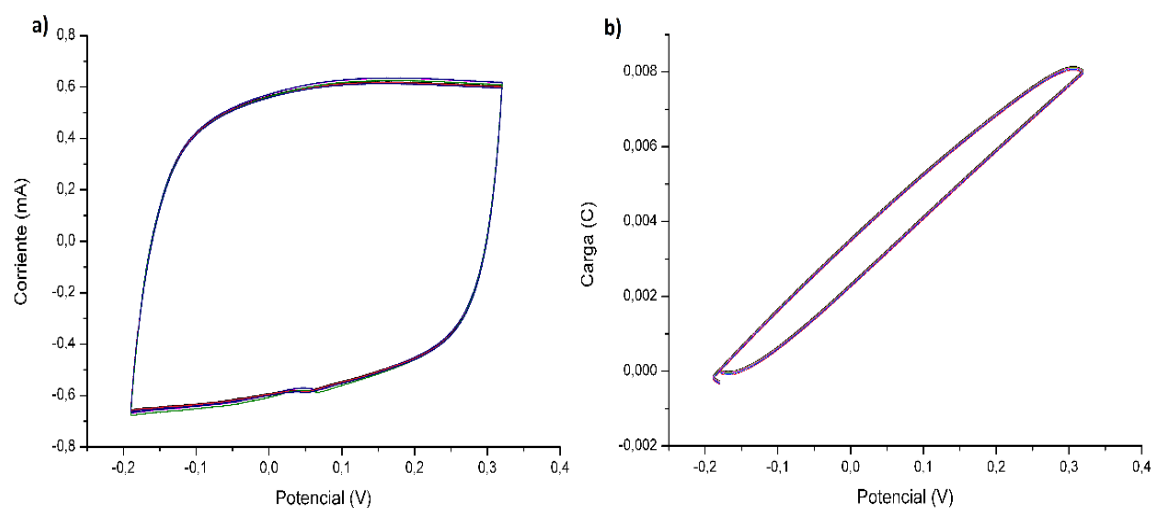


**Figura 5.11.** Respuestas cronopotenciométricas estacionarias obtenidas para una película de pPy/Pt sumergida en distintas concentraciones de electrolito aplicando ondas cuadradas de corriente. **(a)** +0,5 mA (respuesta anódica) y **(b)** -0,5 mA (respuesta catódica durante 15 segundos). Se han presentado los primeros seis segundos donde se puede observar claramente la evolución del potencial del material.

#### IV.4.3 Control voltamperométrico de las películas.

Las **Figuras 5.12a** y **5.12b** muestran los controles voltamperométricos y culovoltamétricos realizados siempre en disoluciones acuosas de 0,1 M NaCl. La gran superposición de los mismos corrobora que las películas de pPy empleadas en

la serie experimental mantienen una electroactividad constante antes y después de cada experimento. Los resultados experimentales presentados en las figuras anteriores responden, por lo tanto, al efecto exclusivo de la concentración de la sal.



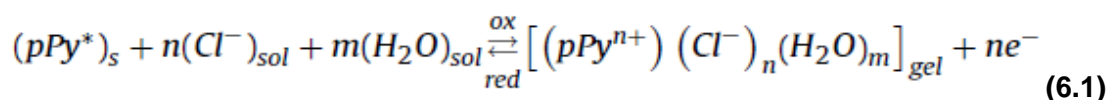
**Figura 5.12a.** Respuestas voltamperométricas estacionarias de control obtenidas tras el tercer barrido de potencial consecutivos, utilizando como límites potenciales -0,19 V y 0,32 V a una velocidad de barrido de  $30 \text{ mV s}^{-1}$  en disolución acuosa de 0,1 M NaCl. **(b)** Culovoltogramas de control obtenidos integrando los voltamperogramas de control.

## V. Discusión de Resultados

### V.1 Máquinas moleculares

Los motores moleculares, también llamados máquinas moleculares, son moléculas naturales o sintéticas que convierten la energía química en distintos tipos de dispositivos moleculares que imitan los dispositivos macroscópicos de la tecnología actual. Nosotros estamos interesados en la transformación de energía química en fuerzas mecánicas y en la realización de movimientos controlados que pueden imitar a los músculos naturales. La síntesis de las moléculas que dan lugar a máquinas moleculares y el descubrimiento de dicha transducción mereció el Nobel de química del año 2016 concedido a los científicos Jean-Pierre Sauvage, J. Fraser Stoddart, y Ben L. Feringa "por el diseño y síntesis de máquinas moleculares".

La reacción electroquímica reversible que concierne a los procesos de oxidación y reducción durante el dopado-p/ desdopado-p de las moléculas de pPy de la película en la disolución de NaCl puede ser descrita por la reacción:



Donde los diferentes términos, subíndices y superíndices significan:

- **pPy\***: centros activos de las cadenas poliméricas de los que se extraen los electrones durante la oxidación de la película y almacenan la correspondiente carga positiva (o polarón).
- **Cl<sup>-</sup>**: Aniones presentes en el electrolito intercambiados con la película polimérica durante la reacción con el objetivo de mantener la electroneutralidad.
- **H<sub>2</sub>O**: Moléculas de agua intercambiadas entre la película polimérica y el electrolito para mantener la presión osmótica al cambiar el número de partículas.
- **n**: número de electrones extraídos/inyectados en las cadenas de pPy, número de aniones monovalentes intercambiados con la disolución para

compensar (principio de electroneutralidad) las cargas positivas generadas a lo largo de las cadenas durante su oxidación/reducción.

- **m**: Son el número de moléculas de disolvente intercambiadas con la película de polímero para balancear la presión osmótica.
- **s**: Sólido.
- **sol**: Disolución.
- **gel**: Película polimérica en forma de gel denso.

Partiendo de una cadena de pPy constituida por  $n$  unidades monoméricas de pirrol, cada una de estas unidades individuales están unidas a las demás unidades mediante un enlace sigma ( $\sigma$ ) C-C lo que permite la libre rotación de la cadena polimérica. Durante la reacción de oxidación, se extraen electrones de los centros activos de la cadena polimérica, generando enlaces pi ( $\pi$ ) entre las unidades monoméricas, formando estructuras conjugadas planas (sin rotación) a lo largo de varias (de 3 a 5) unidades monoméricas. La **reacción 6.1** origina, por lo tanto, movimientos conformacionales de cada cadena: máquina molecular. La actuación cooperativa de todas las máquinas moleculares (todas las cadenas) que constituyen una película genera un volumen libre dentro de la misma que permite la entrada desde el electrolito de aniones necesarios para balancear la carga y de las moléculas de disolvente que han de mantener la presión osmótica.

La reacción de oxidación de la película de pPy origina como resultado un cambio estructural macroscópico en la película polimérica (aumento de volumen) con la entrada de los aniones y las moléculas de disolvente. El proceso es reversible: durante la reacción de reducción se inyectan electrones a las cadenas poliméricas, obteniendo como resultado unos movimientos conformacionales opuestos a aquellos generados durante proceso de oxidación, expulsando los iones y moléculas de disolvente hacia el electrolito. La reacción origina un cambio estructural macroscópico de la película: disminución de volumen o contracción.

En resumen, las reacciones electroquímicas reversibles de oxidación/reducción inducen los movimientos conformacionales de las cadenas poliméricas actuando como una máquina molecular controlado por reacciones (faradaicas) electroquímicas. La actuación cooperativa de estas máquinas moleculares durante

las reacciones reversibles oxidación/reducción de las películas de pPy conducen a un cambio macroscópico estructural reversible en el volumen de la película (expansión/contracción de volumen) que imita a los que tienen lugar en algunos órganos biológicos durante su actuación, como la contracción muscular.

## V.2 Capacidad sensora de la concentración de electrolito

La energía consumida durante la reacción que origina dichos movimientos conformacionales dependerá de la energía disponible, es decir de las condiciones energéticas del medio. La energía química (el potencial químico) disponible en el medio está definida por la concentración del electrolito. Para estudiar esta variable se aplica un barrido potencial entre los mismos límites catódico y anódico, manteniendo constante la temperatura, la presión y la velocidad del barrido, variando para cada experimento la concentración del electrolito. Cuando la concentración de electrolito aumenta, la energía química disponible para la reacción aumenta, aumenta la energía química disponible, incrementando así la extensión de las conformaciones provocadas por la reacción, se extraen más electrones de las cadenas poliméricas, se consume más carga (**Figuras 5.4b para el NaCl y 5.9b para NaSCN**) y se genera mayor volumen libre para alojar más contraiones y moléculas de disolvente. La carga consumida por la reacción reversible se adapta a, y siente, la energía química disponible, siendo, por lo tanto, la magnitud sensora de las condiciones químicas del medio. Cuando la concentración disminuye, la energía química es baja y la carga reversible consumida durante la oxidación/reducción del polímero disminuye. Los controles voltamperométricos realizados antes y después del estudio de cada concentración corroboran que la electroactividad del material (la carga reversible del control) permanece constante y que la variación observada en la carga sólo puede ser atribuida a la concentración de la sal.

### V.3 Descripción teórica

Tomando como punto de partida la ecuación de la cinética empírica de la reacción directa de la **ecuación (6.1)**:

$$R = k [Cl^-]^\alpha [pPy^*]^\beta \left[ \frac{\text{mol}}{\text{Ls}} \right] \quad (6.2)$$

Donde:

- **R**: Velocidad de reacción expresada en mol s<sup>-1</sup>.
- **k**: Constante de velocidad de reacción.
- **α**: Orden de reacción respecto al contraión presente en el electrolito.
- **β**: Orden de reacción respecto a los centros activos en las cadenas poliméricas.

Teniendo en cuenta que el volumen de las películas de polipirrol varía con la entrada y salida de contraiones y moléculas de disolvente durante la reacción de oxidación/reducción, la velocidad de reacción puede reformularse como una magnitud extensiva (en términos específicos por unidad de masa seca ( $\omega$ ) del material):

$$r = \frac{R}{\omega} = \frac{k}{\omega} [Cl^-]^\alpha [pPy^*]^\beta \left[ \frac{\text{mol}}{\text{gs}} \right] \quad (6.3)$$

Aplicando la ley de Faraday a la reacción de equilibrio se obtiene la concentración de centros activos de polipirrol con la carga consumida:

$$[pPy^*] = \frac{Q}{\omega zF} = \frac{q}{zF} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{g}} \right] \quad (6.4)$$



Donde:

**q**: Carga específica (carga consumida por la reacción de una unidad de masa seca del polímero).

**z**: Valencia de los centros activos del polipirrol.

**F**: Constante de Faraday (96,485 C mol<sup>-1</sup>).

Definiendo ahora la velocidad de reacción (*r*) en función de la variación de la concentración específica del polipirrol con respecto al tiempo, obtenemos:

$$r = \frac{\partial [pPy^*]}{\partial t} = \frac{\partial \left( \frac{q}{F} \right)}{\partial t} \left[ \frac{C mol}{gCs} \right] = \frac{1}{F} \frac{\partial q}{\partial t} \left[ \frac{mol}{gs} \right] \quad (6.5)$$

Tomando en consideración el tiempo de reacción como el tiempo requerido por el barrido potencial  $t = \frac{E}{v}$  (s) es posible redefinir la **ecuación (6.5)** obteniendo la ecuación de velocidad promedio considerando la carga (Q) culovoltamétrica.

$$r = \frac{\partial [pPy^*]}{\partial t} = \frac{q}{Ft} = \frac{qv}{F\Delta E} \left[ \frac{mol}{gs} \right] \quad (6.6)$$

A partir de las **ecuaciones (6.3), (6.4) y (6.6)**, obtenemos:

$$\frac{qv}{F\Delta E} \left[ \frac{mol}{gs} \right] = \frac{k}{\omega} [Cl^-]^\alpha [pPy^*]^\beta = \frac{k}{\omega} [Cl^-]^\alpha \left( \frac{q}{F} \right)^\beta \left[ \frac{mol}{gs} \right] \quad (6.7)$$

Reagrupando los términos de la **ecuación (6.7)**, obtenemos la relación entre la carga específica consumida por las películas poliméricas durante la reacción oxidación/reducción con la concentración de electrolito:

$$q^{1-\beta} = \underbrace{\frac{k\Delta EF^{1-\beta}}{\nu}}_{k'} [Cl^-]^\alpha \quad (6.8)$$

Agrupando las diferentes constantes como una nueva constante  $k'$

A partir de la **ecuación (6.8)**, si tomamos logaritmos y reagrupamos constantes obtenemos la dependencia de la carga específica consumida por la reacción reversible de la película pPy de la concentración del ion presente en el electrolito:

$$\ln(q) = n + m \ln[Cl^-] \quad (6.10)$$

Donde la pendiente ( $m$ ) y la ordenada en el origen ( $n$ ) quedan definidas como:

$$(6.11) \quad m = \frac{\alpha}{1-\beta}$$

$$(6.12) \quad n = \frac{\ln \left( \frac{(1-\beta) A e^{\frac{-E}{RT}} F^{1-\beta} \Delta t}{\rho^{1-\beta}} \right)}{1-\beta}$$

La **ecuación (6.10)** es la ecuación sensora, que describe la relación de la carga consumida durante las reacciones de oxidación/reducción de las máquinas moleculares poliméricas que constituyen la película de polipirrol con la energía química del medio de reacción (la concentración de electrolito aquí).

El mismo tratamiento teórico se utilizó para obtener la ecuación sensora del electrolito NaSCN, obteniendo la siguiente ecuación sensora:

$$\ln(q) = n_2 + m_2 \ln[SCN^-] \quad (6.13)$$

Las letras  $n$  y  $m$  representan la ordenada en el origen y la pendiente de la ecuación, definidas en las ecuaciones **6.11** y **6.12**.

## V.4 Potencial como magnitud sensora de las condiciones químicas de reacción

De forma análoga en nuestro grupo de investigación se ha demostrado [33,38] que, durante las **reacciones 6.1**, existe una dependencia semilogarítmica del potencial de la película de polipirrol con la concentración del electrolito. Experimentalmente los datos se tomarán, para tiempos de oxidación o de reducción constantes, de las respuestas de potencial cuando se aplican ondas cuadradas de corriente para el estudio de la influencia de la concentración del electrolito, mientras todas las variables permanecen constantes, salvo la concentración del electrolito (**Figura 5.6 para el NaCl y figura 5.11 para el NaSCN**).

$$E_n(t) = n_3 - m_3 \ln[Cl^-]$$

(6.14)

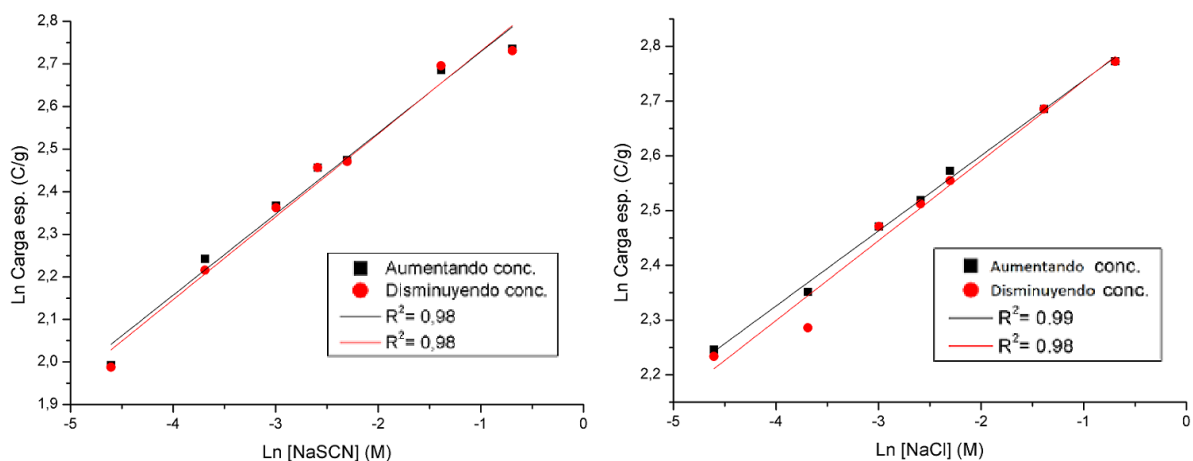
$$E_n(t) = n_4 - m_4 \ln[SCN^-]$$

(6.15)

## V.5. Resultados Voltamperométricos y ajuste teórico.

La **Figura 6.1** presenta la dependencia de cargas experimentales reversibles consumidas por las reacciones de las películas de polipirrol obtenidas de las respuestas culovoltamétricas de las **Figura 5.4b y 5.9b** y la correspondiente recta de ajuste (**Ecuaciones 6.10 y 6.13**). Las ordenadas en el origen (2,92 y 2,91 para concentraciones crecientes y decrecientes de NaSCN; 2,87 y 2,88 para concentraciones crecientes y decrecientes de NaCl) y las pendientes (0,193 y 0,19 para concentraciones crecientes y decrecientes de NaSCN; 0,13 y 0,14 para concentraciones crecientes y decrecientes de NaCl, respectivamente) representan

la sensibilidad del método, como variación de la extensión de la reacción representada por la carga específica consumida ( $C \text{ g}^{-1}$ ) por cada orden de magnitud de variación de la concentración del electrolito ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

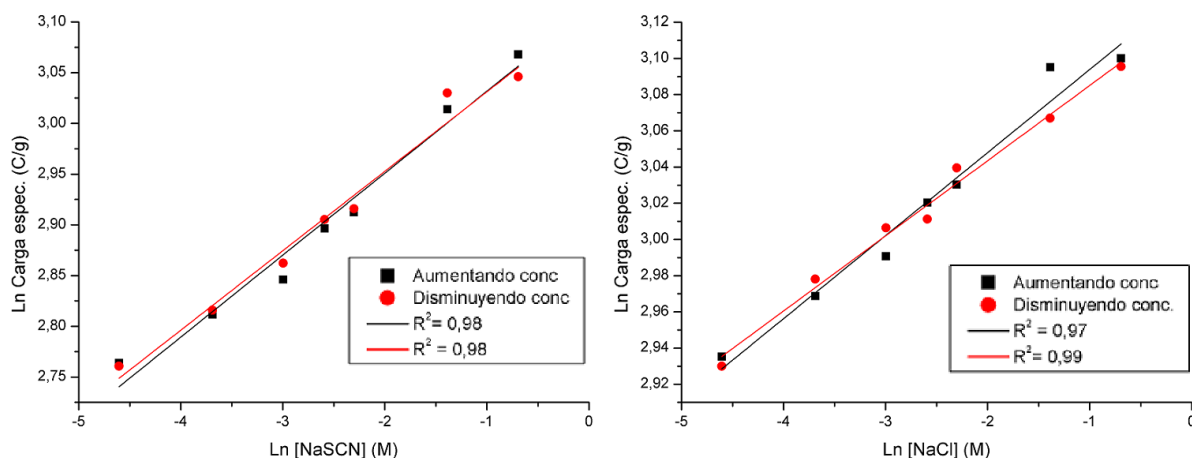


**Figura 6.1.** Representación gráfica de la variación de la carga específica reversible consumida por las reacciones redox de las películas de polipirrol en función de la concentración del electrolito NaCl y NaSCN, obtenidos a partir de los culovoltogramas estacionarios de las **Figuras 5.4b y 5.9b**. La **Figura 6.1a** muestra las respuestas culovoltamétricas de la carga específica reversible consumida por las reacciones redox de las películas de polipirrol sumergidas en disoluciones acuosas de NaSCN. La **Figura 6.1b** muestra las respuestas culovoltamétricas de la carga específica reversible consumida por las reacciones redox de las películas de polipirrol sumergidas en disoluciones acuosas de NaCl. Los Cuadrados negros representan las cargas reversibles para valores crecientes de la concentración del electrolito. Los círculos rojos representan las cargas para valores decrecientes de las concentraciones de ambos electrolitos.

### V.5.1 Análisis de los resultados cronoamperométricos.

La **Figura 6.2** presenta las cargas reversibles consumidas por las reacciones de las películas de polipirrol obtenidas de las respuestas cronoamperométricas de las **Figura 5.5.** y **5.10**. Los resultados se adaptan a las ecuaciones sensoras (**Ecuaciones 6.10 y 6.13**). Las ordenadas en el origen (3,11 y 3,1 para concentraciones crecientes y decrecientes de NaSCN; 3,12 y 3,13 para concentraciones crecientes y decrecientes de NaCl) y las pendientes (0,1 y 0,08 para concentraciones crecientes y decrecientes de NaSCN; 0,07 y 0,05 para

concentraciones crecientes y decrecientes de NaCl, respectivamente) representan la sensibilidad del método, como variación de la extensión de la reacción representada por la carga específica consumida ( $C\ g^{-1}$ ) por cada orden de magnitud de variación de la concentración del electrolito ( $mol\ L^{-1}$ ).

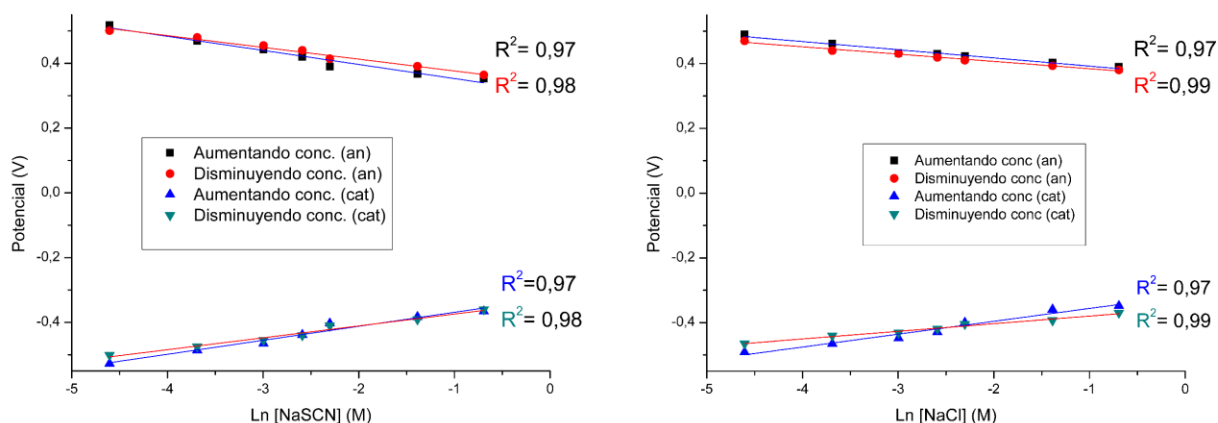


**Figura 6.2.** Representación gráfica de la variación de la carga específica reversible consumida por las reacciones redox de las películas de polipirrol en función de la concentración del electrolito NaCl y NaSCN, obtenidos a partir de los culovoltogramas estacionarios de las **Figuras 5.4b y 5.9b**. La **Figura 6.2a** muestra las respuestas culovoltamétricas de la carga específica reversible consumida por las reacciones redox de las películas de polipirrol sumergidas en disoluciones acuosas de NaSCN. La **Figura 6.2b** muestra las respuestas culovoltamétricas de la carga específica reversible consumida por las reacciones redox de las películas de polipirrol sumergidas en disoluciones acuosas de NaCl. Los Cuadrados negros representan las concentraciones del electrolito en orden creciente. Los círculos rojos representan las concentraciones de electrolito en orden decreciente.

### V.5.2 Análisis de los resultados cronopotenciométricos.

La **Figura 6.3** muestra la variación del potencial con la concentración de los electrolitos NaSCN y NaCl, obtenidos de las respuestas cronopotenciométricas de las **Figuras 5.6 y 5.11**. Los resultados se ajustan a las **ecuaciones sensoras 6.14 y 6.15**. Las ordenadas en el origen (0,31 y 0,34 para oxidación, -0,32 y -0,34 para la reducción de NaSCN; 0,366 y 0,36 para la oxidación, -0,31 y -0,35 para la reducción de NaCl) y las pendientes (-0,0434 y -0,036 para la oxidación; 0,043 y 0,037 para la

reducción del NaSCN; -0,025 y -0,023 para la oxidación, 0,039 y 0,024 para la reducción del NaCl) representan la sensibilidad del sensor como desplazamiento del potencial del material (V) para cada orden de magnitud que cambia la concentración de electrolito ( $\text{mol L}^{-1}$ ).



**Figura 6.3.** Potenciales obtenidos para un tiempo de 6 segundos durante las reacciones de oxidación y reducción de las películas de polipirrol sumergidos en disoluciones acuosas de NaSCN y NaCl, obtenidas a partir de los cronopotenciogramas anódicos y catódicos presentados en las **Figuras 5.6 y 5.11**. La **Figura 6.3a** muestra las respuestas de la variación del potencial durante las reacciones redox de las películas de polipirrol sumergidas en disoluciones acuosas de NaSCN. La **Figura 6.3b** muestra las respuestas de la variación del potencial durante las reacciones redox de las películas de polipirrol sumergidas en disoluciones acuosas de NaCl.

## VI. Conclusiones

Del conjunto de resultados experimentales, su descripción, discusión y tratamiento teórico se han alcanzado las siguientes conclusiones.

- Se ha demostrado la alta reproducibilidad de la metodología experimental empleada durante la síntesis de las películas de polipirrol soportadas sobre electrodo de platino, corroborando que se empleó la misma masa de material y con la misma electroactividad durante las series experimentales.
- La carga consumida por las reacciones reversibles de oxidación/reducción de la película es una magnitud sensora de la concentración de electrolito, siguiendo en ambos casos las **ecuaciones 6.10 y 6.13**. Las reacciones musculares son sensoras de las condiciones químicas del medio y responden a dichos cambios variando la extensión de la reacción.
- La evolución del potencial del polipirrol durante las reacciones electroquímicas, cuando es sometido a ondas cuadradas de corriente, responde a (siente) la concentración de electrolito y sus variaciones, siguiendo las **ecuaciones sensoras 6.14 y 6.15**.
- Se ha confirmado en todos los casos la validez del nuevo principio sensor: **Los sistemas reactivos sujetos a perturbaciones energéticas responden adaptando su energía de reacción, o cualquiera de sus componentes (carga y potencial), a las nuevas condiciones energéticas impuestas (químicas en este trabajo)** aplicado a las reacciones electroquímicas del polipirrol en el rango de concentraciones estudiadas.
- De estas conclusiones se propone una nueva hipótesis para los sistemas biológicos: la capacidad sensora de los órganos en los seres vivos puede tener su origen en las mismas reacciones impulsoras de los motores moleculares químicos que generan su actuación, siendo el potencial químico o electroquímico durante la reacción el origen de la señal sensora (el pulso eléctrico) generada por las terminaciones nerviosas y enviada al cerebro para informarle de las condiciones químicas, térmicas o mecánicas en las que trabaja el órgano.

- Se vislumbra un nuevo umbral tecnológico hacia el desarrollo de dispositivos y herramientas multifuncionales (motor-sensor, ventana-batería, motor-batería, dosificador inteligente-sensor, etc.) con capacidad para sentir por sí mismas las condiciones de trabajo durante su actuación, sin necesidad de añadir dispositivos ni conexiones adicionales.

## VII. Referencias

- [1] J. R. Lackner, P. Dizio, In Annual Review of Psychology; Annual Review: Palo Alto, 2005; Vol. 56, pp. 115-147
- [2] T. A Skotheim, J. R. Reynolds. Handbook of Conductive Polymers. (third Edition), 2007.
- [3] H. Shirakawa, E. Louis, A. MacDiarmid, C. Chiang, H. Heeger. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH), J.Chem.Soc.Chem.Commun.1977, 578-580.
- [4] 182. Richard Guy Compton (Author), Christopher Batchelor-Mcauley (Contributor), Edmund J F Dickinson (Contributor), Understanding Voltammetry: Problems and Solutions, ISBN-13: 978-1848167315, Imperial College Press 2012.
- [5] Cyclic voltammetry (CV) I Protocol.
- [6]. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Application, John Wiley and sons, 2nd Edition, 2001.
- [7]. Rudolf Holze, Experimental Electrochemistry, Wiley- VCH, 2009.
- [8] Y.-C. Lu, H. A. Gasteiger, M. C. Parent, V. Chiloyan, Y. Shao-Horn, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2010, 13, A69.
- [9] A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan, W.-Y. Lee, *Journal of electroanalytical Chemistry and Interfacial electrochemistry* 1981, 129, 115.
- [10] Y. Li, R. Qian, *Electrochimica Acta* 2000, 45, 1727.
- [11] Y. Li, *Electrochimica Acta* 1997, 42, 203.
- [12] T. F. Otero, *Conducting Polymers; Bioinspired Intelligent Materials and Devices*, RSC, 2015.
- [13] T. Otero, J. Martinez, J. Arias-Padilla, *Electrochimica Acta.* 84 (2012) 112-128.
- [14] Handbook of Conducting Polymers. (Third Edition) T. A. Skotheim y J. R. Reynolds. CRC Press, Boca Raton (2007).



- [15] T. F. Otero, J. G. Martinez, *Prog. Polym. Sci* 44 (2015) 62-78.
- [16] Y. Osada, J.P. Gong, Nano-biomachine from actin and myosin gels, *Polymer Science Series A* 51, 689-700, 2009.
- [17] L. Valero, J. Arias-Padilla, J. Cauich-Rodriguez, M. Smit, T.F. Otero, Sensing and tactile artificial muscles from reactive materials, *Sensors* 10, 1-39, 2010.
- [18] P. J. Nigrey, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, Electrochemistry of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>: Electrochemical Doping of (CH)<sub>x</sub> Films to the Metallic State. *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*1979, 594-595.
- [19] A. F. Diaz, J. I. Castillo. A Polymer Electrode with Variable Conductivity: Polypyrrol.*J.Chem.Soc.Chem.Comm.*1980, 397-398.
- [20] J.M.Ko, H.W.Rhee, S.M.Park, C. Y.Kim. Morphology and Electrochemical Properties of Polypyrrole Films Prepared in Aqueous and Nonaqueous Solvent.*J.Electrochem.Soc*, 137(3), 1990, 905-909.
- [21] J. L. Bredas, G. B. Street. Polarons, Bipolarons and Solitons in Conducting Polymers. *Acc. Chem.Res.* 1985, 18, 309-315.
- [22] R. J. Waltman, J. Bargon. Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology. *Can. J. Chem.* 1986, 64, 76-95.
- [23] G. Inzelt. *Conducting Polymers, A New Era in Electrochemistry*, 2th ed., Springer, 2012.
- [24] E. Smela. Conjugated Polymer Actuators for Biomedical Applications. *Adv. Mater.* 15(6), 2003, 481-494.
- [25] ] T. K. Das, S. Prusty. Review on Conducting Polymers and Their Applications,. *PolymerPlastics Tech. and Engineering*, 51(14), 2012, 1487-1500.
- [26] Otero T F and Martinez J G 2015 Physical and chemical awareness from sensing polymeric artificial muscles. Experiments and modeling *Progress in Polymer Science* 44 62–78.
- [27] Otero T F 2011 From Electrochemically-Driven Conformational Polymeric States to Macroscopic and Sensing Artificial Muscles. From Non-Covalent Assemblies to Molecular Machines 21th Solvay Conference on Chemistry ed J-P Sauvage and P Gaspard (Weinheim: Wiley-VCH) pp 443–52.

- [28] Martínez J G, Aznar-Cervantes S, Abel Lozano-Pérez A, Cenis J L and Otero T F 2016 Graphene adsorbed on silk-fibroin meshes: Biomimetic and reversible conformational movements driven by reactions *Electrochimica Acta* 209 521–8.
- [29] Li Y 1997 On the large overpotential of the first reduction of polypyrrole perchlorate films in organic solutions *Electrochimica Acta* 42 203–10.
- [30] Li Y and Qian R 2000 Electrochemical overoxidation of conducting polypyrrole nitrate film in aqueous solutions *Electrochimica Acta* 45 1727–31.
- [31] Martínez J G, Otero T F and Jager E W H 2016 Electrochemo-dynamical characterization of polypyrrole actuators coated on gold electrodes *Phys. Chem. Chem. Phys.*
- [32] Martínez J G, Otero T F and Jager E W H 2014 Effect of the Electrolyte Concentration and Substrate on Conducting Polymer Actuators *Langmuir* 30 3894–904.
- [33] Otero T F and Beaumont S 2017 Chemical sensors from the cooperative actuation of multistep electrochemical molecular machines of polypyrrole: Voltammetric study *Sensors and Actuators, B: Chemical* 253 958–66.
- [34] Otero T F 2016 Coulovoltammetric and Dynamovoltammetric Responses from Conducting Polymers and Bilayer Muscles as Tools to Identify Reaction-driven Structural Changes. A review *Electrochimica Acta* 212 440–57
- [35] T. F. Otero, J. G. Martínez, *Advanced Functional Materials* 2014, 24, 1259
- [36] J. G. Martínez, T. F. Otero, E. W. H. Jager, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016
- [37] T. F. Otero, *Electrochimica Acta* 2016, 212, 440.
- [38] T. F. Otero and Beaumont S 2018
- [39] H. Iwamoto, *Sci Rep* 2017, 7, 42272.
- [40] H. Lodish, A. Berk, S. L. Zipursky, P. Matsudaira, D. Baltimore, J. Darnell, 2000.
- [41] M. A. Geeves, *Biopolymers* 2016, 105, 483.
- [42] A. Kakugo, S. Sugimoto, J. P. Gong, Y. Osada, *Adv. Mater.* 2002, 14, 1124.
- [43] A. M. R. Kabir, A. kakugo, J. P. Gong, y. Osada, *Macromol. Biosci.* 2011, 11, 1314.