

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



**Síntesis del Polímero PPy/PVS mediante  
Voltametría Cíclica. Influencia del tipo de  
electrolito sobre su comportamiento voltamétrico  
en Acetonitrilo.**

**Titulación:** Ingeniero Técnico Industrial  
**Intensificación:** Química Industrial  
**Alumno/a:** Pilar Pérez Mañogil  
**Director/a/s:** Antonio Jesús Fernández  
Romero

Cartagena, 8 de Junio de 2007

## *Agradecimientos*

*A mis padres y hermanos, por su apoyo y constante confianza en mí durante todos estos años. En especial a mi hermano Juan Ma, al que debo, yo creo, que un tercio de la carrera.*

*A mis compañeros de clase: África, Conchi, Dori, Ricardo, Alex, Antonia, y en especial a Inma, con los que he pasado muchos de los mejores momentos de mi vida, y con los que el intercambio de apuntes era continuo, sin ellos no hubiera sido lo mismo.*

*A Félix, por estar siempre dispuesto a ayudarme, tanto en los buenos como en los malos momentos, su apoyo ha sido fundamental.*

*A mi director de proyecto, Antonio, que sin su ayuda este proyecto no se hubiera llevado a cabo. Agradecer también a los compañeros del laboratorio la ayuda prestada.*

*Y por último, a Tania, Iris, Rosa e Isa con las que siempre he podido contar.*

*A todos, muchas gracias.*

## Índice General

<b>Capítulo 1. Polímeros conductores.....</b>	<b>1</b>
Introducción.....	2
1.1    Métodos de síntesis.....	3
1.2    Conductividad.....	3
1.3    Celda electroquímica.....	5
1.4    Electropolimerización.....	6
1.5    Proceso de iniciación.....	7
1.6    Propiedades electroquímicas.....	7
1.7    Capacidad de almacenamiento de carga.....	8
1.8    Propiedades electrocrómicas.....	9
1.9    Aplicaciones.....	9
1.9.1    Baterías.....	9
1.9.2    Dispositivos electrocrómicos.....	9
•    Ventanas inteligentes.....	10
•    Pantallas planas.....	11
•    Espejos inteligentes.....	11
•    Filtros ópticos.....	11
1.9.3    Músculos artificiales.....	12
1.9.4    Nervios artificiales.....	12
1.9.5    Otras aplicaciones:	
•    Superconductores.....	13
•    Membranas inteligentes.....	13
•    Electrodos.....	13
•    Materiales inteligentes.....	14
•    Aplicaciones médicas.....	14
•    Modulador del pH.....	14
•    Electrolitografía, electofotografía y electrorreprografía..	14

**Capítulo 2. Objetivos del trabajo.....15**

- 2.1. Estudio de la síntesis PPy/PVS mediante voltametría cíclica.
- 2.2. Propiedades redox del polímero PPy/PVS generado mediante Voltametría Cíclica.
- 2.3. Influencia del electrolito y el disolvente sobre el polímero.

**Capítulo 3. Equipos utilizados.....17**

- 3.1 Potenciostato / Galvanostato.....18
- 3.2 Celda electrolítica.....18
- 3.3 Balanza ST 100.....19
- 3.4 Ultrasonidos JP Selecta.....20
- 3.5 Microscopio Electrónico Hitachi S-3500N.....20
- 3.6 Espectrómetro de Infrarrojo Broker IFS-66V.....21

**Capítulo 4. Reactivos y síntesis.....22**

- 4.1 Reactivos.....23
- 4.2 Síntesis
  - 4.2.1 Destilación del Polipirrol.....24
  - 4.2.2 Preparación de los electrodos.....24
  - 4.2.3 Preparación de la disolución.....25
  - 4.2.4 Síntesis del polímero.....25
  - 4.2.5 Estudio del polímero en diferentes electrolitos.....27

<b><u>Capítulo 5. Resultados y discusión</u></b> .....	28
5.1 Introducción.....	29
5.2 Polimerización de PPy/PVS mediante Voltametría Cíclica.....	31
5.3 Estudio del polímero PPy/PVS en medio Acetonitrilo, usando como electrolito soporte una disolución de LiClO <sub>4</sub> 0.1 M.....	36
5.3.1 Voltametría cíclica de una película delgada de PPy/PVS en LiClO <sub>4</sub> 0.1 M.....	36
5.3.2 Medidas FTIR in situ de películas PPy/PVS.....	43
5.3.3 Comportamiento Voltamétrico de películas gruesas de PPy/PVS.....	44
5.4 Estudio del intercambio iónico para películas PPy/PVS en Acetonitrilo usando distintos electrolitos.....	47
5.4.1 Voltametría Cíclica de PPy/PVS en Acetonitrilo usando como electrolito LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> .....	49
5.4.2 Voltametría Cíclica de PPy/PVS en Acetonitrilo usando como electrolito Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> .....	56
<b><u>Capítulo 6. Conclusiones</u></b> .....	63
<b><u>Capítulo 7. Bibliografía</u></b> .....	68

**CAPÍTULO 1:**

**POLÍMEROS CONDUCTORES**

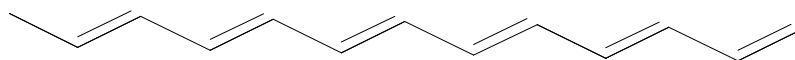
## INTRODUCCIÓN

El desarrollo de los materiales conductores ha dado lugar a dos tipos de conductores electrónicos con matriz polimérica: los conductores extrínsecos y los conductores intrínsecos.

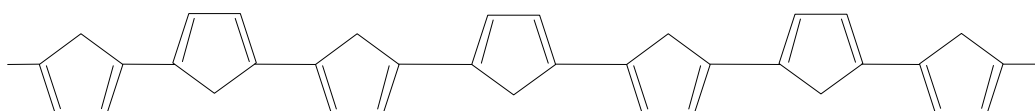
Los primeros, los conductores extrínsecos con matriz polimérica son materiales compuestos por un polímero, generalmente termoplástico, y una carga, la cual puede ser negro de humo, polvo metálico, hilos metálicos, etc. Por encima de la concentración de percolación los caminos conductores existentes le confieren conductividad electrónica. Cuando el umbral de percolación requiere concentraciones elevadas de carga, las propiedades del compuesto pueden estar muy alejadas del material termoplástico.

Los conductores intrínsecos son materiales poliméricos cuyas moléculas son capaces de producir electricidad. La conductividad es una propiedad intrínseca del material. Los polímeros conductores más comunes poseen una distribución de dobles enlaces C=C alternándose con enlaces sencillos carbono-carbono. Como ejemplo se muestran las estructuras de dos polímeros:

### *poliacetileno*



### *polipirrol*



## 1.1 Métodos de síntesis

Los métodos de síntesis de polímeros conductores más comunes son:

- Por *síntesis directa*; la pared interna de un recipiente de vidrio se recubre con un catalizador (Z-Natta). El paso de una corriente de acetileno da lugar a una película brillante de poliacetileno.
- Por *oxidación química del monómero*; en una disolución monomérica se añade un oxidante cuyo potencial corresponda al potencial de oxidación del monómero. Por ejemplo, al añadir sales de  $\text{Fe}^{3+}$  en disoluciones de pirrol se forma un precipitado negro de polipirrol. La presencia de otras sales mejora las propiedades del polímero al favorecer su oxidación reversible.
- Por *oxidación electroquímica*; análoga a la oxidación química, solo que ahora el proceso es heterogéneo y la oxidación se produce sobre el ánodo de la célula electroquímica que contiene un disolvente y una sal, ésta permite el paso de la corriente y favorece la oxidación del polímero.
- Por *oxidación en plasma*; la generación de un plasma inicia la polimerización en la superficie sobre la que se proyecta.
- A partir de *precursores*; un polímero precursor, generalmente soluble, es aplicado en la superficie deseada. Por calentamiento se descompone dando una molécula gaseosa y un polímero conductor insoluble.

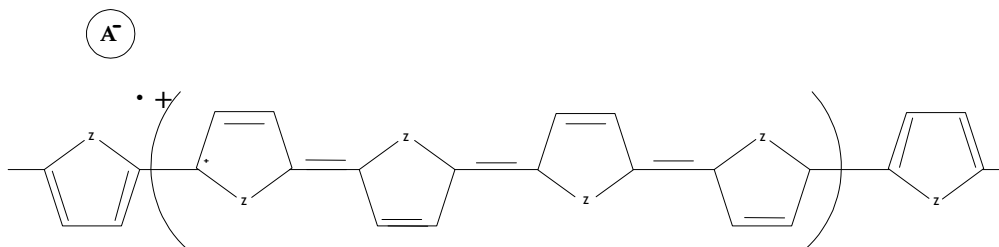
## 1.2 Conductividad

La conductividad de un polímero neutro es baja cuando se encuentra entre  $10^{-7}$  y  $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ . Al ser oxidado la conductividad del material aumenta progresivamente hasta alcanzar  $10 - 10^4 \text{ S.cm}^{-1}$ . Cuando se habla de polímeros conductores en realidad se habla de polímeros oxidados. Esta oxidación supone la generación de un radical-cation

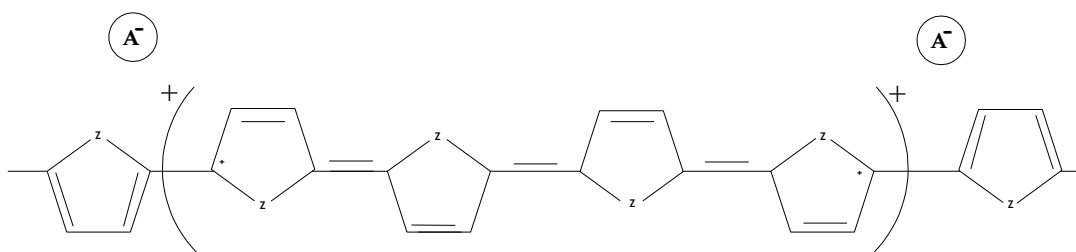


(polarón) o un dicación (bipolarón), cada cierto número de anillos de pirrol, a lo largo de toda la cadena polimérica.

### *polarón*

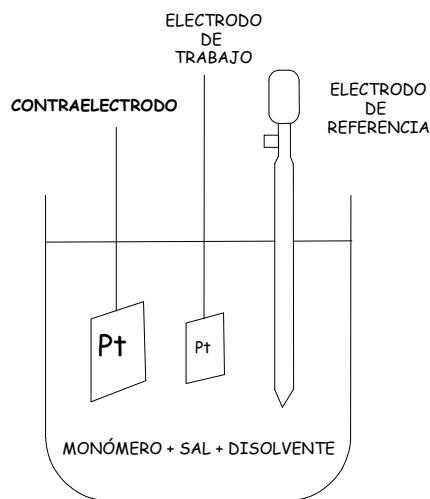


### *bipolarón*



El principio de electroneutralidad de la materia se mantiene por la incorporación de contraiones, que compensan la carga positiva creada sobre las cadenas poliméricas durante la oxidación. De esta forma, al crearse un radical-cation se obliga a entrar a un anión ( $A^-$ ), mientras que la formación de un bipolarón provoca la penetración de dos aniones, como se observa en los esquemas anteriores. La oxidación es un proceso progresivo y reversible que da lugar a la formación de un compuesto polímero-contraión de estequiometría variable. La conductividad varía progresivamente con el grado de oxidación. Por tanto, un solo material cubre, de forma continua, un intervalo de conductividades comprendido entre 6 y 10 ordenes de magnitud.

### 1.3 Celda electroquímica



La síntesis de un polímero conductor mediante oxidación electroquímica se realiza usando una celda como la representada en el esquema anterior. En la celda se adiciona una disolución compuesta por un disolvente, acuoso o no, un electrolito y una cantidad determinada del monómero. La celda contiene tres electrodos: el de trabajo, el contraelectrodo y el de referencia. Al pasar la corriente, haciendo de ánodo el electrodo de trabajo, éste se recubre de polímero. El electrodo de referencia se necesita para poder llevar a cabo la polimerización a un potencial de trabajo constante. La corriente pasa entre el electrodo y el contraelectrodo, mientras que el electrodo de referencia fija el potencial del electrodo de trabajo con respecto al potencial de equilibrio de la referencia.

Para estudiar la oxidación-reducción del polímero se emplea una celda análoga. La disolución sólo contiene un disolvente, que puede ser diferente del empleado en la síntesis, y una sal, que también puede ser diferente.

## 1.4 Electropolimerización

El flujo de una corriente anódica a través de una disolución que contiene un disolvente, un electrolito y un monómero (pirrol, tiofeno, anilina, furano, etc.) da lugar a la generación de una película polimérica sobre el ánodo (1). Las películas poliméricas así electrogeneradas se caracterizan por las altas conductividades electrónicas (hasta  $10^5 \text{ S.cm}^{-1}$ ). Esta es una conductividad electrónica intrínseca a las cadenas poliméricas.

La electropolimerización (o polimerización electroquímica electroiniciada) es un proceso rápido, unos pocos segundos después del inicio de la polarización anódica, o del flujo de corriente anódico, el electrodo se cubre de una película negra.

El mecanismo de la polimerización parece complejo, ya que cuando se estudia el comportamiento electroquímico del monómero en diferentes disolventes, o empleando distintos electrolitos en el mismo disolvente, se llega a distintos resultados: obtención de productos no poliméricos, obtención de polímeros en disolución, o generación de películas poliméricas con diferentes propiedades (2-4).

Dos enfoques son posibles para estudiar los procesos de la electropolimerización: desde el punto de vista científico o tecnológico.

Desde el punto de vista científico, el flujo de una corriente anódica a través de un sistema electroquímico formado por un monómero, un disolvente y un electrolito puede iniciar las siguientes reacciones:

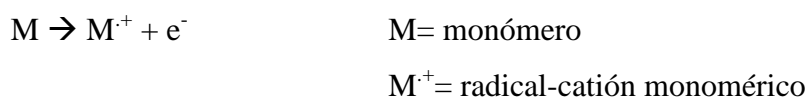
1. Formación de una capa de óxidos sobre el metal.
2. Oxidación del monómero sobre el metal, o el metal-capas de óxidos.
3. Oxidación del disolvente.
4. Oxidación del electrolito.

Si el proceso desarrolla una polimerización con recubrimiento del electrodo, la naturaleza química del electrodo cambia después de unos segundos de polimerización desde un electrodo metálico a un electrodo polimérico. Las reacciones anteriores ocurrirán a diferentes potenciales sobre el nuevo electrodo. Aparece una nueva interfase metal-polímero, además de la del polímero en crecimiento-disolución. Se producirán nuevas reacciones:

5. Oxidación del polímero.
6. Degradación del polímero.

### 1.5 Proceso de iniciación

Para que se produzca una polimerización anódica iniciada electroquímicamente se tienen que generar sobre el electrodo radicales-cationes por el flujo de la corriente (5). Cuando estos cationes son generados a partir del monómero tenemos una electropolimerización directa. Sobre el electrodo se produce la transferencia:



Si los radicales-cationes iniciales son generados a partir de otras moléculas, disolvente o aniones, tiene lugar una electroiniciación indirecta (6).

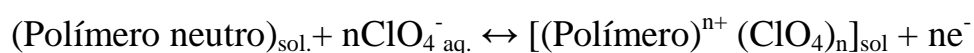
### 1.6 Propiedades electroquímicas (7-9)

Todas las propiedades electroquímicas se basan en la facilidad de los polímeros conductores para ser oxidados de forma progresiva, desde el estado neutro, en un medio electrolítico. La manera más sencilla de llevar a cabo el proceso es mediante un barrido de potencial. El estado oxidado es un compuesto no estequiométrico cuya composición en peso del contraión varía entre cero y el 50 %. El grado de oxidación alcanzado está relacionado con la carga consumida por lo que se puede conseguir cualquier grado

intermedio sin más que detener el barrido de potencial al llegar a la carga correspondiente.

El proceso es reversible, por lo tanto se puede recuperar cualquier grado de oxidación menor, o el estado neutro por reducción mediante un barrido catódico.

Los diferentes estados de oxidación se pueden conseguir pasando la correspondiente carga anódica o catódica empleando cualquiera de las técnicas electroquímicas disponibles.



### 1.7 Capacidad de almacenamiento de carga

Se define como la carga almacenada por unidad de masa de un polímero oxidado. Conocida la masa de una película polimérica, se somete a un barrido de potencial en un medio electrolítico entre dos límites definidos. Por integración de la rama anódica se obtiene la carga almacenada en el polímero. Por integración de la rama catódica se obtiene la carga recuperada. Si los límites fueron elegidos en el intervalo de comportamiento redox reversible, ambas cargas serán iguales. En cociente entre la carga y la masa de la película del polímero nos da la capacidad de almacenamiento ( $\text{mC} \cdot \text{mg}^{-1}$ ).

La carga/descarga pueden ser efectuadas, así mismo, mediante ondas cuadradas de potencial o de corriente.

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.

La capacidad de almacenamiento depende mucho de las condiciones de síntesis. Realizando ciclos continuos de carga/descarga se llegan a 10.000 ciclos con un descenso de un 20% en la capacidad de carga. Películas delgadas son electrocromáticas por lo que son autoindicadoras del estado de carga o descarga.

## **1.8. Propiedades electrocrómicas (10-12)**

Películas finas de polímero 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.

## **1.9. Aplicaciones tecnológicas (13-16)**

Los polímeros generados mediante métodos electroquímicos pueden ser utilizados en diferentes aplicaciones tecnológicas como pueden ser la microelectrónica, óptica, blindajes electromagnéticos o iónicos, conductores electrónicos, películas calefactoras, diodos emisores de luz, etc. A continuación se detallan algunas de estas aplicaciones.

### **1.9.1 BATERÍAS**

Los procesos de oxidación/reducción de un electrodo polimérico pueden ser considerados como procesos de carga/descarga. 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 y la potencia liberada depende de la cinética de reducción.

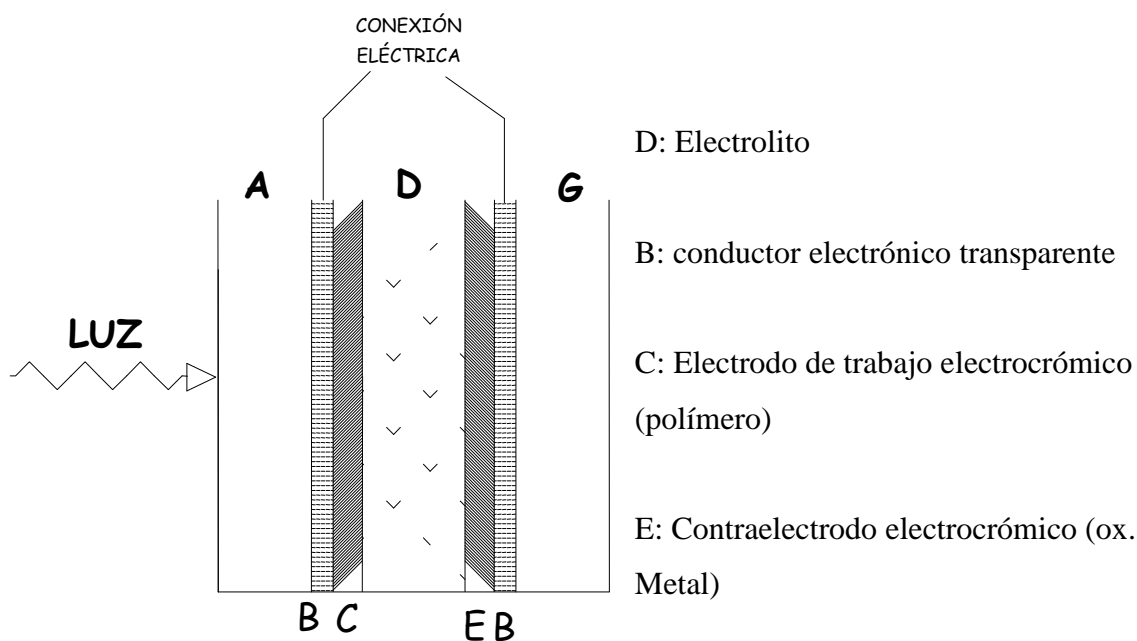
### **1.9.2 DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS**

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: ventanas inteligentes, dispositivos de visualización, pantallas planas, etc.

### *Ventanas inteligentes*

Permiten el control de la luz capaz de penetrar en un espacio cerrado. La más utilizada es la estructura tres capas C/D/E. La oxidación del polímero provoca un cambio del color e incrementa su reflectividad. La simultánea reducción del óxido (capa E) 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 desciende y la reflectividad aumenta. Durante la reducción polimérica ocurre el proceso inverso.



La intensidad puede ser controlada manualmente o automáticamente mediante la conexión de un suministrador potencial con un fotomultiplicador a través de un microprocesador y un programa que defina el nivel de intensidad requerido.

### ***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 0.1s para pantallas planas.

### ***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.

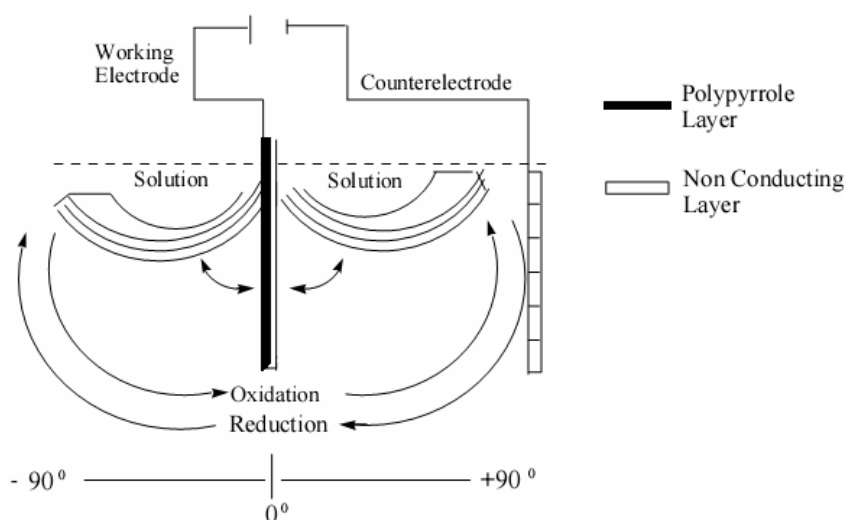
### ***Filtros ópticos***

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



### 1.9.3 MÚSCULOS ARTIFICIALES

Considerando los músculos como dispositivos electrónicos tenemos que un pulso eléctrico llega desde el cerebro a través de un sistema nervioso desencadenando reacciones químicas y provoca un cambio en el volumen con el consiguiente movimiento macroscópico. Se desarrolló un sistema de dos capas (polímero conductor/polímero no conductor, adherente y flexible) para transformar los movimientos moleculares microscópicos en movimientos macroscópicos; se consiguió que el electrodo describiera un movimiento angular de  $180^\circ$  capaces de levantar 1000 veces su peso. (Te falta una referencia)



### 1.9.4 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.

Gran parte del pulso nervioso está relacionado con el intercambio de cationes  $K^+$ ,  $Na^+$  o  $Ca^{2+}$  principalmente. Se necesita un compuesto capaz de intercambiar cationes y se consigue en laboratorio con un polielectrolito-polímero conductor sintetizado electroquímicamente.

### **1.9.5 OTRAS APLICACIONES**

#### ***Supercondensadores o condensadores redox***

La capacidad de almacenar carga en la superficie del material y en el interior 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.

#### ***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: sólo algunos cationes pueden migrar en un campo eléctrico transversal: membrana catiónica. Al oxidar la película los cationes son repelidos por las cargas positivas, sólo los aniones pueden pasar: membrana aniónica. El tamaño de los iones migratorios se puede regular con el potencial.

#### ***Electrodos***

Como los materiales conductores los polímeros conductores pueden ser utilizados como electrodos, como catalizadores de reacciones electroquímicas, en pilas de combustibles, como electrodos transparentes, como electrodos modificados para electroanálisis, etc.

### ***Materiales inteligentes***

Las aplicaciones más importantes desde este punto de vista son los actuadores, sensores y transductores. Todos ellos están basados en las propiedades redox. Los actuadores más importantes se basan en aumentos/descensos de la longitud durante la oxidación/reducción capaces de abrir o cerrar un circuito eléctrico. Los sensores y transductores se basan en cambios de la conductividad, o del color, cuando cambia de estado de oxidación, o en la transformación de una señal química en eléctrica por oxidación o reducción del material.

### ***Aplicaciones médicas***

Muchos de los sensores y electrodos enzimáticos tienen aplicaciones médicas. Sin embargo, la capacidad que tienen los polímeros conductores de ser oxidados en presencia de compuestos bioactivos iónicos permite la posibilidad de implantar materiales dopados y controlar la emisión del compuesto bioactivo directamente en el torrente sanguíneo.

### ***Modulador del pH***

Algunos polímeros conductores emiten y aceptan protones durante la oxidación/reducción. Este hecho puede ser aplicado para modular la concentración de protones alrededor del electrodo usando diferentes pulsos de potencial o corriente.

### ***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 usada en dispositivos multicapa fotoconductores semiconductores/películas electrocrómicas para sistemas electrofotográficos.

## **CAPÍTULO 2:**

# **OBJETIVOS DEL TRABAJO**

El presente proyecto se ha elaborado fijándose tres objetivos principales:

### **1 Estudio de la síntesis PPy/ PVS mediante voltametría cíclica**

El objetivo principal del proyecto es el estudio de la síntesis de un polímero conductor utilizando Polipirrol (PPy) y Polivinilsulfonato (PVS) mediante voltametría cíclica.

El tipo de polímero generado dependerá de varios factores, como pueden ser la velocidad a la que se lleva a cabo los barridos de potencial, el máximo potencial de oxidación alcanzado durante los ciclos o la concentración de monómero o de electrolito utilizado.

### **2 Propiedades redox del polímero PPy/PVS generado mediante voltametría cíclica.**

Se trata de estudiar el comportamiento del polímero PPy/PVS generado mediante voltametría cíclica y compararlo con el comportamiento del mismo polímero sintetizado a potencial constante.

### **3 Influencia del electrolito y el disolvente en la oxido/reducción del polímero.**

Durante el proceso de oxidación y reducción de un polímero se ha observado que tiene una gran influencia el tipo de disolvente y de electrolito que se use. En una primera parte se emplearán dos disolventes: agua y acetonitrilo manteniendo un mismo electrolito. Posteriormente usaremos tres electrolitos distintos caracterizados por tener cationes y aniones de distinto tamaño, lo que afectará a la entrada y salida de los contraiones durante la oxido/reducción del polímero.

**CAPÍTULO 3:**

**EQUIPOS UTILIZADOS**

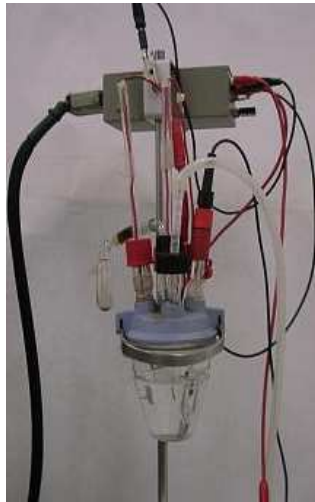
A continuación se describen los equipos y aparatos que utilizados para en la obtención de resultados:

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



*Figura 3.1: Potenciostato/Galvanostato PAR 273A.*

**3.2 Celda electrolítica:** utilizada para la realizar los ensayos del trabajo. En ella se introduce una disolución de electrolito, necesario para que exista conductividad eléctrica y poder cerrar el circuito. A través de los orificios de la tapa se introducen los tres electrodos y el burbujeador de Nitrógeno.



*Figura 3.2: Celda Electrolítica*

**3.3 Balanza ST 100:** Balanza con precisión de hasta la diez milésima parte del gramo, utilizada para la pesada de solutos en las diferentes disoluciones realizadas.



*Figura 3.3: Balanza ST 100*



**3.4 Ultrasonidos JP Selecta:** Utilizado para la preparación de la disolución de KCl en agua, disolución que se emplea como protectora del electrodo de referencia.



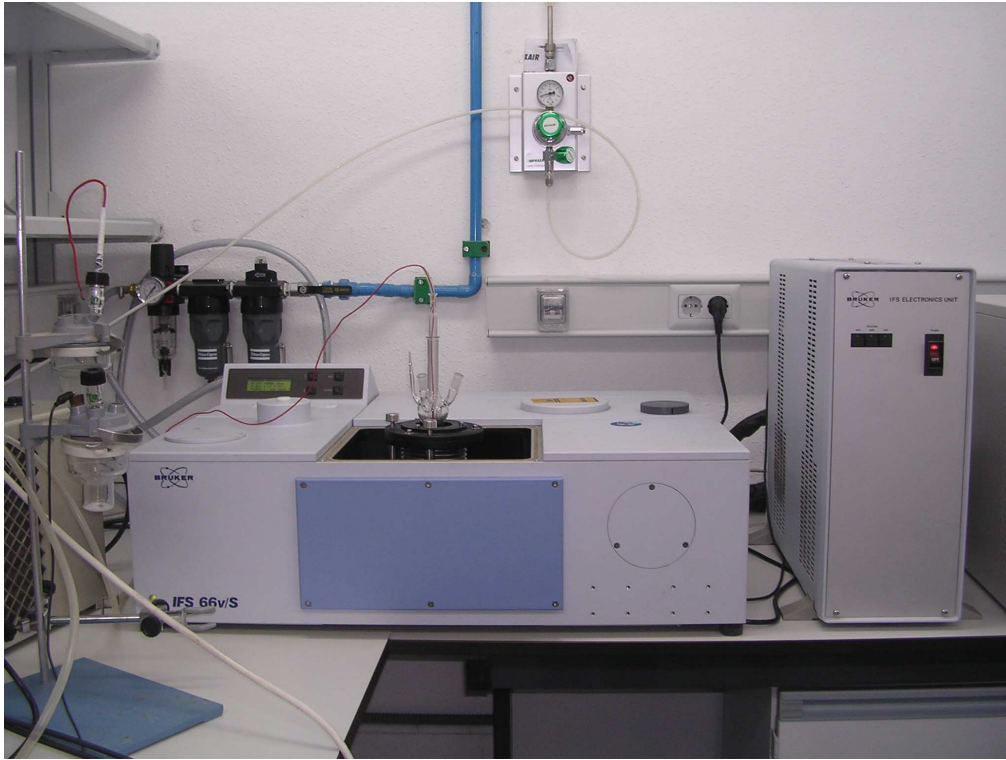
*Figura 3.4: Ultrasonidos JP Selecta*

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



*Figura 3.5: Microscopio electrónico Hitachi S-3500N*

**3.6 Espectrómetro de Infrarrojo Broker IFS-66V.** Mediante la espectroscopía de infrarrojos con Transformada de Fourier realizada al mismo tiempo que se barre el potencial, se puede conocer la estructura del polímero y cómo se reorganiza éste durante el ciclado.



*Figura 3.6: Espectrómetro de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) Broker IFS-66V.*

**CAPÍTULO 4:**

**REACTIVOS Y SÍNTESIS**

## 4.1 Reactivos

Las soluciones para la síntesis del polímero se prepararon utilizando como disolvente agua desionizada, Mili-Q, con una resistividad mayor de 18 MΩ. Esta agua, además, se utilizó para limpiar todo el material utilizado con el fin de eliminar cualquier contaminación debida a la presencia de iones o impurezas indeseadas.

Para la polimerización se usó como monómero Pirrol suministrado por Fluka, con una riqueza >97%, el cual fue destilado antes de su utilización. Como electrolito fue usado el Polivinil Sulfonato Sódico (PVS-Na) de Aldrich tal y como fue recibido. La disolución de síntesis fue siempre acuosa debido a la insolubilidad del PVS-Na en otros disolventes orgánicos.

El estudio de las propiedades redox de las películas de PPy/PVS se ha llevado a cabo usando en ocasiones Acetonitrilo con un contenido en agua menor del 0.01 %, fabricado por Merck. En este estudio se han usado como electrolitos soporte el Perclorato de Litio (LiClO<sub>4</sub>) de la casa Fluka, el Perclorato de Tetrabutyl Amonio (TBAP) suministrado por Fluka y el Trifluoro Metano Sulfonato de Litio (TFMS) de Aldrich. Los tres electrolitos se utilizaron como se recibieron.

Todas las disoluciones realizadas fueron desoxigenadas burbujeándolas con Nitrógeno gas. Además, durante todos los ensayos electroquímicos se mantuvo un flujo constante de Nitrógeno por encima de la disolución con el fin de evitar la entrada de oxígeno en la celda electrolítica.

Todas las medidas electroquímicas se realizaron usando una celda electrolítica de tres electrodos (electrodo de trabajo, contraelectrodo y electrodo de referencia). Tanto el electrodo de trabajo como el contraelectrodo utilizados fueron placas de Platino y como electrodo de referencia se usó un Ag/AgCl. Una vez terminados los ensayos, el electrodo de referencia se conservaba en una disolución 3M de KCl.

## 4.2 Síntesis

La síntesis del polímero PPy/PVS se realizó siguiendo los siguientes pasos:

### 4.2.1 *Destilación del Polipirrol.*

Utilizando una columna de destilación con refrigeración a contracorriente y bomba de vacío para mejorar su rendimiento, se destila el monómero. Dicho monómero viene de fábrica con una pureza inferior al 97%, con un aspecto oscuro debido a las impurezas y oligómeros.

Una vez destilado presenta aspecto incoloro y es conservado a temperaturas entre  $-10^{\circ}\text{C}$  y  $-8^{\circ}\text{C}$  para su mejor conservación.

Aplicábamos también corriente de nitrógeno sobre el Polipirrol antes de guardarlo en la cámara frigorífica para evitar su contaminación por oxígeno.

### 4.2.2 *Preparación de los electrodos*

El electrodo de trabajo utilizado es de Platino con una superficie aproximada de  $1\text{ cm}^2$ , mientras que contraelectrodo es un poco más grande, aproximadamente  $1.5\text{ cm}^2$ , siendo del mismo material.

Antes de su utilización nos aseguramos de que estén completamente libres de impurezas para evitar problemas en el ensayo. Para ello utilizamos una llama oxidante, poniendo al rojo vivo el electrodo y eliminando así cualquier impureza o resto de polímero de experiencias previas. Posteriormente, se lava con Mili-Q para asegurarnos de su absoluta limpieza.

Una vez limpios los colocamos en la celda eletrolítica asegurándonos de que están colocados de manera correcta.

Por último, el electrodo de referencia lo enjuagamos con agua y lo introducimos en la celda.

### 4.2.3 *Preparación de la disolución*

Para la preparación de la disolución, se limpia todo el material antes de su utilización, con jabón primero y enjugando con agua destilada y posteriormente con Mili-Q.

Una vez limpio todo, se prepara una disolución 0.1 M de Pirrol y 0.05 M de PVS-Na. Para ello, introducimos en un matraz de 50 mL, 350  $\mu$ L de Pirrol y 0.29 mL de Polivinil Sulfonato, y enrasamos el matraz hasta los 50 mL. Posteriormente la disolución se introduce en la celda electrolítica donde se procede a su desoxigenación con una corriente de nitrógeno durante 15 minutos.

Una vez que la disolución está desoxigenada y la celda está totalmente montada, se deja pasar nitrógeno sobre la superficie de la disolución y se procede a la síntesis del polímero.

### 4.2.4 *Síntesis del polímero*

Haciendo uso del potencióstato/galvanostato, aparato controlado por un ordenador, se realizaba la síntesis del polímero. El ordenador envía órdenes al potencióstato mediante un software, en nuestro caso mediante el programa Echem 250.

En este proyecto se trabajó exclusivamente con Voltametría Cíclica, técnica en la que se aplica un barrido de potencial, empezando por potencial cero ascendiendo hasta un potencial positivo máximo, descendiendo de nuevo hasta un potencial negativo máximo y volviendo al potencial cero. El programa nos permite fijar los potenciales máximos alcanzados, tanto positivos como negativos, así como la velocidad de barrido, el número de ciclos, etc.

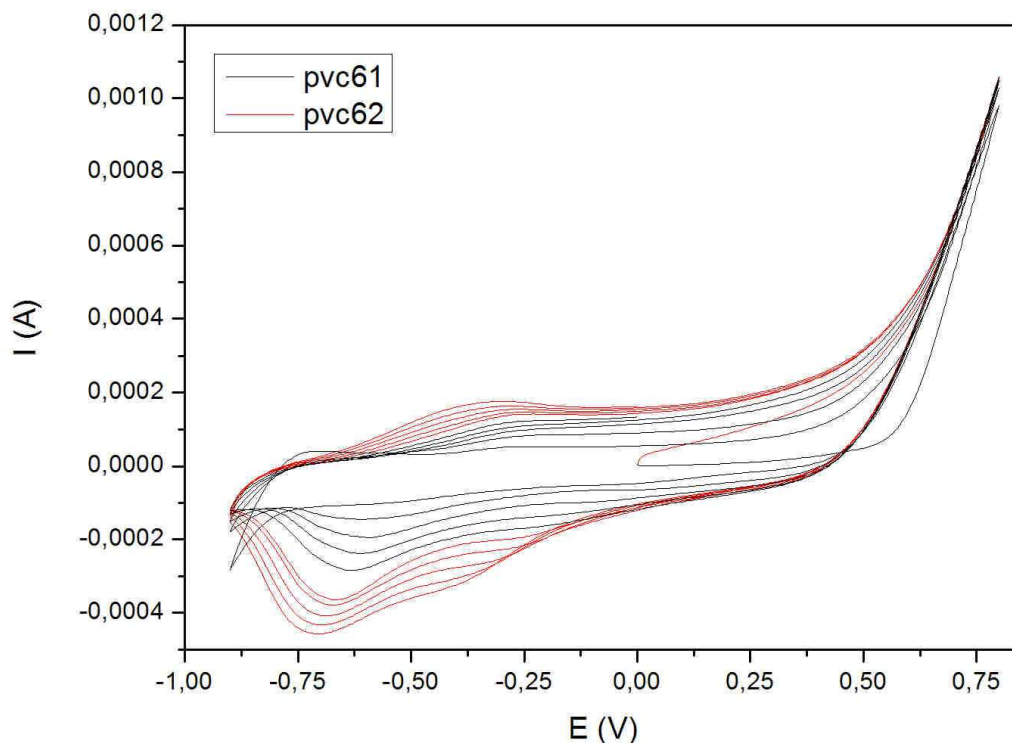
Main		Edit		New technique		Get setup		Save setup		Run		Help		setup	
CYCLIC VOLTAMMETRY								Setup not saved							
Comment		CO													
Purge Time	PT	240	s	Initial Pot.	IP	0.0000	U								
Cond. Time	CT	pass	s	Vertex 1 Pot.	V1	-800.0E-3	U								
Cond. Pot.	CP	pass	U	Vertex Delay	VD	pass	s								
Dept. Time	DT	pass	s	Vertex 2 Pot.	V2	800.0E-3	U								
Equil. Time	ET	15	s	Final Pot.	FP	0.0000	U								
Scan Rate	SR	20.00	mV/s	Curr. Range	CR	Auto									
Scan Incr.	SI	2.000	mV	No. of Cycles	NC	1									
Step Time	ST	100.0E-3	s	Store Cycle	SC	1									
No. of Points	NP	1601				IR Mode	IR	none							
Acq. Mode	AM	4/4				Uncomp. Res.	RU	0.0000	ohms						
Rise Time	RT	high stability				Filter	FL	Off							
Working Elec.	WE	Solid				Ref. Elec.	RE	User	0.0000	U					
Elec. Area	AR	1.000	cm <sup>2</sup>				AUX A/D	AU	no						
M250															
M273A[14]?															

Durante la polimerización trabajamos con un potencial máximo positivo (Vertex 2 Pot.) igual a 0.8 V y el máximo negativo (Vertex 1 Pot.) -0.8 V, comenzando y terminando ('Initial' y 'Final Pot.') el ciclo en potencial 0 V.

En el proceso de oxidación a potenciales altos, el monómero de pirrol se va depositando sobre el electrodo formando cadenas poliméricas largas, es decir, formando cadenas de polipirrol, quedando el electrodo de trabajo recubierto por ambas caras por una capa de este polímero.

A continuación se muestra un ejemplo de la gráfica resultante en una polimerización, trabajando a una velocidad de barrido de 50 mV/s y aplicando 10 ciclos (en dos experimentos de 5 ciclos cada uno).

## Polimerización



### 4.2.5 Estudio del polímero en diferentes electrolitos

Una vez sintetizado el polímero se estudió el comportamiento de éste en diferentes disoluciones mediante voltametría cíclica.

En primer lugar se estudió el comportamiento en disolución de  $\text{LiClO}_4$ , disuelto tanto en agua Mili-Q como en Acetonitrilo. Para ello se pesaron 1,0639 gr de  $\text{LiClO}_4$  en la balanza de precisión, se introdujo en un matraz aforado de 100 mL y se enrasó con el disolvente, ya fuera agua o Acetonitrilo, consiguiendo así una disolución 0.1 M de la sal.

Después se estudió con disolución de Perclorato de Tetrabutilamonio, procediendo de manera semejante, tomamos 3,4192 gr del soluto y enrasamos con el disolvente, en este caso siempre se trabajó con Acetonitrilo, consiguiendo que la concentración de la disolución fuera de 0,1 M.

Por último, se procedió de la misma manera utilizando como soluto Trifluoro Metano Sulfonato de Litio, tomando 1,6251 gr y utilizando Acetonitrilo como disolvente, en un matraz de 100 mL conseguimos la disolución 0.1M deseada.

Todas las disoluciones, antes de su utilización, fueron desoxigenadas con Nitrógeno.



**CAPÍTULO 5:**  
**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### 5.1 Introducción.

En este capítulo describiremos los experimentos realizados y los resultados obtenidos.

Se ha llevado a cabo la polimerización mediante voltametría cíclica(VC) de la película de PPy/PVS sobre un electrodo de Pt plano. La síntesis se realizó usando una disolución acuosa de Pirrol 0.1 M y PVS-Na 0.05 M.

Este proyecto supone una continuación de los trabajos que se llevaron a cabo en el laboratorio de Electroquímica y Materiales Inteligentes de la Universidad Politécnica de Cartagena[17, 18]. En ellos se sintetizaron películas de PPy/PVS en el mismo medio a un potencial constante de +0.8 V. El comportamiento redox de las películas de PPy/PVS en Acetonitrilo, usando como electrolito soporte el LiClO<sub>4</sub>, se estudió mediante VC, EDX y FTIR *in situ*. Tanto en VC como en FTIR se observó un crecimiento de la respuesta a medida que se aumentaba el número de barridos de potencial. Este hecho fue interpretado teniendo en cuenta que el PVS<sup>-</sup> es un polielectrolito que se estabiliza en el seno del polímero y que no es expulsado hacia la disolución al someter a la película a una reducción. Esto hace que al reducir el polímero deban penetrar cationes desde la disolución, para compensar la carga negativa del PVS<sup>-</sup>. Sin embargo, este proceso es lento, debido a que el PVS<sup>-</sup> es muy insoluble en medio AN, por lo que el polímero estará compacto y los cationes que se encuentra solvatados por moléculas de AN en la disolución ven dificultada su incorporación a la matriz polimérica. A medida que ciclamos, la carga de los picos anódico y catódico va creciendo lentamente en cada ciclo, hasta alcanzar un comportamiento estable. Este resultado nos dice que la película se va activando lentamente a medida que van penetrando más cationes en el interior del polímero. Sin embargo, estos cationes forman pares iónicos con los grupos sulfonato del PVS<sup>-</sup> y, por tanto, quedan fijos dentro del polímero, haciendo que el intercambio en los procesos de oxido-reducción de la película polimérica sea principalmente aniónico.

En las mismas referencias[17,18] se comparó el comportamiento de las películas de PPy/PVS con las de PPy/CLO<sub>4</sub>. Para estas últimas el comportamiento voltamérico y FTIR fue casi estable desde el segundo ciclo voltamérico. Por otra parte, el estudio de PPy/PVS en una disolución acuosa de LiClO<sub>4</sub> producía también un comportamiento estable desde el inicio, lo que nos demostraba que era el contraión, PVS<sup>-</sup>, y el disolvente, AN, los responsables de este comportamiento anómalo.

En esta memoria se ha planteado el llevar a cabo una polimerización de PPy/PVS mediante voltametría cíclica, es decir, mediante barridos de potencial, con el objeto de observar si el comportamiento de las películas sintetizadas barriendo el potencial en medio acuoso generaba películas con distinta estructura y, por tanto, con un comportamiento distinto al obtenido cuando la polimerización se lleva a cabo a potencial constante. Además, se han usado distintos electrolitos para comprobar la influencia del catión y del anión en el proceso redox. De esta forma, se ha usado el F<sub>3</sub>CSO<sub>3</sub>Li, que posee un anión con un tamaño muy superior al del ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> y el Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, cuyo catión es mayor que el Li<sup>+</sup>.

## 5.2 Polimerización de PPy/PVS mediante Voltametría Cíclica.

La síntesis del polímero PPy/PVS se realizó mediante voltametría cíclica, barriendo desde un potencial suficientemente catódico,  $-0.9\text{ V}$ , para poder observar el pico de reducción de la película formada, hasta un potencial anódico en el que se produzca la deposición del polímero sobre el electrodo. Se ha hecho un estudio previo de la polimerización variando el potencial máximo de oxidación. Las Figuras 5.1, 5.2 y 5.3 muestran 15 ciclos entre  $-0.9\text{ V}$  y  $+0.6\text{ V}$ ,  $+0.7\text{ V}$ ,  $+0.8\text{ V}$ ,  $+0.9\text{ V}$  y  $+1.0\text{ V}$ . Como se deduce del tamaño del pico catódico, a medida que se alcanza un mayor potencial anódico la cantidad de polímero depositado es mayor.

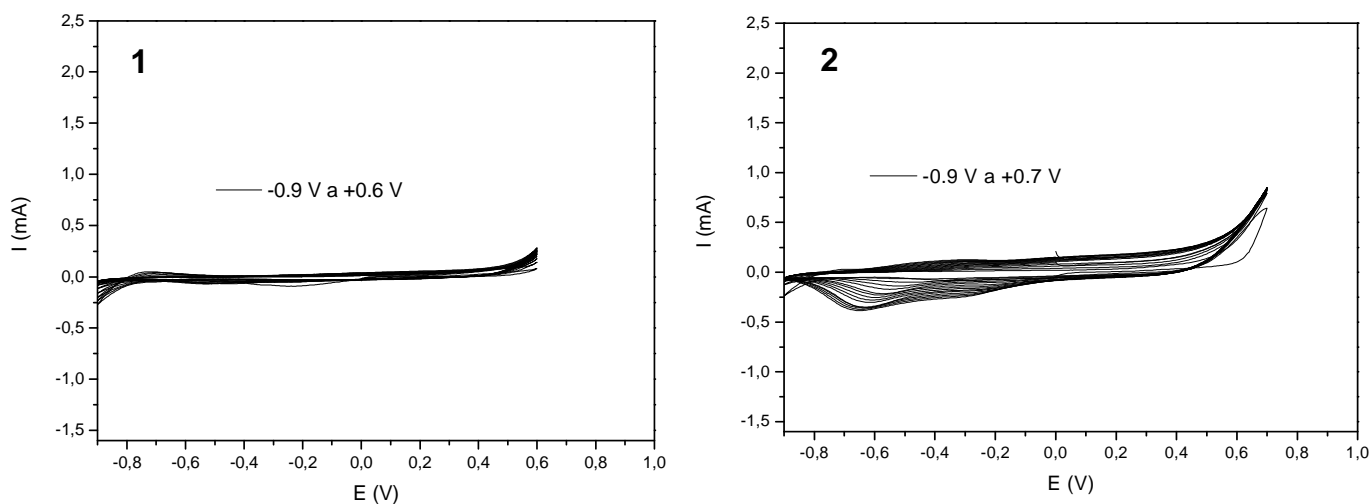


Figura 5.1. Polimerización del polímero PPy/PVS a diferentes potenciales. La figura 1 representa la polimerización a potencial  $-0.9\text{ V}$  a  $0.6\text{ V}$ . La figura 2 con potencial  $-0.9\text{ V}$  a  $0.6\text{ V}$ .  $V_b=50\text{ mV/s}$ .

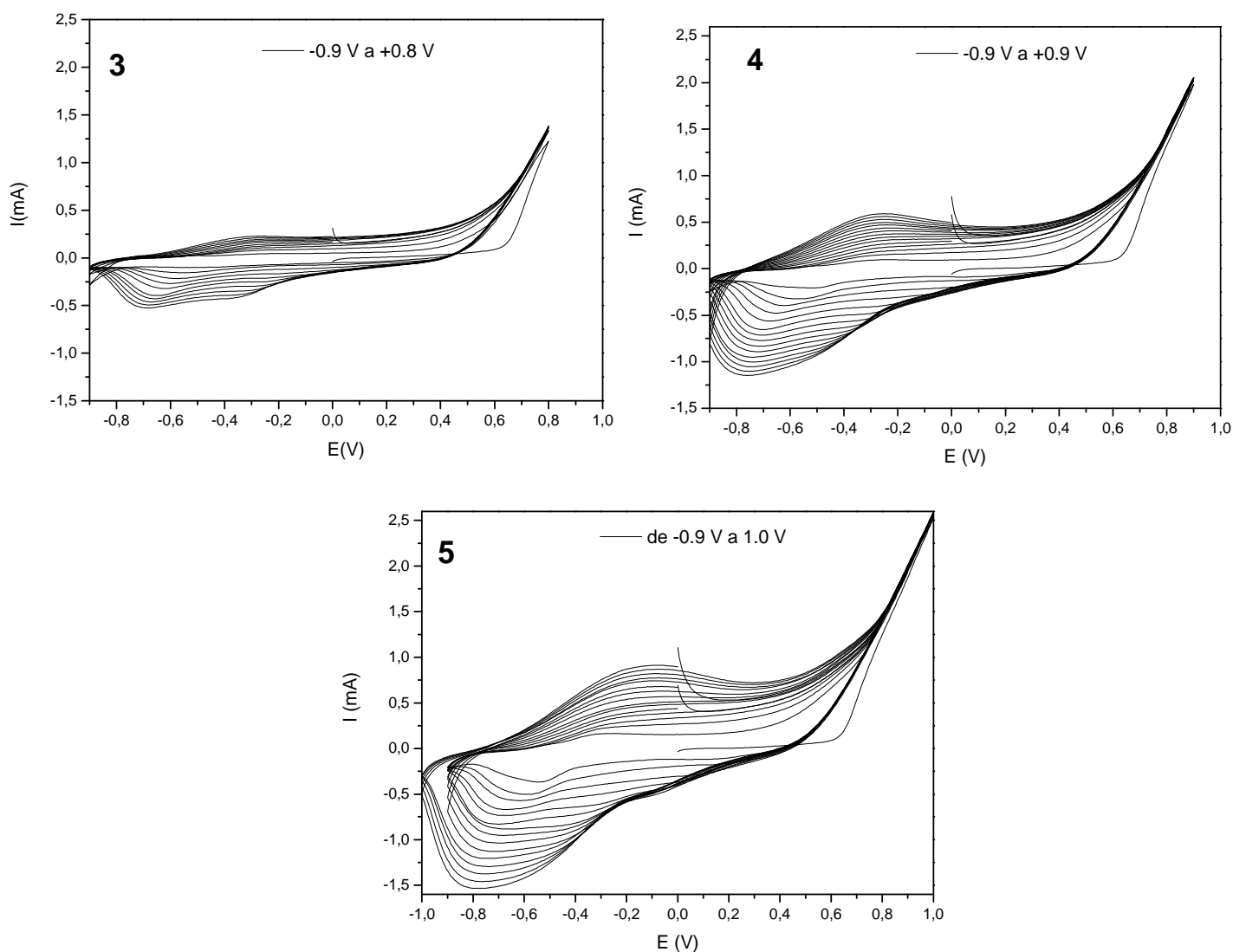


Figura 5.2. Polimerización del polímero PPy/PVS a diferentes potenciales[continuación]. La figura 3 representa la polimerización a potencial  $-0.9\text{ V}$  a  $0.8\text{ V}$ , la figura 4 con potencial  $-0.9\text{ V}$  a  $+0.9\text{ V}$ , y la figura 5 de  $-0.9\text{ V}$  a  $+1\text{ V}$ .  $V_b=50\text{ mV/s}$ .

Por otra parte, la velocidad de barrido( $V_b$ ) también influye en la cantidad de polímero depositado sobre el electrodo, ya que para un mismo rango de potenciales, a menor  $V_b$  aplicaremos durante más tiempo un potencial en el que se sintetiza polímero. Las figuras 5.3 y 5.4 muestran los voltagramas registrados durante la síntesis de películas de PPy/PVS a 10, 20, 50, 100, 150 y 200 mV/s. Se ha representado la intensidad de corriente dividida por la Velocidad de barrido ( $V_b$ ), con el objetivo de poder comparar con mayor facilidad el tamaño de los picos resultantes.

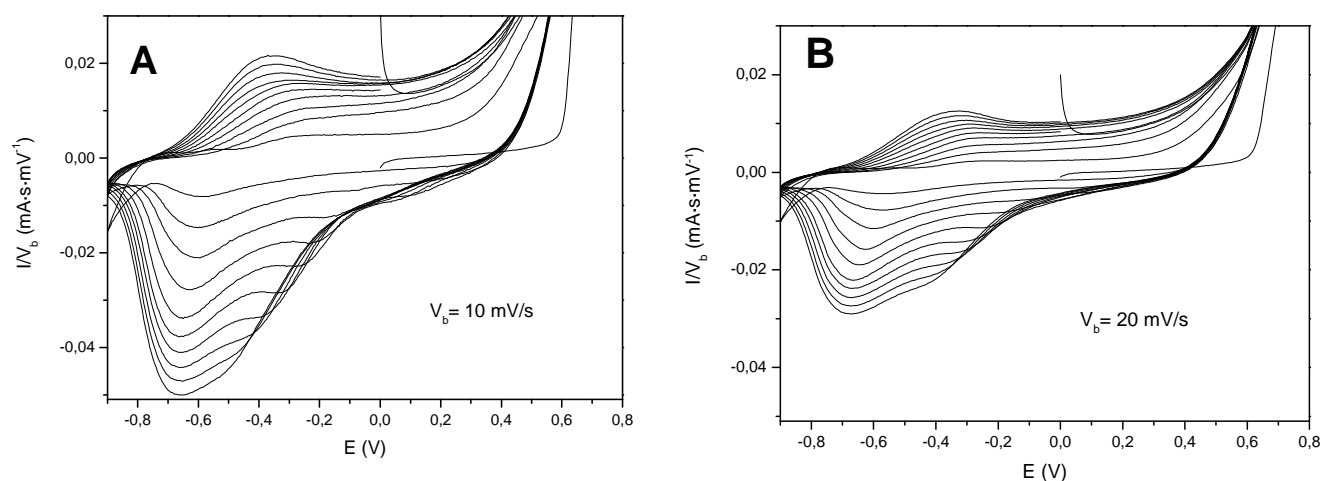


Figura 5.3. Polimerización del polímero PPy/PVS a distintas  $V_b$ : A) 10 mV/s y B) 20 mV/s. Rango de potencial: -0.9 V y 0.8 V. Se ha representado en el eje de ordenadas la Intensidad de Corriente dividida por la velocidad de barrido.

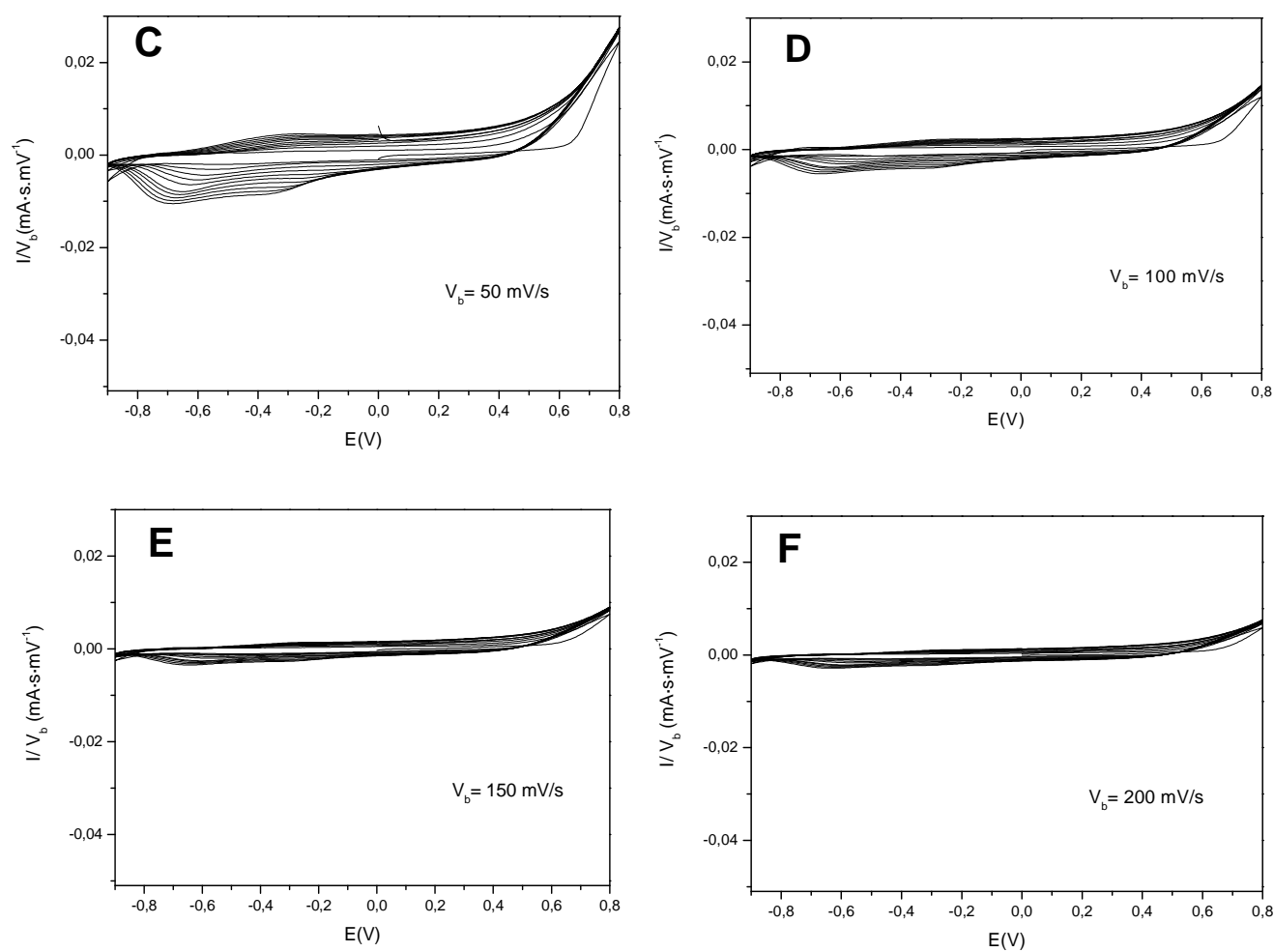


Figura 5.4. Polimerización del polímero PPy/PVS a distintas  $V_b$  [Continuación]: C)  $V_b=50$  mV/s, D)  $V_b=100$  mV/s, E)  $V_b=150$  mV/s y F)  $V_b=200$  mV/s. Rango de potencial: -0.9 V y 0.8 V.

En nuestro caso, se ha elegido para llevar a cabo la polimerización de las películas de PPy/PVS mediante voltametría cíclica, un potencial de oxidación máximo de +0.8 V. Este potencial es lo suficientemente alto como para depositar una cantidad considerable de polímero en cada ciclo, a la vez que no llegamos a potenciales tan altos en los que se pueda producir la degradación del polímero debido a que estamos trabajando en medio acuoso. Además, en los casos en los que se alcanza un potencial de oxidación mayor de +0.8 V el pico de reducción, correspondiente a la película generada, empieza a desplazarse hacia potenciales muy negativos, haciendo que no se pueda medir bien su carga.

En la última parte de este proyecto se ha decidido usar como potencial máximo de oxidación +1.0 V, en vez de +0.8 V, ya que se pretende obtener películas de mayor grosor.

Por otra parte, hemos elegido una velocidad de barrido de 50 mV/s, debido a que ésta nos permite obtener una cantidad razonable de polímero por ciclo sin tener que esperar en exceso para sintetizar la película. Además, a esta  $V_b$  podemos observar el pico de reducción de la película generada dentro del rango de potenciales elegido, sin alcanzar potenciales más negativos que -0.9 V.

En todos los casos se observa un aumento rápido de la intensidad a potenciales de oxidación superiores a los +0.4 V, lo que indica el comienzo de la polimerización. A partir de este momento el potencial en el que se inicia este incremento drástico de intensidad lo denominaremos potencial de inicio de polimerización y lo designaremos por PIP. Una vez que se alcanza el potencial de +0.8 V, se cambia el sentido del barrido, la intensidad no cae rápidamente a cero, sino que se observa un entrecruzamiento de las curvas que ha sido relacionado con el proceso de nucleación que se produce durante la formación del polímero [19]. En el semiciclo inverso se continúa depositando polímero sobre el electrodo, como ha sido publicado con anterioridad en un estudio llevado a cabo usando la microbalanza de cuarzo [20].

Además, existe una gran diferencia entre el primer ciclo y los siguientes. En el primero, el PIP aparece a potenciales más positivos que en los siguientes ciclos. Este

hecho nos indica que el proceso de polimerización necesita un menor gasto energético cuando algo de polímero ha sido previamente depositado sobre el electrodo, mientras que en el primer ciclo donde la polimerización se realiza directamente sobre el Pt limpio el gasto energético es mayor. Es decir, la electropolimerización de PPy/PVS es catalizada por el polímero depositado en ciclos anteriores, como ya se ha observado para otros sistemas poliméricos [21]. Además, se aprecia una clara diferencia entre la forma que tiene la subida de corriente en el primer ciclo con respecto a los siguientes, indicando la existencia de un mecanismo de polimerización distinto para un caso y otro.

El incremento de intensidad observado a potenciales altos está relacionado con la carga invertida en sintetizar el polímero. De esta forma, podemos calcular la carga consumida durante una polimerización integrando esta parte del voltagrama, tanto en el ciclo de ida como de vuelta. La figura 5.5 recoge la carga de polimerización para una síntesis realizada a 50 mV/s, con respecto al número de ciclos voltamétricos. La relación lineal obtenida nos indica que en cada ciclo se gasta aproximadamente la misma cantidad de carga:  $9.30 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

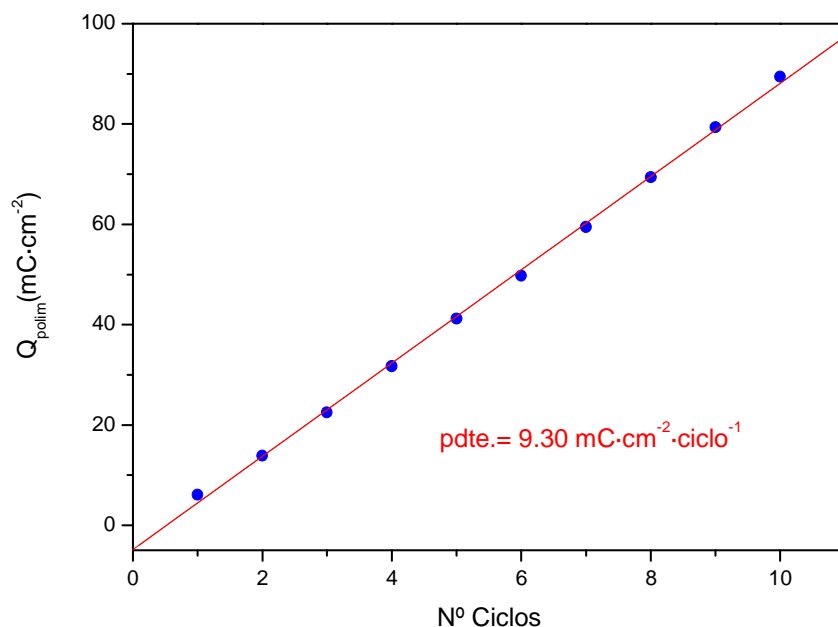


Figura 5.5. Carga empleada en la síntesis del PPy/PVS mediante voltametría cíclica. Se representa la carga acumulada con el número de ciclos.  $V_b = 50 \text{ mV/s}$ .



Por otra parte, como se puede observar en las figuras 5.1-5.4, los picos de reducción y oxidación van creciendo a medida que aumenta el número de ciclos, lo que nos confirma que se incrementa la cantidad de polímero depositado sobre el electrodo. La figura 5.6 muestra la carga del pico de reducción, que es proporcional al polímero depositado, con respecto al número de ciclos, para una polimerización llevada a cabo a 50 mV/s. El aumento de la carga de reducción es prácticamente lineal hasta el octavo ciclo.

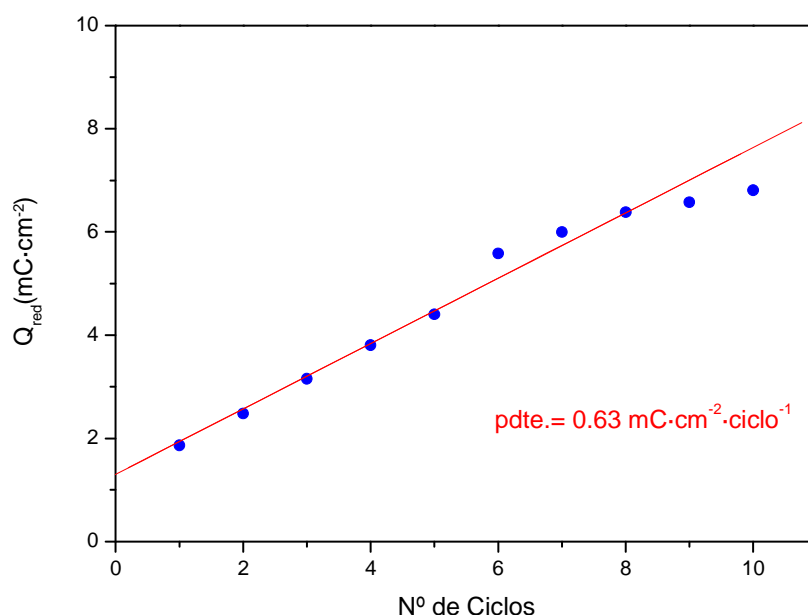


Figura 5.5. Variación de la carga del pico de reducción a medida que aumenta el número de ciclos durante la síntesis de una película PPy/PVS.  $V_b = 50$  mV/s.

### 5.3 Estudio del polímero PPy/PVS en medio Acetonitrilo, usando como electrolito soporte una disolución de $\text{LiClO}_4$ 0.1 M.

#### 5.3.1 Voltametría Cíclica de una película delgada de PPy/PVS en $\text{LiClO}_4$ 0.1 M/AN.

Una vez que se ha generado la película de polímero PPy/PVS en medio acuoso, la lavamos con agua y AN y la secamos. Posteriormente, la introducimos en una disolución 0.1 M de  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$  para estudiar su comportamiento redox.

Cuando la película se somete a ciclos voltamétricos entre +0.8 V y -0.8 V, la carga observada para los procesos de oxidación/reducción en los primeros ciclos es muy pequeña. Sin embargo, a medida que vamos ciclando el voltagrama crece, hasta

alcanzar un comportamiento estable después de 50 ciclos. Este comportamiento se muestra en la figura 5.7, el cuál coincide cualitativamente con el observado para una película PPy/PVS sintetizada a potencial constante y sometida a ciclos voltamétricos en este mismo medio [17,18]. El incremento de la carga del pico anódico y catódico con el número de ciclos se recoge en la figura 5.8. Un crecimiento rápido en los ciclos iniciales es seguido por uno más moderado a partir del décimo ciclo, tendiendo asintóticamente hacia un valor máximo de carga, en este caso se obtuvo un valor de  $6.5 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ , después de 50 ciclos.

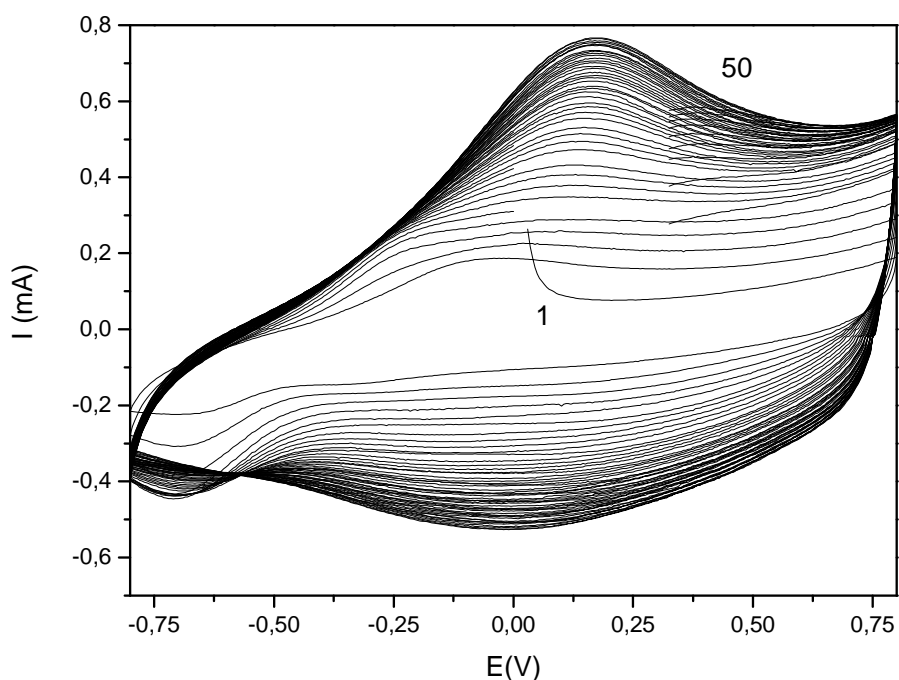


Figura 5.7. Estabilización de una película PPy/PVS en  $0.1 \text{ M LiClO}_4/\text{AN}$ . Se muestran 50 ciclos consecutivos entre  $+0.8 \text{ V}$  y  $-0.8 \text{ V}$ .  $V_b = 100 \text{ mV/s}$ .

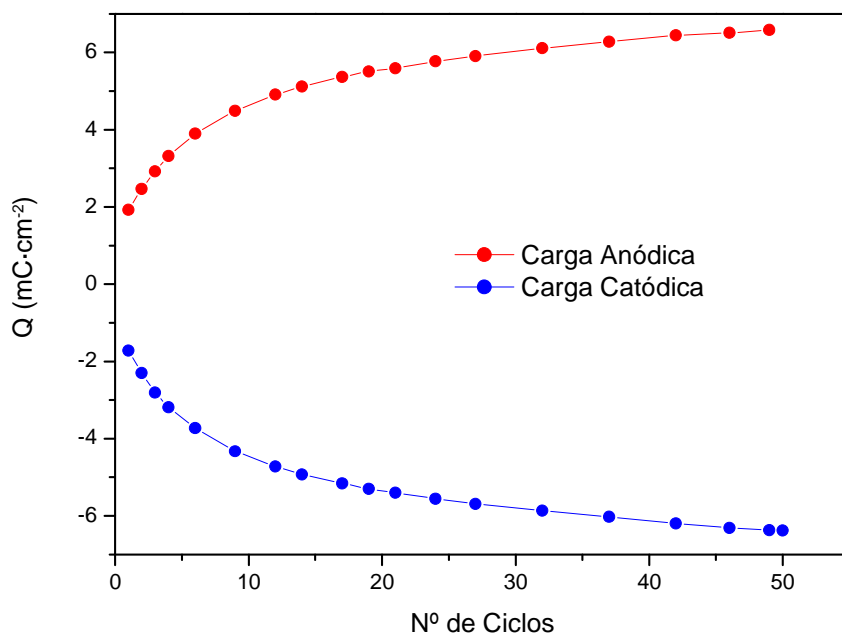


Figura 5.8. Variación de la carga catódica y anódica para una película PPy/PVS en 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/AN con el número de ciclos

Por otra parte, cuando una película de PPy/PVS se cicla en una disolución acuosa de LiClO<sub>4</sub> 0.1 M, el comportamiento voltamétrico es estable desde el inicio, a partir del tercer ciclo el voltagrama no sufre cambios significativos (figura 5.9). Este hecho pone de manifiesto que el AN, usado como disolvente, tiene una fuerte influencia sobre el comportamiento de las películas de PPy/PVS, como ya ha sido publicado para diversos sistemas poliméricos[17,18,22]. Se ha de destacar que en este caso la película se ha sintetizado mediante ciclos voltamétricos en medio acuoso, y no a potencial constante como se hizo en las referencias 17 y 18. De esta forma, se confirma que el crecimiento de la carga durante el ciclado en AN no es motivado por el tipo de síntesis utilizado: la polimerización a E constante o mediante barridos de potencial, en la misma disolución, produce un efecto similar. Estos resultados ponen de manifiesto que este comportamiento anómalo es producido al cambiar de disolvente: polimerizamos en medio acuoso y realizamos el estudio redox en AN.

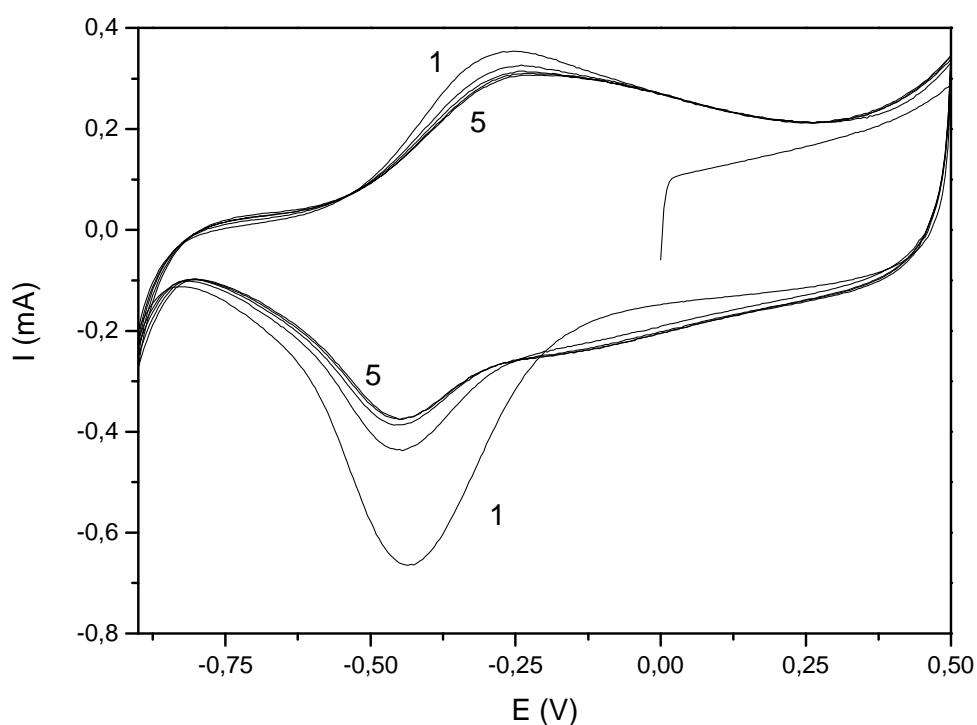


Figura 5.9 Estabilización de una película PPy/PVS en disolución acuosa de  $\text{LiClO}_4$  0.1 M. Se muestran 5 ciclos consecutivos entre +0.5 V y -0.9 V.  $V_b = 100$  mV/s.

Además, el comportamiento voltamétrico de una película de PPy/ $\text{ClO}_4^-$ , que es ciclada en una disolución 0.1 M de  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$  también es estable desde los ciclos iniciales. Este hecho demuestra que el comportamiento anómalo observado en la figura 5.7 está directamente relacionado con la presencia del contraión usado durante la síntesis,  $\text{PVS}^-$ , y el disolvente en el que estabilizamos la película, AN.

Continuando con el estudio del comportamiento en disolución 0.1 M  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$  de las películas de PPy/PVS sintetizadas por barrido de potencial, se han efectuado una serie de voltametrías cíclicas en el que se alcanzan potenciales más negativos que -0.8 V. Como puede observarse en la figura 5.10, la morfología de los voltagramas cambia considerablemente, sobre todo cuando se alcanza potenciales tan negativos como -2.1 V: el pico de oxidación aumenta su carga considerablemente a la vez que se desplaza hacia valores de potencial más positivos.

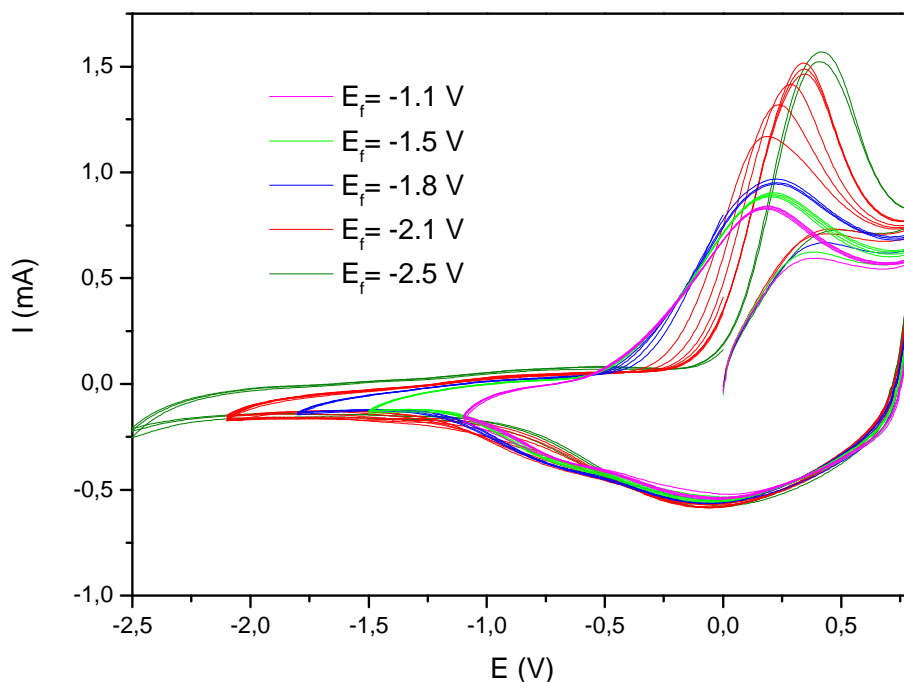
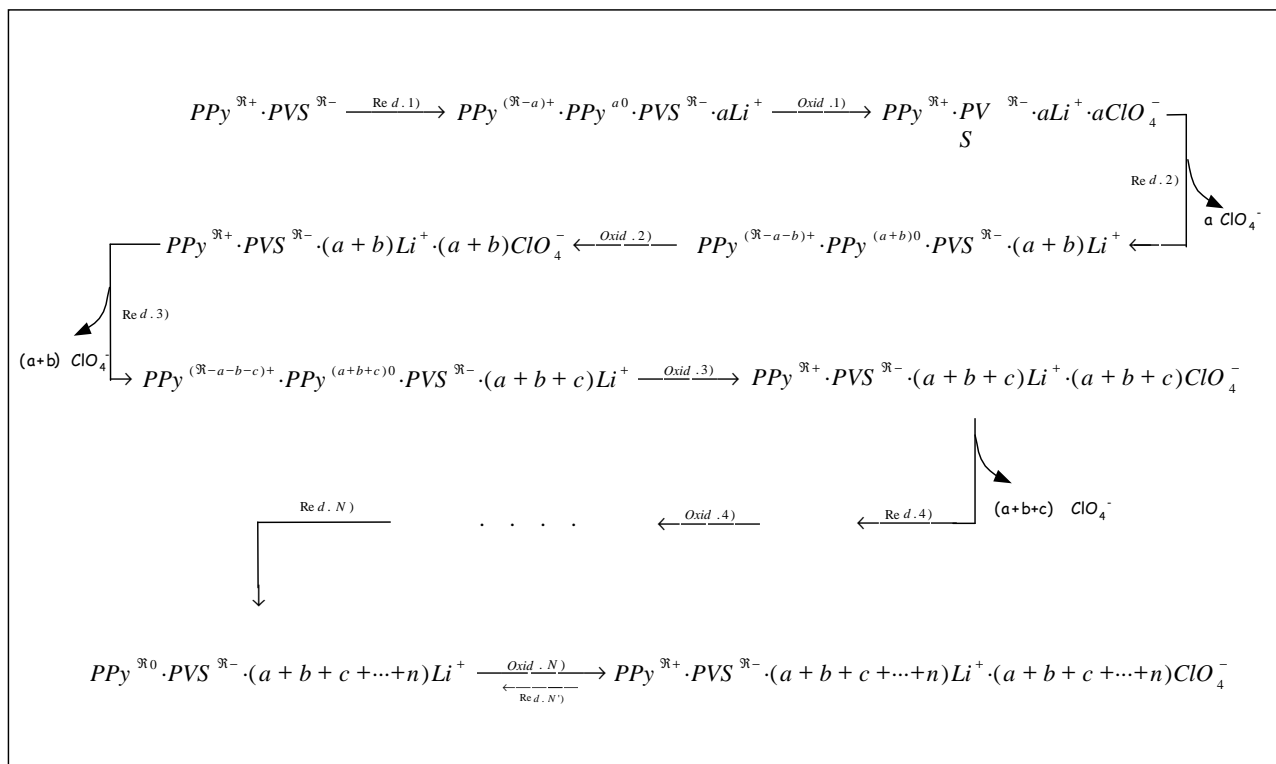


Figura 5.10 Influencia del potencial catódico sobre el comportamiento de una película PPy/PVS en disolución de  $\text{LiClO}_4$  0.1 M/AN. Los potenciales límite catódicos se muestran en la figura, mientras que el potencial anódico se mantuvo en +0.8 V.  $V_b = 100$  mV/s.

Este comportamiento concuerda con el obtenido por Zhou y col. [23], los cuales describieron un crecimiento continuo de los picos cuando una película de PPy/ $\text{PF}_6$  es sometida a ciclos voltamétricos en una disolución 0.1M de TBAPF<sub>6</sub> en AN. Además, estos autores describieron también un desplazamiento del pico de oxidación hacia valores mayores de potencial a medida que se ciclaba en un rango de potencial entre +1.6 V y -2.0 V. El desplazamiento del pico de oxidación se interpretó como una reorganización del polímero desde una estructura llamada PPy(II) a otra denominada PPy(I). Esta última estructura presenta cadenas de polímero más largas y más entrecruzadas que las del PPy(II), lo que provoca que se deba aplicar un mayor potencial para oxidar el polímero, ya que se requiere una energía adicional para crear dobles enlaces entre los anillos de pirrol. Este incremento de la energía podría deberse al giro que deben experimentar los anillos de pirrol hasta conseguir que se dispongan de manera coplanar, disposición observada cuando se forma un doble enlace entre anillos. En nuestro caso, al someter al PPy/PVS a un ciclado voltamétrico vamos reestructurando el polímero a la vez que se van introduciendo cationes  $\text{Li}^+$ , provocando que tengamos una

estructura más compacta. Esta mayor compactación dificulta el giro de los anillos para disponerse coplanarmente y, por tanto, necesitaremos un mayor potencial para su oxidación.



**Esquema I.** Evolución del comportamiento redox de una película PPy/PVS desde el primer al enésimo ciclo en 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/AN. PPy<sup>R+</sup> simboliza the PPy sintetizado inicialmente, siendo R+ el número de cargas positivas. PVS<sup>R-</sup> simboliza el PVS incorporado al polímero durante la electropolimerización. a, b, c, ..., n indican el número de cargas positivas del PPy que son reducidas en el barrido catódico del 1<sup>er</sup>, 2<sup>o</sup>, 3<sup>er</sup>, ..., N<sup>o</sup> ciclo voltamétrico, respectivamente, y que no hayan sido reducidas en ciclos anteriores. R = a + b + c + ... + n.

El comportamiento descrito hasta ahora concuerda claramente con el observado en condiciones similares para películas de PPy/PVS sintetizadas a potencial constante. Este hecho nos permite explicar el comportamiento en medio AN de las películas PPy/PVS, sintetizadas mediante VC, apoyándonos en el esquema I.

Inicialmente, la película de PPy/PVS posee R cargas positivas sobre las cadenas de PPy, las cuales son compensadas por R cargas negativas de las cadenas de PVS. Durante el primer barrido catódico se emplean a electrones para reducir a cargas

positivas del  $\text{PPy}^+$ , generando polipirrol neutro ( $\text{PPy}^0$ ). Esto fuerza la entrada de  $a$  cationes  $\text{Li}^+$  que compensarán las cargas negativas del  $\text{PVS}^-$  que han quedado libres.

En esta primera reducción, una parte del material ha quedado compacto y no accesible a los procesos redox, manteniendo  $(R-a)$  cargas positivas en el  $\text{PPy}$ . Durante la primera oxidación, el  $\text{PPy}^{(a)0}$  será oxidado a  $\text{PPy}^+$ , pero los cationes  $\text{Li}^+$  se mantendrán dentro del polímero formando pares iónicos con los grupos sulfonato del  $\text{PVS}$ , lo que provoca la entrada de  $a$  aniones  $\text{ClO}_4^-$  para alcanzar la electroneutralidad de la película. Estos aniones son expulsados del material polimérico por la inyección de  $a$  electrones durante el proceso de reducción en el segundo ciclo voltamétrico. Sin embargo, este proceso consume una cantidad  $b$  extra de electrones, lo que provoca que simultáneamente a la expulsión de aniones  $\text{ClO}_4^-$ ,  $b$  cationes  $\text{Li}^+$  serán incorporados al polímero, para compensar la carga negativa de  $\text{PVS}^-$  que ha quedado libre. Al final de este barrido catódico, la matriz polimérica estará compuesta por  $(a+b)$  pares iónicos  $\text{Li-PVS}$  y  $\text{PPy}^{(a+b)0}$ . Durante la segunda oxidación todo el  $\text{PPy}$  reducido,  $\text{PPy}^{(a+b)0}$ , se oxidará provocando la penetración de  $(a+b)$  aniones  $\text{ClO}_4^-$ . Después de la tercera reducción,  $(a+b+c)$  se habrán reducido, formando  $(a+b+c)$  pares iónicos  $\text{Li-PVS}$ . Durante la tercera oxidación  $(a+b+c)$  aniones  $\text{ClO}_4^-$  serán incorporados al polímero.

De esta forma, cada ciclo provoca que una nueva fracción de polímero se haga electroactiva, provocando que se incremente la carga intercambiada en el proceso de reducción/oxidación. Después de  $N$  ciclos, todas las cargas positivas del  $\text{PPy}$  creadas durante la síntesis será reducidas durante el barrido catódico y se formarán  $R$  (siendo  $R=a+b+c+\dots+n$ ) pares iónicos  $\text{Li-PVS}$ . En el barrido anódico se extraerán  $R$  electrones mientras que  $R$  aniones  $\text{ClO}_4^-$  serán introducidos en la matriz polimérica.

En la descripción de este esquema se ha considerado que en el proceso redox, el intercambio iónico entre la disolución y el polímero es básicamente aniónico, es decir, se desprecia la pequeña cantidad de cationes  $\text{Li}^+$  que no formen pares iónicos y que puedan ser intercambiados en un proceso simultáneo al intercambio de  $\text{ClO}_4^-$ .

### 5.3.2 Medidas FTIR In situ de películas PPy/PVS.

Una técnica muy útil para estudiar el aumento de electroactividad de este tipo de polímeros es la Espectroscopía de Infrarrojos con Transformada de Fourier (FTIR) realizada con simultaneidad al ciclado voltamétrico [18]. Se ha llevado a cabo una serie de experimentos de FTIR *in situ* de la película PPy/PVS en disolución 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/AN. Después de cada ciclo se ha obtenido un espectro a un potencial fijo de +0.7 V. En la figura 5.11.A se recoge la región de 1640 a 1480 cm<sup>-1</sup>, en la que aparece una banda que ha sido atribuida a la tensión C=C/C-C. Esta banda es más intensa a medida que aumenta el número de ciclos, alcanzando un estado estable hacia los 36 ciclos. El incremento de esta banda con el ciclado nos confirma que está aumentando la cantidad de polímero que se hace electroactivo, lo que está motivado por la incorporación del catión Li<sup>+</sup> a zonas cada vez más internas de la matriz polimérica. Estos cationes forman pares iónicos con los grupos sulfonatos del PVS y provocan un intercambio de aniones ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. El número de aniones intercambiados durante la oxidación/reducción de polímero crecerá con el número de ciclos, como se explicó en esquema I.

Por otra parte, esta banda se va desplazando hacia valores de menor frecuencia a medida que ciclamos, como se recoge en la figura 5.11.B. Un comportamiento de estas características fue publicado previamente por Zerbi y col. para un estudio de oligómeros de distinto tamaño [24,25]. Estos autores observaron que a medida que crecía el número de anillos de pirrol que forma el oligómero, la banda se desplazaba a menor frecuencia. Los resultados fueron interpretados como un aumento de la conjugación de enlaces dobles y simples, lo que permite una mayor deslocalización de los electrones sobre las cadenas del oligómero. En nuestro caso, el desplazamiento observado de la banda hacia valores de menor frecuencia con el número de ciclos, lo podemos interpretar de manera similar. Al aumentar el número de ciclos, el polímero presentará una conjugación más efectiva entre los enlaces dobles y simples, permitiendo que los electrones estén más deslocalizados sobre las cadenas de nuestro polímero.

Por tanto, según los resultados obtenidos mediante FTIR, el ciclado voltamétrico de una película PPy/PVS en medio 0.1 M LiClO<sub>4</sub>/AN provoca dos efectos. Por un



lado, aumenta la cantidad de polímero electroactivo: en cada ciclo catódico se reduce una porción nueva de polímero, lo que provoca una entrada adicional de cationes, los cuáles se estabilizan formando pares iónicos, y aumenta el número de aniones intercambiados entre la matriz polimérica y la disolución. Por otro lado, a medida que ciclamos, el polímero logra una conjugación más efectiva entre enlaces dobles y simples, provocando una mayor deslocalización electrónica.

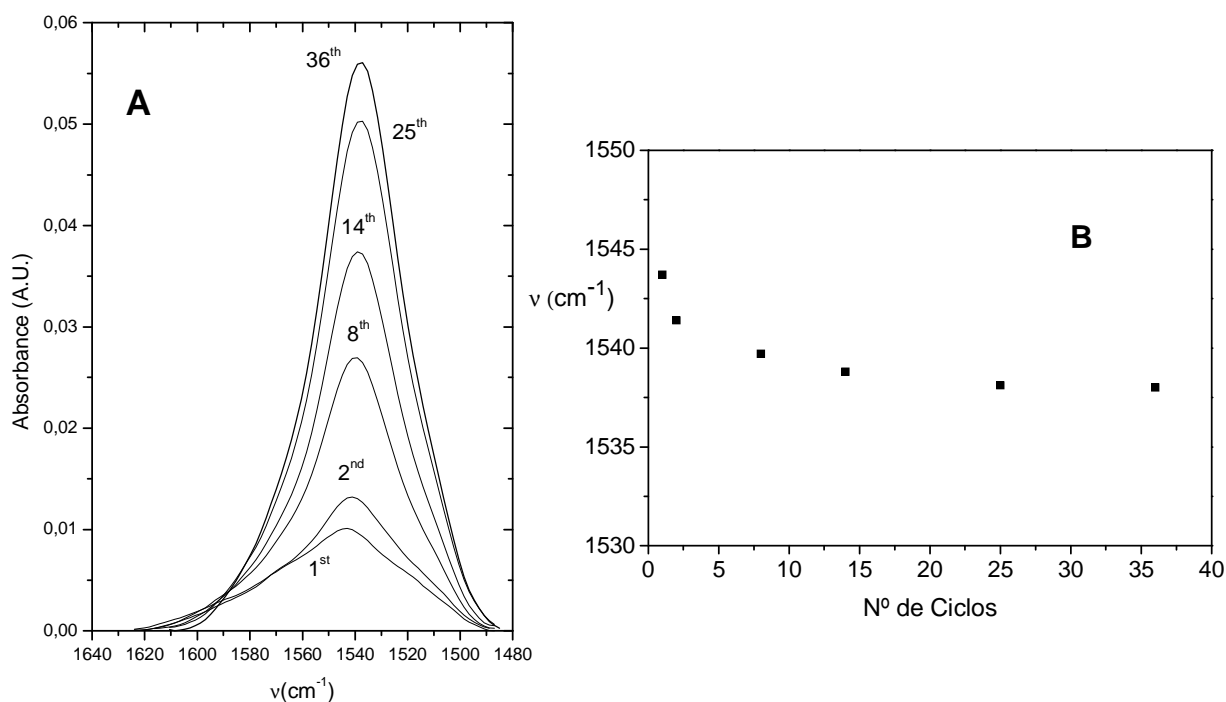


Figura 5.11 A) Espectros FTIR in situ de una película PPy/PVS en disolución de  $\text{LiClO}_4$  0.1 M/AN medidos a +0.7 V. En la figura se muestra el número de ciclo. B) Desplazamiento de la banda con el número de ciclos.

### 5.3.3 Comportamiento Voltamétrico de Películas gruesas de PPy/PVS.

Con el fin de profundizar en el estudio del intercambio iónico durante la oxidación/reducción de las películas PPy/PVS se han sintetizado películas cuya carga de polimerización es más de 5 veces las estudiadas en el apartado 5.3.1. La figura 5.12 muestra los ciclos voltamétricos registrados durante la generación de éste polímero. Con el fin de agilizar la síntesis se ha alcanzado un potencial de oxidación máximo de 1.0 V, mientras que el potencial catódico máximo se mantuvo en -0.9. En esta experiencia se obtuvieron 15 ciclos consecutivos a  $V_b = 50$  mV/s.

La carga de polimerización se obtuvo mediante la integración de las curvas a partir del PIP, tanto en sentido anódico como catódico. Para este caso la carga de polimerización obtenida fue  $\sim 500 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

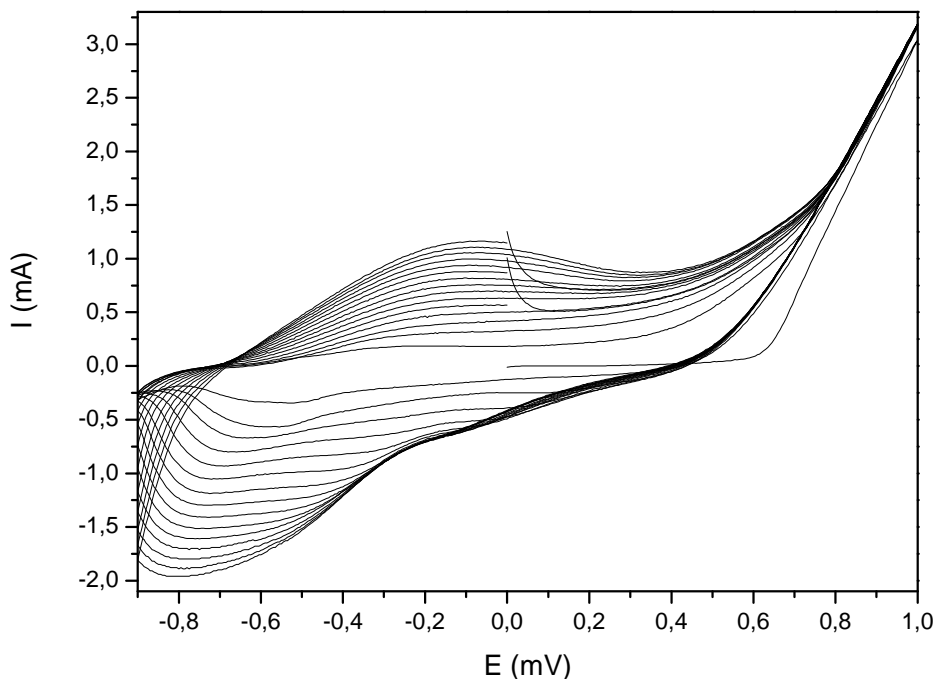


Figura 5.12. Polimerización de una película PPy/PVS mediante voltametría cíclica. Se realizaron 15 ciclos consecutivos entre +1V y -0.9V.  $V_b=50 \text{ mV/s}$ .

Una vez sintetizada la película se extrajo de la celda de polimerización y se enjuagó con agua y AN, de igual manera que para las películas delgadas. Posteriormente, esta película se introdujo en una disolución de  $\text{LiClO}_4$  0.1 M en medio AN y se procedió a un ciclado entre +0.8 V y -0.8 V (Figura 5.13). Como se observa, el comportamiento es similar al obtenido para una película delgada, es decir, la carga intercambiada en los picos anódicos y catódicos para los ciclos iniciales es muy pequeña. Sin embargo, esta carga crece con el ciclado, alcanzando un valor estable después de más de 40 ciclos. La carga medida por integración del pico anódico en el 45° ciclo fue de  $29.21 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

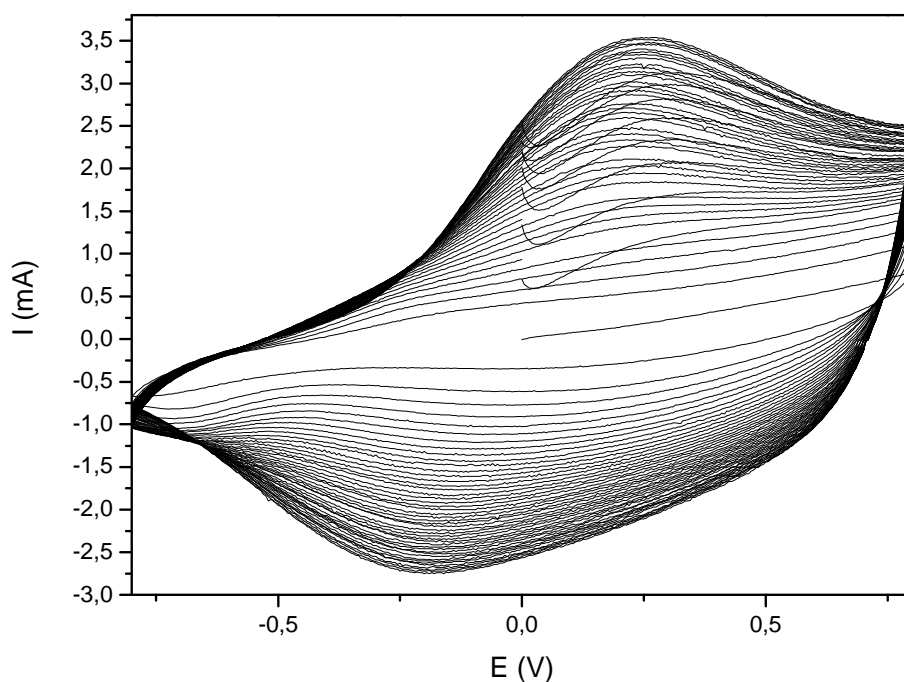


Figura 5.13. Estabilización de una película PPy/PVS en disolución  $\text{LiClO}_4$  0.1 M/AN, barriendo el potencial entre +0.8 V y -0.8 V. Se realizaron 45 ciclos consecutivos a  $V_b = 100$  mV/s.

Extendiendo el potencial catódico hacia valores más negativos, como se hizo con las películas delgadas, se incrementa la carga intercambiada en el proceso de reducción/oxidación del PPy/PVS. En la figura 5.14 se muestra cómo al alcanzar potenciales muy negativos, el pico anódico se va haciendo cada vez mayor, a la vez que se desplaza hacia potenciales más positivos, de manera similar al resultado obtenido para una película delgada. En este caso, debido al desplazamiento del pico anódico, se ha extendido el voltograma hasta un potencial máximo de +1.0 V. La carga medida para el pico anódico correspondiente al voltograma llevado a cabo entre -2.1 V y +1.0 V fue de  $48.53 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Por tanto, la carga intercambiada en el proceso redox de la misma película de PPy/PVS, casi se duplica cuando se alcanzan potenciales tan negativos como -2.1 V.

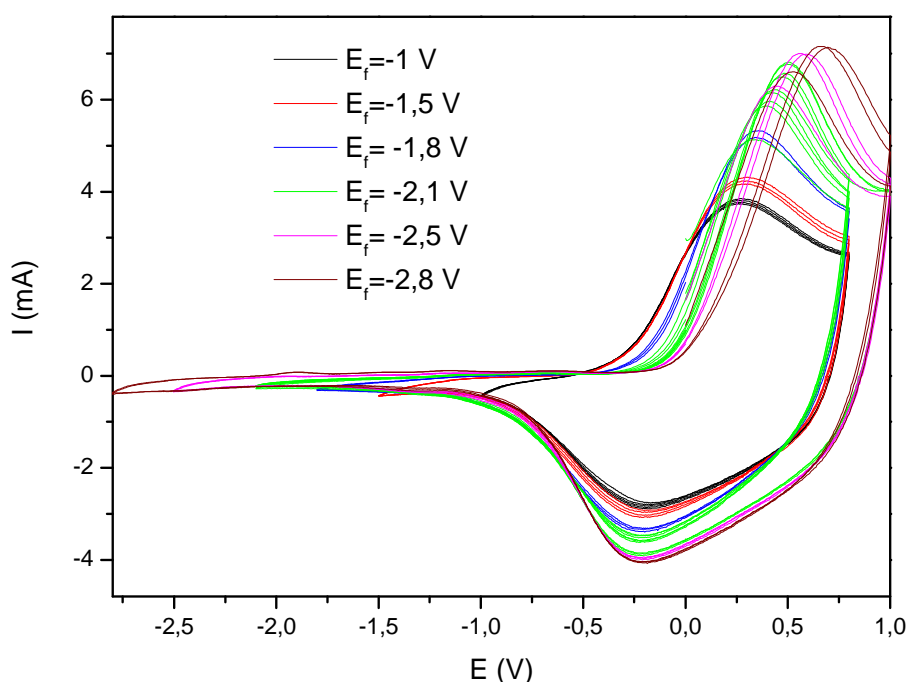


Figura 5.14. Influencia del potencial catódico alcanzado sobre el comportamiento de una película PPy/PVS en disolución  $\text{LiClO}_4$  0.1 M en medio AN. Los potenciales catódicos límite se muestran en la figura.  $V_b = 100$  mV/s.

#### 5.4 Estudio del intercambio iónico para películas PPy/PVS en Acetonitrilo usando distintos electrolitos.

Hasta ahora, en este trabajo, se ha descrito el comportamiento de las películas PPy/PVS en acetonitrilo, usando como electrolito soporte una disolución de  $\text{LiClO}_4$  0.1 M. Como se ha explicado anteriormente, en el proceso redox del PPy/PVS intervienen tanto el catión como el anión. Inicialmente, al reducir el polímero se hace necesaria la incorporación de cationes a la matriz polimérica, para compensar la carga negativa del  $\text{PVS}^-$  que quedan libres, estos cationes se estabilizan en el interior del polímero formando pares iónicos  $\text{PVS-Li}$ . Los cationes que forman estos pares no serán expulsados del polímero en las siguientes oxidaciones, por lo que se obligará a la entrada de aniones, los cuales no se fijan en el seno del polímero. De esta manera, una vez que se ha ciclado suficientemente la película, el proceso redox del PPy/PVS se llevará a cabo con un intercambio predominantemente aniónico.

Por tanto, el comportamiento voltamétrico de este tipo de polímero está influenciado tanto por los cationes  $\text{Li}^+$  como por los aniones  $\text{ClO}_4^-$ . Según esta conclusión, si cambiamos el electrolito por otro en el que los aniones o cationes sean de distinto tamaño, el comportamiento voltamétrico de este polímero se verá modificado apreciablemente. Esta hipótesis es la que se trata de demostrar en este apartado, de modo que en primer lugar se utilizará el Trifluoro-metano-sulfonato de Litio,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , con el que se mantiene el mismo catión utilizado hasta ahora,  $\text{Li}^+$ , pero cambiaremos el anión  $\text{ClO}_4^-$  por otro de mayores dimensiones,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ . En este caso, el  $\text{Li}^+$  deberá comportarse de manera similar a como lo hace cuando se usa el  $\text{LiClO}_4$ , sin embargo, el anión penetrará en la película con mayor dificultad debido a su tamaño y, por tanto, afectando al proceso redox del PPy/PVS. Seguidamente, utilizaremos como electrolito el tetrabutil-amonio perclorato,  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ , el cuál posee el mismo anión que el  $\text{LiClO}_4$ , pero en este caso cambiamos el catión  $\text{Li}^+$  por otro de mayor tamaño, el  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ . Ahora se deberá observar una menor penetración del catión en la matriz polimérica, lo que afectará claramente al proceso redox del polímero estudiado.

La Tabla I recoge los radios iónicos de los cationes y aniones que se emplean en este estudio y que han sido publicados previamente. En la primera columna se recogen los valores medidos en la referencia [26], mientras que en la segunda columna se incluyen valores aparecidos en otras referencias [27-29]. Como se observa, el radio iónico correspondiente al  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  es muy superior al medido para el  $\text{Li}^+$ , según todas las referencias utilizadas. De igual manera, el valor del radio iónico medido para el anión  $\text{ClO}_4^-$  es muy similar para todos los trabajos publicados. Sin embargo, existe una gran discrepancia entre los valores correspondientes al radio iónico del  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  aportado por distintos autores [26,29]. De esta forma, aunque en ambos trabajos el tamaño del  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  es superior al del  $\text{ClO}_4^-$ , para unos autores [29] esta diferencia es mucho mayor que para otros [26]. En cualquier caso, para estos últimos autores, la movilidad del  $\text{ClO}_4^-$  es muy superior a la del  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , lo que se debe traducir en una mayor dificultad para la incorporación de aniones  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  en el seno del polímero, con respecto a la entrada de  $\text{ClO}_4^-$ , durante la oxidación/reducción de una película de PPy/PVS.

**Tabla I.** Radios iónicos de los cationes y aniones usados en este trabajo

Ion	Radio Iónico[26] (nm)	Radio Iónico (nm)
$\text{Li}^+$	0.076	0.078[27]
$\text{Bu}_4\text{N}^+$	0.415	0.415[28]
$\text{ClO}_4^-$	0.237	0.283[29]
$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	0.270	0.602[29]

#### 5.4.1 Voltametría Cíclica de PPy/PVS en Acetonitrilo usando como electrolito $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ .

La siguiente figura muestra la polimerización mediante voltametría cíclica de una película PPy/PVS gruesa, obtenida ciclando a  $V_b = 50 \text{ mV/s}$  entre  $-0.9$  y  $+1.0 \text{ V}$ . Se llevaron a cabo 15 ciclos consecutivos, resultando una carga de polimerización de  $543 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

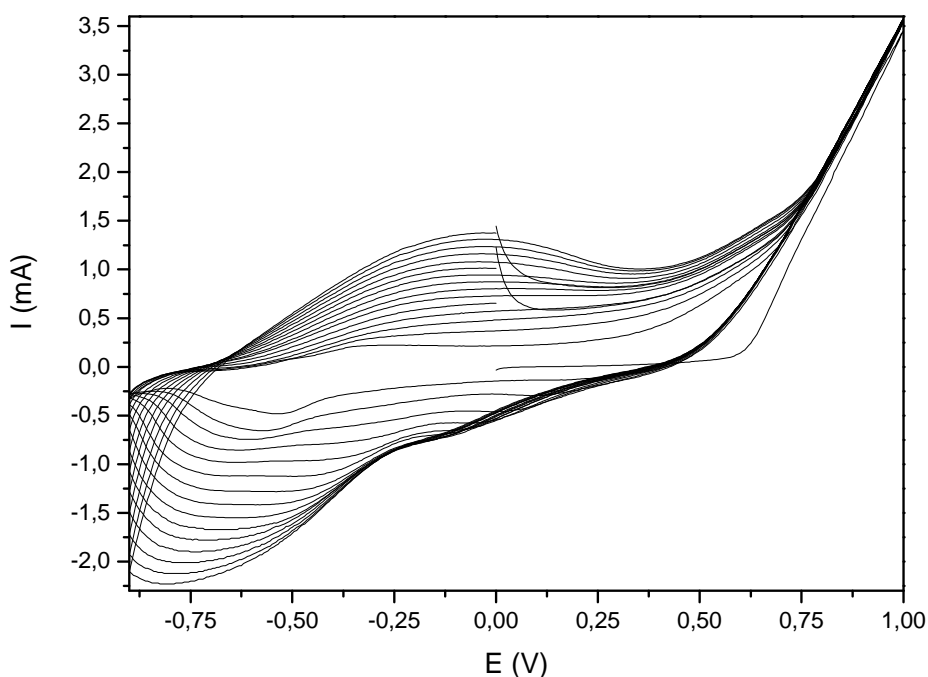


Figura 5.15. Polimerización de una película PPy/PVS mediante voltametría cíclica. Se realizaron 15 ciclos consecutivos entre  $+1\text{V}$  y  $-0.9\text{V}$ .  $V_b=50 \text{ mV/s}$ .

Una vez sintetizado el polímero se procede de forma similar a cómo se ha hecho al usar  $\text{LiClO}_4$ : se enjuaga la película como se ha descrito anteriormente, se introduce en una disolución desoxigenada de  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$   $0.1 \text{ M}$  preparada en AN y se

lleva a cabo el estudio del comportamiento voltamétrico del PPy/PVS en este medio. De igual manera al procedimiento utilizado para el estudio de las películas en  $\text{LiClO}_4$ , se procede a ciclar entre  $-0.8\text{ V}$  y  $+0.8\text{ V}$ , usando  $V_b = 100\text{ mV/s}$ . La figura 5.16. recoge los voltagramas consecutivos registrados en estas condiciones.

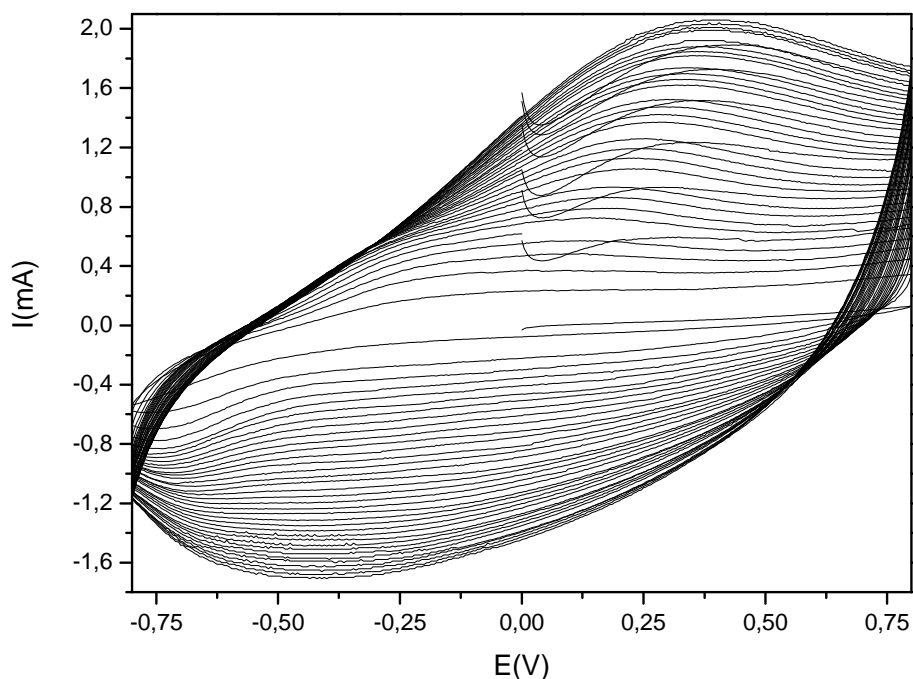


Figura 5.16. Estabilización de una película PPy/PVS en disolución  $0.1\text{ M}$  de  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{AN}$ , barriendo el potencial entre  $+0.8\text{ V}$  y  $-0.8\text{ V}$ . Se realizaron 35 ciclos consecutivos a  $V_b = 100\text{ mV/s}$ .

Como puede observarse, el comportamiento es similar al obtenido para una película de PPy/PVS ciclada en una disolución de  $\text{LiClO}_4$  en medio AN. La carga intercambiada en el proceso redox es muy pequeña en los primeros ciclos, pero a medida que se continúa ciclando se aprecia un incremento tanto del pico catódico como del anódico. Se alcanza un comportamiento estable después de 30 ciclos, obteniéndose una carga de  $18.44\text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  a partir de la integración del pico anódico correspondiente al 35º ciclo. Este valor es muy inferior al obtenido para una película ciclada en medio  $\text{LiClO}_4$  en el mismo rango de potenciales, a pesar de que la carga gastada durante la polimerización es mayor para la película estudiada en  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3\text{ }0.1\text{ M}/\text{AN}$ .

Comparando esta figura con la obtenida para la película ciclada en  $\text{LiClO}_4$  (figura 5.13), la diferencia existente entre el potencial del pico catódico y anódico ( $\Delta E$ ), una vez alcanzada la estabilidad, es  $\sim 700$  mV en medio  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , mientras que en  $\text{LiClO}_4$   $\Delta E$  es  $\sim 400$  mV. Este resultado es indicativo de que el proceso redox del PPy/PVS es menos reversible cuando se usa como electrolito el  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , lo que podría ser provocado por la mayor dificultad del anión a ser introducido en el seno del polímero y a ser expulsado hacia la disolución.

Por otra parte, volviendo a la figura 5.16, el potencial del pico de reducción es de aprox.  $-400$  mV, mientras que en la figura 5.13 este pico aparece a  $-200$  mV. Esta diferencia puede influir en la carga intercambiada ya que en los últimos ciclos de la figura 5.16 el pico de reducción no se recoge completo para el rango de potenciales utilizado. A continuación, realizamos una serie de voltagramas en los que fuimos alcanzando potenciales cada vez más negativos (figura 5.17), de igual manera a como se hizo cuando estudiamos el comportamiento en  $\text{LiClO}_4$ .

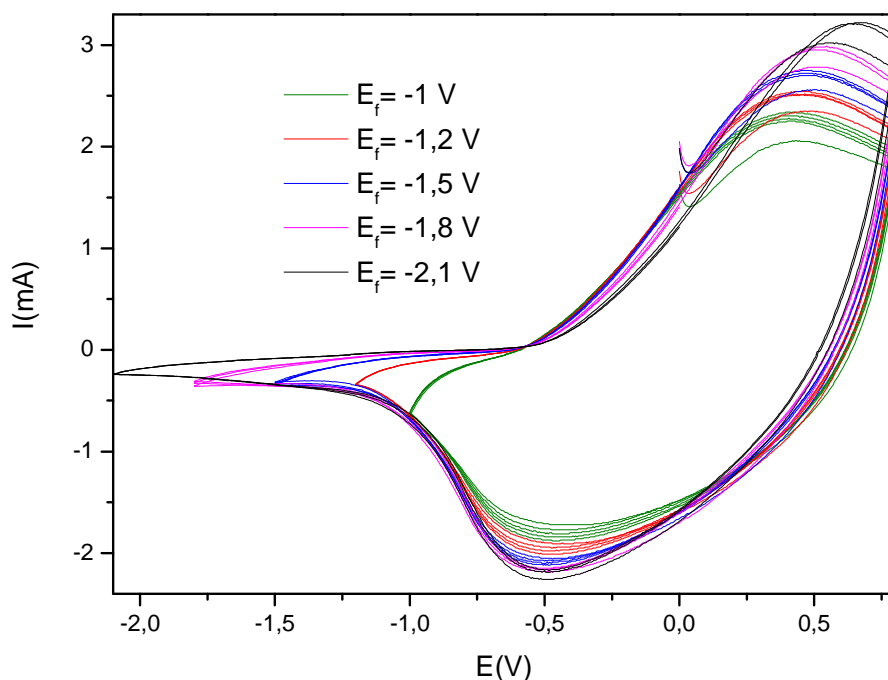


Figura 5.17. Influencia del potencial catódico sobre el comportamiento de una película PPy/PVS en disolución de  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  0.1M/AN. El potencial anódico es constante y el catódico se muestra en la figura.



De nuevo, el pico anódico incrementó su área y se desplazó a potenciales de oxidación mayores, a medida que se alcanzaron potenciales catódicos más negativos. Este comportamiento también recuerda al observado en medio  $\text{LiClO}_4$ , aunque en esta ocasión la carga obtenida fue de  $\sim 30 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  cuando se alcanza un potencial catódico de  $-2.1 \text{ V}$ . Este valor es muy inferior a los  $49 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$  medido para una película ciclada en  $\text{LiClO}_4$ .

La similitud entre el comportamiento obtenido en ambos medios nos indica que la incorporación del  $\text{Li}^+$  hacia el interior de la matriz polimérica es lenta, por eso se observa un incremento paulatino de la carga de los voltagramas con el ciclado. Además, los cationes  $\text{Li}^+$  que se van introduciendo en el polímero formarán pares iónicos con los grupos sulfonato del  $\text{PVS}^-$ , como ocurría en medio  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$  y se obligará a un intercambio mayoritario de aniones  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ . Debido a que este anión penetra con mayor dificultad en el polímero la carga que se alcanza es menor, ya que no puede acceder a las capas más internas de la matriz polimérica, incluso alcanzando valores de potencial muy catódicos.

Con el fin de comprobar la dificultad que tiene el anión  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  en penetrar en la película, se hicieron una serie de experiencias adicionales:

En primer lugar, la misma película a la que se le realizaron todos los ciclos voltamétricos recogidos en las figuras 5.16 y 5.17, se introdujo en una disolución de  $\text{LiClO}_4$   $0.1 \text{ M}$  / $\text{AN}$  y se obtuvo el voltagrama que aparece en color azul en la figura 5.18. En rojo se representa el último voltagrama obtenido en medio  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ . Como se observa en esta figura, al cambiar el electrolito, el voltagrama se modifica apreciablemente, el pico anódico se desplaza a un potencial menor de oxidación y crece lentamente hasta alcanzar un comportamiento estable. Las flechas en la figura muestran el sentido del crecimiento de los picos tanto anódico como catódico con el número de ciclos.

Ahora el voltagrama presenta una menor separación entre el pico catódico y anódico, como ya se había descrito anteriormente. Por otra parte, la carga medida para el pico de oxidación es de  $\sim 50 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Este valor es muy superior al medido para la misma película en medio  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , sin embargo es muy parecido al

resultado que se obtuvo en el apartado 5.3.3 para una película gruesa de PPy/PVS ciclada en  $\text{LiClO}_4$ .

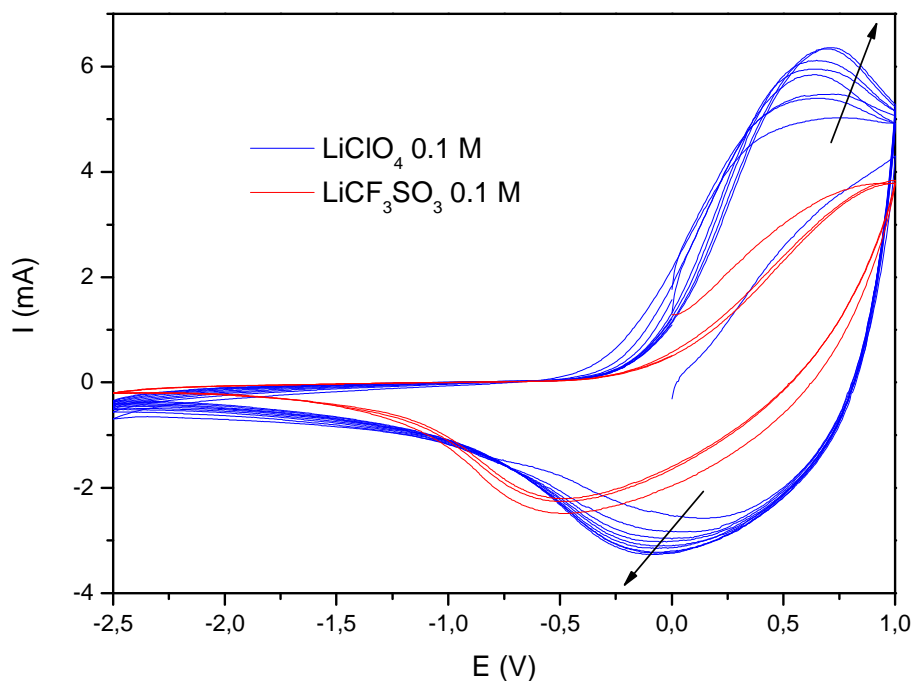


Figura 5.18. Variación del comportamiento voltamétrico de una película de PPy/PVS al cambiar la disolución de  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{AN}$  por otra de  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$ . El potencial anódico fue +1.0 V y el catódico -2.5 V.  $V_b = 100 \text{ mV/s}$ .

Este comportamiento nos indica que el anión  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  tiene mayores dificultades para introducirse en el polímero, así como para ser expulsado del mismo. En este caso, el anión no puede acceder a capas tan internas del polímero como lo hace el anión  $\text{ClO}_4^-$ , por lo que la carga intercambiada es menor cuando usamos como electrolito el  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ . Sin embargo, al cambiar este electrolito por  $\text{LiClO}_4$ , el anión perclorato consigue adentrarse hasta las capas más internas del polímero haciendo que un mayor número de cadenas poliméricas se hagan electroactivas en este medio.

· *Estudio del Intercambio iónico de una película PPy/PVS en medio  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  utilizando la Técnica de EDX.*

Se ha llevado a cabo un estudio del contenido de las películas de PPy/PVS usando la técnica denominada Emisión Dispersiva de Rayos X (EDX). Esta técnica es de gran ayuda para analizar el tipo de intercambio iónico que se produce tanto en el proceso de síntesis mediante VC, como al someter a una película ya sintetizada a un proceso redox en medio  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{AN}$ .

Es importante señalar que esta técnica nos proporciona información simplemente cualitativa y en ningún caso podemos cuantificar las cantidades absolutas de uno u otro elemento. Este hecho se debe a que al registrar un espectro, el equipo va contando el número de fotones que son emitidos a la energía correspondiente a cada elemento, es decir, a mayor número de cuentas mayor será el tamaño de los picos. Sin embargo, una película puede contener un elemento que no lo tenga otra, o puedes ser de un grosor mayor o tener distinta porosidad, lo que hace que a un mismo número de cuentas sean más el número de elementos entre las que se han de repartir el recuento, falseando la comparación entre los espectros de dos películas distintas. Sin embargo, si que se pueden comparar la intensidad relativa de dos picos que aparezcan en las dos películas que deseemos estudiar.

Una vez preparadas las películas de PPy/PVS que se quieren examinar con esta técnica, se lavan con el procedimiento habitual y se dejan secar a temperatura ambiente. Posteriormente, estas películas se despegan del electrodo de Pt utilizando una cinta de carbono conductora y se colocan en el portamuestras del equipo de EDX. Si las medidas se realizan directamente sobre el electrodo, los picos de Pt aparecen en los espectros interfiriendo en la región donde se observan los picos debidos al Na, S y Cl que son de gran interés para nuestras medidas.

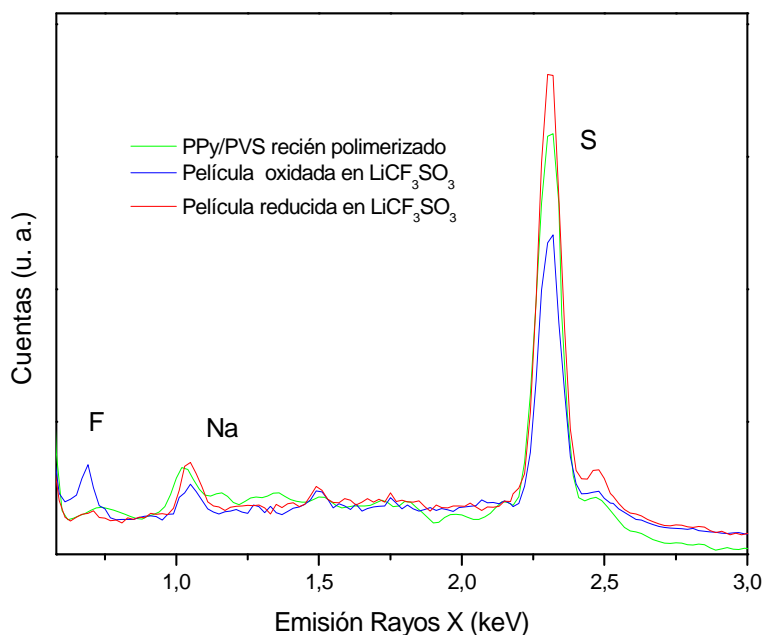


Figura 5.19: Registros de EDX de películas PPy/PVS sintetizadas mediante VC: recién sintetizada y una oxidada y otra reducida en  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{AN}$ .

En la figura 5.19 se muestra el análisis EDX de tres películas de PPy/PVS: una tal y como se obtiene tras su síntesis mediante VC y otras dos después de haber sido cicladas en disolución  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{AN}$ , aunque una se extrajo estando la película oxidada y la otra reducida.

El espectro correspondiente a la película recién polimerizada presenta un pico debido al azufre, S, del PVS y otro debido al sodio, Na. Este resultado nos indica, como era de esperar, que el PVS es retenido en el interior del polímero durante la polimerización del PPy. Por otra parte, la presencia del Na en el interior del polímero se explica porque en la disolución de síntesis se usa PVS-Na, lo que puede provocar que algunos cationes  $\text{Na}^+$  sean atrapados en la matriz polimérica durante la síntesis, los cuales pueden ser estabilizados compensando algunas cargas negativas del  $\text{PVS}^-$ .

La curva correspondiente a la película oxidada (en azul) presenta, además de los picos señalados anteriormente, un pico correspondiente al Flúor, F, el cuál es debido

a la presencia de anión  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  en el interior del polímero. Sin embargo, este pico desaparece cuando registramos un espectro EDX para una película reducida (en rojo).

Este comportamiento concuerda con los resultados publicados para el PPy/PVS ciclado en medio  $\text{LiClO}_4$  AN [17,18] y demuestra que el comportamiento en medio  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{AN}$  puede ser interpretado de manera similar a como se recoge en el Esquema I, aunque para este caso la movilidad del anión hacia el interior y el exterior del polímero es menor que cuando se usa el  $\text{ClO}_4^-$ .

#### ***5.4.2 Voltametría Cíclica de PPy/PVS en Acetonitrilo usando como electrolito $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ .***

Una vez demostrada cómo afecta el tamaño del anión del electrolito en el comportamiento redox de una película PPy/PVS, vamos estudiar cómo influye el tamaño del catión en este comportamiento. Para ello, cambiaremos el  $\text{LiClO}_4$  por otro electrolito, el  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ , en el que se conserva el anión  $\text{ClO}_4^-$ , pero reemplazamos el catión  $\text{Li}^+$  por el  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ , mucho más voluminoso como se recoge en la Tabla I.

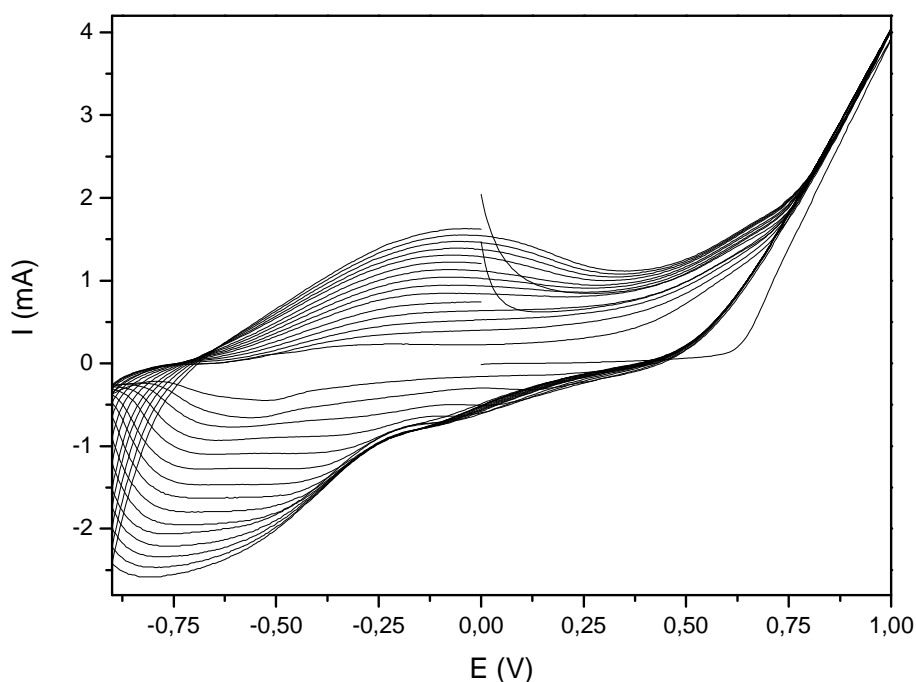


Figura 5.20. Polimerización de una película PPy/PVS mediante voltametría cíclica. Se realizaron 15 ciclos consecutivos entre +1V y -0.9V.  $V_b=50$  mV/s.

En la figura 5.20 se muestra la síntesis mediante voltametría cíclica de una película PPy/PVS gruesa, obtenida ciclando a  $V_b=50$  mV/s entre -0.9 y +1.0 V. Como en los casos anteriores se realizaron 15 ciclos consecutivos, resultando una carga de polimerización de  $\sim 605$  mC $\cdot$ cm $^{-2}$ .

La película así sintetizada se lavó con el procedimiento habitual y se introdujo en una celda electroquímica en la que se había añadido una disolución 0.1 M de  $\text{Bu}_4\text{NCIO}_4$  preparada en medio AN. A continuación, se sometió a la película a una serie de ciclos voltamétricos entre -0.8 V y +0.8 V, de igual manera a como se trabajó con las demás películas. La figura 5.21 recoge los voltagramas de estabilización del polímero en este medio.

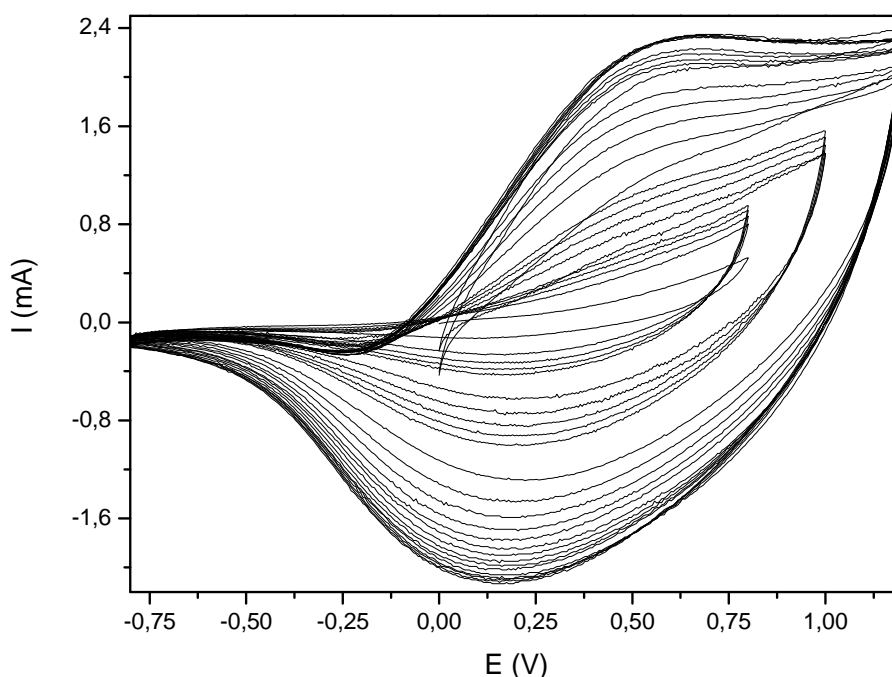


Figura 5.21. Estabilización de una película PPy/PVS en disolución 0.1 M  $Bu_4NClO_4/AN$ . El potencial catódico es de -0.8 V mientras que el anódico varió entre +0.8 V y +1.2 V.

La estabilización del comportamiento voltamétrico se alcanzó después de realizar una veintena de ciclos, aunque en este caso se decidió alcanzar un potencial de oxidación mayor de +0.8 V con el fin de no cortar el pico de oxidación. En este caso, comparando esta figura con la 5.13 y la 5.16, el voltagrama aparece desplazado desde el inicio hacia potenciales más positivos. Una vez obtenido un voltagrama estable, el potencial del pico de oxidación fue de ~600 mV mientras que el de reducción se encuentra en ~-169 mV. Por otra parte, la carga medida por integración del área de los picos voltamétricos en el 25° ciclo fue de  $22.5 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Continuando con el procedimiento seguido para los demás electrolitos se hizo una experiencia desplazando el potencial catódico hacia valores más negativos (figura 5.22). Se ha de destacar que en este medio el pico anódico no crece en intensidad ni se desplace hacia valores de potencial más positivos, aunque se alcance un potencial tan catódico como -2.8 V. La carga medida para el pico anódico de un voltagrama en el que se alcanza -2.5 V fue de  $22.8 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ , valor muy similar al obtenido cuando el potencial catódico máximo fue de -0.8 V (figura 5.21).

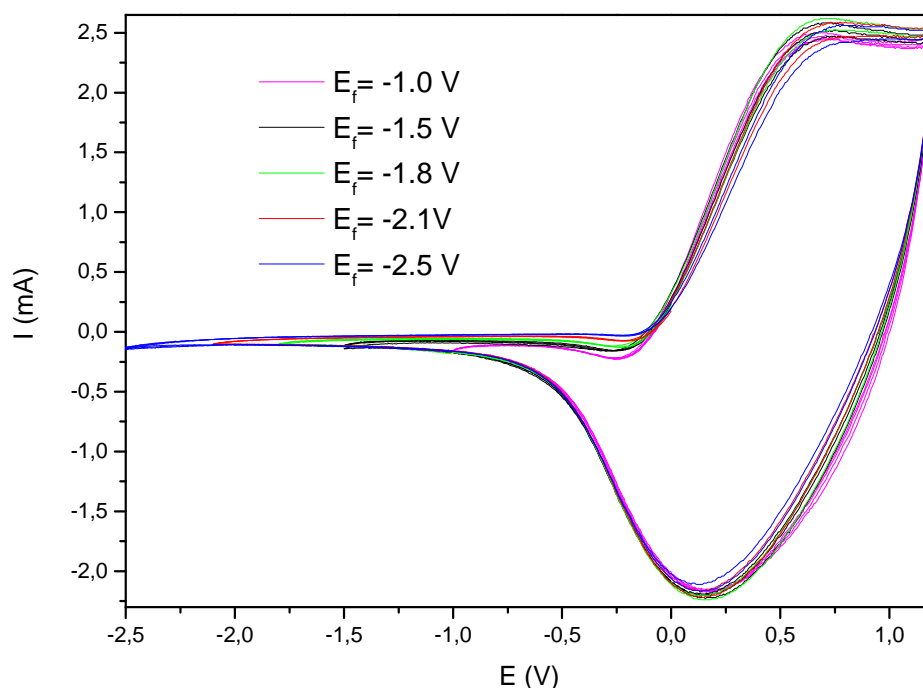


Figura 5.22. Influencia del potencial catódico sobre el comportamiento de una película PPy/PVS en una disolución 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{AN}$ . El potencial anódico es constante y el catódico se muestra en la figura.

Este comportamiento puede ser explicado por el tamaño del catión utilizado en este caso. Durante los voltagramas de estabilización (figura 5.21) en los que no se desciende de un potencial  $-0.8$  V, los cationes  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  se van introduciendo poco a poco en la matriz polimérica, los cuales se estabilizan en el interior del polímero formando pares iónicos  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{-PVS}^-$ . Este hecho fuerza un intercambio de aniones  $\text{ClO}_4^-$  en los siguientes procesos redox, de manera similar a como lo hacía el  $\text{Li}^+$  cuando se usó el  $\text{LiClO}_4$  y ya fue explicado en el Esquema I.

Sin embargo, debido a que el  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  es mucho más voluminoso que el  $\text{Li}^+$  la cantidad de cationes que se introducen en el polímero es menor que en el caso de  $\text{LiClO}_4$ . Además, aunque se alcancen valores muy negativos de potencial, no se incrementa la cantidad de cationes  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  en el interior de la matriz polimérica, lo que conlleva que no se produzca un aumento de carga en el pico anódico, como se muestra en la figura 5.22.



Por último, de igual modo a como se actuó con la película estudiada en medio  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{AN}$ , la misma película de PPy/PVS con la que se han registrado todos los voltagramas que se muestran en las figuras 5.21 y 5.22 se extrajo de la disolución de  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{AN}$  y, una vez lavada, se introdujo en otra disolución 0.1 M de  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$ . Los voltagramas registrados en  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$  (curva azul) aparecen en la figura 5.23 comparados con los últimos ciclos registrados en  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{AN}$  (curva roja).

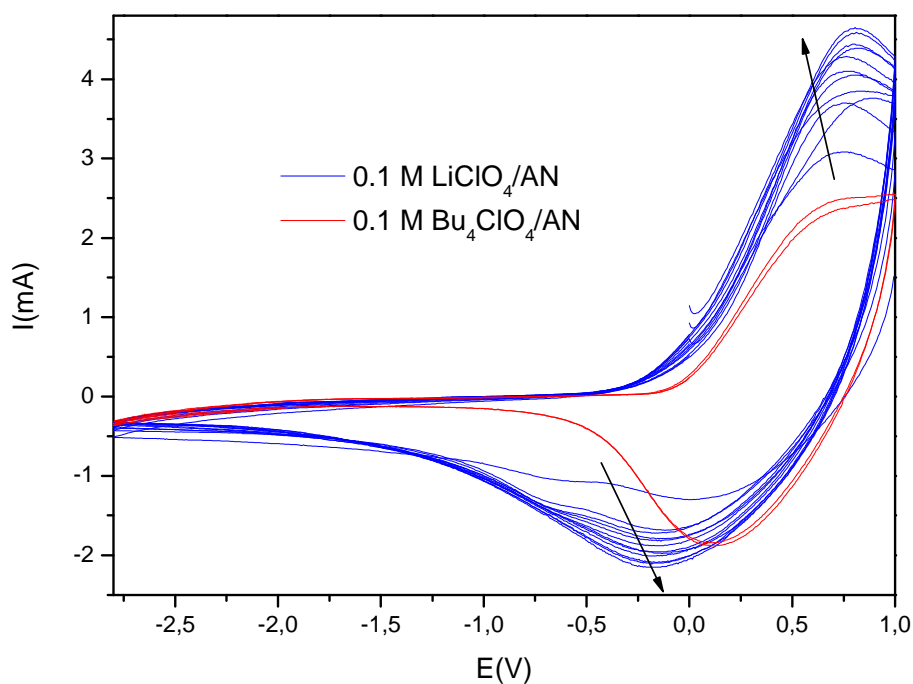


Figura 5.23. Variación del comportamiento voltamétrico de una película de PPy/PVS al sustituir una disolución de  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{AN}$  por otra de  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$ . El potencial anódico fue +1.0 V y el catódico -2.8 V.  $V_b = 100 \text{ mV/s}$ .

En esta figura se aprecia un aumento importante de la carga intercambiada en el proceso redox cuando se sustituye la disolución de  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{AN}$  por otra de  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$ . Esta experiencia demuestra que una cantidad alta de cationes  $\text{Li}^+$  serán incorporados durante los primeros ciclos realizados en  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$ . Estos cationes, al ser menos voluminosos que los cationes  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ , podrán acceder a capas más internas del material polimérico, haciendo que se incremente la cantidad de polímero electroactivo y, por tanto, provocando un aumento de la carga intercambiada en los picos voltamétricos.

La carga medida en el pico anódico, correspondiente al último ciclo llevado a cabo en la figura 5.23 fue de  $33.5 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Este valor es muy inferior al obtenido para una película PPy/PVS ciclada desde un principio en  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$ , donde se obtuvo una carga de  $49 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Por otra parte, una carga muy similar,  $50 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ , se obtuvo en la disolución de  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$ , para un polímero que fue estudiado con anterioridad en una disolución de  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{AN}$ .

Estos resultados nos indican que al ciclar una película de PPy/PVS en  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{AN}$ , los cationes  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  que fueron introducidos y estabilizados en el interior del polímero, no son expulsados cuando se cambia la disolución por una de  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$ . Es decir, en este medio habrá una cantidad de cationes  $\text{Li}^+$  que se incorporen a la matriz polimérica, los cuales no desplazarán a los cationes  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  previamente estabilizados. De esta manera, en el estado final tendremos tanto cationes  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  como  $\text{Li}^+$  retenidos en el interior del polímero, debido a que ambos forman pares iónicos con los grupos sulfonato del PVS, mientras que serán los aniones  $\text{ClO}_4^-$  los que se introduzcan en el polímero durante el proceso de oxidación y los que serán expulsados del mismo durante la reducción.

Por tanto, aunque aumenta la carga al ciclar en medio  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$ , los cationes  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  siguen estando en el interior del polímero y, debido a su gran volumen, éstos dificultarán la entrada masiva de aniones  $\text{ClO}_4^-$ , e incluso de una mayor cantidad de cationes  $\text{Li}^+$ . Consecuentemente, las capas más internas de la película nunca llegarán a hacerse electroactivas, como sí que ocurre cuando ciclamos desde un inicio en  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$ . Esta es la razón de que la carga medida en la figura 5.23 es muy inferior a la obtenida cuando se cicla desde el inicio en  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$ .

Sin embargo, cuando una película de PPy/PVS se somete a un estudio voltamétrico en una disolución de  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{AN}$  el comportamiento es distinto. En los ciclos iniciales se van incorporando los cationes  $\text{Li}^+$  al polímero y, una vez que se estabiliza su comportamiento, estos cationes  $\text{Li}^+$  se quedan retenidos en su interior y son los aniones  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  los que son intercambiados en los siguientes procesos de oxido/reducción. No obstante, debido a su gran volumen, estos aniones no podrán penetrar en las capas más internas del polímero, lo que se traduce en que la carga intercambiada sea inferior a la obtenida cuando usamos  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$  desde el inicio.

Posteriormente, se cambia la disolución de  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{AN}$  por una de  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$ , en este caso ambos electrolitos poseen el mismo catión, mientras que sustituimos un anión de mayor tamaño, el  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , por otro menor, el  $\text{ClO}_4^-$ . Cuando la película se extrae del medio  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{AN}$ , al estar parcialmente oxidada, el material polimérico debe estar compuesto por las cadenas del polímero parcialmente oxidadas,  $\text{PPy}^+$ , el polielectrolito,  $\text{PVS}^-$ , cationes  $\text{Li}^+$  que han sido retenidos formando pares iónicos con los grupos sulfonato del  $\text{PVS}^-$  y aniones  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  que penetran durante la oxidación para compensar la carga positiva del  $\text{PPy}^+$ .

Según esto, una vez introducida esta película en una disolución de  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$  y durante la primera reducción, los aniones  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  serán expulsados hacia la disolución y, como se ha cambiado de electrolito, en la siguiente oxidación los aniones que se incorporan a la matriz polimérica serán los  $\text{ClO}_4^-$ . Estos aniones al ser menos voluminosos que los  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  podrán penetrar sin problemas hasta las capas más internas del polímero, haciéndolas electroactivas y, por tanto, aumentando la carga intercambiada hasta que se alcance un valor muy próximo al obtenido cuando se usó una disolución de  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$  desde el inicio. Sin embargo, para el estudio en  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{AN}$ , los cationes  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  se mantienen fijos aunque se cambie la disolución inicial por otra de  $\text{LiClO}_4$  y, por tanto, estos cationes continuarán dificultando la entrada de otros iones. De este modo, se impide que se obtenga una carga similar a cuando se usa el  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$  desde el inicio.

**CAPÍTULO 6:**

**CONCLUSIONES**

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

- La síntesis de una película PPy/PVS mediante Voltametría Cíclica viene determinada por:
  - El potencial máximo de oxidación alcanzado al ciclar. A medida que el potencial límite anódico es mayor, la cantidad de polímero depositado es mayor.
  - La velocidad de barrido utilizada. Se ha demostrado que, en un mismo rango de potenciales, la cantidad de polímero depositado en el electrodo es mayor cuanto menor es la velocidad con la que se barre el potencial.
  - El propio polímero depositado sobre el electrodo en ciclos previos se comporta como catalizador de la síntesis de más polímero: el PIP (potencial de inicio de polimerización) es mayor en el primer ciclo, es decir, es mayor el gasto energético en los primeros ciclos que en los restantes.
  
- Una intensidad inicial pequeña y un crecimiento lento y continuo de los picos voltamétricos ha sido observado cuando sometemos a una película del polímero PPy/PVS a un estudio voltamétrico en acetonitrilo. Este comportamiento no apareció cuando sustituimos el  $\text{PVS}^-$  por un anión menor, como el  $\text{ClO}_4^-$ , o cuando se usó agua como disolvente en vez de AN, lo que demuestra que está motivado por el tipo de disolvente usado, Acetonitrilo, y el tipo de contraión, el  $\text{PVS}^-$ .
  
- Un resultado voltamétrico similar fue obtenido para el polímero PPy/PVS, tanto al sintetizarlo a potencial constante como cuando se generó mediante barridos de potencial. Este hecho nos indica que el método de síntesis no influye sobre el comportamiento anómalo descrito en este proyecto.

- El comportamiento anómalo del PPy/PVS en medio  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$  se debe a que la película se va activando lentamente a medida que van penetrando cationes en el interior del polímero. Sin embargo, estos cationes forman pares iónicos con los grupos sulfonato del  $\text{PVS}^-$  y, por tanto, quedan fijos dentro del polímero, haciendo que en los procesos de oxido-reducción de la película polimérica el intercambio sea principalmente aniónico.
- El potencial catódico alcanzado durante la estabilización de la película en  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$  influye sobre la estructura del polímero PPy/PVS. A potenciales más negativos el pico de oxidación aumenta y se desplaza hacia potenciales más positivos, lo que se explica por una reorganización de las cadenas del polímero, que adoptan una estructura más compacta, haciendo que sea necesario una mayor energía para oxidar la película.
- Los resultados obtenidos mediante FTIR *in situ* demuestran que el ciclado voltamétrico de una película PPy/PVS en medio 0.1 M  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$  provoca dos efectos: aumenta la cantidad de polímero electroactivo y el polímero logra una conjugación más efectiva entre enlaces dobles y simples, provocando una mayor deslocalización electrónica.
- El tamaño de las películas generadas de PPy/PVS no afecta apreciablemente sobre el comportamiento voltamétrico de estabilización de las mismas en los tres electrolitos utilizados.

- El comportamiento redox de una película PPy/PVS depende del tamaño del anión y del catión propios del electrolito soporte usado.
  - El estudio de una película PPy/PVS en  $\text{LiFC}_3\text{SO}_3/\text{AN}$ , cuyo anión es más voluminoso que el  $\text{ClO}_4^-$ , produjo unos voltagramas en el que la carga de los picos catódico y anódico era inferior a los obtenidos cuando se usó  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$ . Este resultado refleja la mayor dificultad que tienen los aniones  $\text{FC}_3\text{SO}_3^-$  para intercambiarse entre el polímero y la disolución.
  - Si la película estabilizada en  $\text{LiFC}_3\text{SO}_3/\text{AN}$  se introduce posteriormente en una disolución  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$ , la carga de los picos voltamétricos aumenta hasta un valor cercano al de una película ciclada en  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$  desde el inicio. Este hecho nos indica que los aniones  $\text{FC}_3\text{SO}_3^-$  serán sustituidos por aniones  $\text{ClO}_4^-$ , los cuales pueden alcanzar capas más internas del polímero, aumentando la cantidad de cadenas poliméricas electroactivas.
  - Los registros de EDX nos permitieron llegar a las siguientes conclusiones:
    - El  $\text{PVS}^-$  se introduce y se estabiliza en la matriz polimérica durante la síntesis.
    - Una película PPy/PVS oxidada en  $\text{LiFC}_3\text{SO}_3/\text{AN}$  presenta un pico correspondiente al Flúor, lo que nos confirma la entrada del anión  $\text{FC}_3\text{SO}_3^-$  en el polímero durante la oxidación.
    - Una película PPy/PVS reducida en  $\text{LiFC}_3\text{SO}_3/\text{AN}$  no presenta el pico correspondiente al Flúor, lo que nos confirma la salida del anión  $\text{FC}_3\text{SO}_3^-$  hacia la disolución durante la reducción.

- La carga de los picos voltamétricos obtenida para un proceso redox de una película PPy/PVS en  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{AN}$  fue menor a la resultante cuando se usó  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$ . El catión  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  se comporta, en principio, de forma similar a al  $\text{Li}^+$ : entra lentamente en el polímero a medida que ciclamos, dónde se estabiliza formando pares iónicos con el  $\text{PVS}^-$ . Sin embargo, al ser más voluminoso no puede alcanzar las cadenas más internas, el polímero no se hace totalmente electroactivo y, por tanto, la carga total será inferior a la obtenida en  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$ . Esta es, además, la causa de que aunque se alcancen potenciales muy catódicos la carga de los picos no se vea incrementada.
- Si la película estabilizada en  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{AN}$  se introduce posteriormente en una disolución  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$ , la carga de los picos voltamétricos aumenta, pero su valor es inferior al obtenido para una película ciclada en  $\text{LiClO}_4/\text{AN}$  desde el inicio. Este resultado se explica porque los cationes  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  han formado pares iónicos con el  $\text{PVS}^-$  y no son sustituidos por cationes  $\text{Li}^+$ . Por esta razón y por el gran volumen del catión, se verá dificultada la entrada masiva de aniones  $\text{ClO}_4^-$  mientras que los cationes  $\text{Li}^+$  no podrán introducirse hasta las capas más internas, quedando el polímero parcialmente electroactivo.



**CAPÍTULO 7:**  
**BIBLIOGRAFÍA**

- (1) A.F. Díaz, *Chem. Scrip.*, 17, 145 (1981).
- (2) K.M. Cheung, D. Bloor y G.C. Stevens, *Polymer*, 29, 1709 (1988).
- (3) T.F. Otero, J. Rodríguez, E. Angulo y C. Santamaría. Libro de Memorias del XX Aniversario de la Sociedad Venezolana de Electroquímica, Editorial de la Universidad de Los Andes (Venezuela), 223 (1992).
- (4) T.F. Otero, C. Santamaría, E. Angulo y J. Rodríguez, *Synth. Met.*, 55, 1574 (1993).
- (5) E.M. Genies, G. Bidan y A.F. Díaz, *J. Electroanal. Chem.*, 149, 101 (1983).
- (6) T.F. Otero y C. Santamaría, *Electrochim. Acta*, 37, 297 (1992).
- (7) S.W. Feldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 4671 (1984).
- (8) E.M. Genies y J.M. Pernault, *Synth. Met.*, 10, 117 (1984).
- (9) J. Heinze, M. Dietrich y J. Mortensen, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, 8, 73 (1987).
- (10) A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 21, 79 (1987).
- (11) M. Gazarid "Handbook of Conducting Polymers", T.A. Skotheim (Editor) M. Dekker, 673 (1986).
- (12) O. Inganas y J. Lundstrom, *Synth. Met.*, 21, 13 (1987).
- (13) R.L. Das "Proceedings of the Second Annual Battery Conference on Applications y Advances", The Electrochem. Soc. Inc. (1987).
- (14) W.R. Salaneck "Science and Applications of Conducting Polymers", Adam Hilger Ed., Norway (1991).

- 
- (15) M. Aldissi "Intrinsically Conducting Polymers: An Emerging Technology", Kluwer Acad. Publ., Boston (1993).
- (16) T.A. Skotheim "Electroresponsive molecular and polymeric systems", Marcel Dekker Inc., New York (1991).
- (17) A.J. Fernández Romero, J.J. López Cascales, T. Fernández Otero, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 907.
- (18) A.J. Fernández Romero, J.J. López Cascales, T. Fernández Otero, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 21078.
- (19) F.J. Guillamón Frutos, T. Fernández Otero, and A.J. Fernández Romero. **Electrochim. Acta.** Octubre 2006.
- (20) Shin-Jung Choi and Su-Moon Park, **J. Electrochem. Soc.** 149 (2) (2002) 26-34.
- (21) Smela E. **Langmuir** 14 (1998) 2996.
- (22) Duffitt, G.L.; Pickup, P.G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1992**, 88, 1417-1423.
- (23) Zhou, M.; Pagels, M.; Geschke, B.; Heinze, J. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 10065-10073.
- (24) Del Zoppo, M.; Castiglioni, C.; Zuliani, P.; and Zerbi, G. In *Handbook of Conducting Polymers*; Skotheim, T.A.; Elsenbaumer, R.L.; Reynolds, J.R., Eds.; Marcel Dekker, New York, **1998**, chap.28.
- (25) Zerbi, G.; Veronelli, M.; Martina, S.; Schlüter, A.D.; and Wegner, G. *Adv. Mater.* **1994**, 6, 385-388.
- (26) Ue, M. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141, 3336-3342.

- (27) Barthel, J.; Gores, H.J.; Schmeer, G.; Wachter, R. *Topics in Current Chemistry* **1983**, 111, 33.
- (28) Edward, J.T. *J. Chem. Educ.*, **1970**, 47, 261.
- (29) Tobishima, S.; Okada, T., *Electrochim. Acta*, **1985**, 30, 1715.