

## Resumen

En el presente proyecto se pretende estudiar las propiedades físicas y químicas de dos de los polímeros conductores más importantes en la actualidad, ya que representan un gran número de aplicaciones dentro del campo tecnológico y biológico, concretamente el PEDOT(3,4 etilenodioxitiofeno) y el poli(N-metilpirrol). El estudio en cuestión pretende evaluar sus propiedades en dos escalas de estructura, por un lado la micrométrica y por otro lado la nanométrica. Actualmente se han realizado estudios sobre dichos polímeros en forma de homopolímero puro y copolímero, sin embargo en el presente proyecto se ha querido evaluar la variación de sus propiedades en forma de sistema multi-capa para las dos escalas con su respectiva comparación con los homopolímeros puros.

La primera parte del proyecto consiste en el estudio de la generación de los polímeros conductores citados anteriormente mediante procesos electroquímicos, por lo que se lleva a cabo una evaluación de principios teóricos de electropolimerización, así como la evaluación de las principales técnicas empleadas (ciclovoltamperometría, cronoamperometría,...) para el desarrollo de los sistemas multi-capa en ambas escalas.

Una vez se ha realizado el estudio y análisis de las condiciones de los procesos de electropolimerización de los respectivos sistemas se procede al estudio de la microestructura de los polímeros conductores citados anteriormente. Para ello se han empleado dos técnicas de microscopía, por un lado la microscopía de barrido (SEM) y por otro lado la microscopía de fuerzas atómicas (AFM). A partir de aquí se ha podido evaluar características tales como la morfología, topografía y rugosidad que ha permitido esclarecer, evaluar y justificar las diferencias observadas de las respectivas propiedades físicas y químicas en ambas escalas.

Finalmente se ha llevado a cabo el estudio de las propiedades físicas (electroactividad, estabilidad temporal, conductividad...) y químicas (enlace, reactividad....) para las dos escalas estudiadas, lo que ha permitido justificar y poner de manifiesto las enormes diferencias que se establecen en las propiedades físicas y químicas de un mismo material cuando se evalúan en escalas estructurales tan diferentes como son la escala micrométrica y nanométrica. Este hecho abre una puerta de aplicaciones a campos tecnológicos tan importantes como la electrónica o la microelectrónica donde el empleo y la utilización de microcomponentes resulta de vital importancia.





# Sumario

<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>SUMARIO</b>	<b>3</b>
<b>1. PREFACIO</b>	<b>7</b>
1.1. Origen del proyecto	7
1.2. Motivación	8
<b>2. INTRODUCCIÓN</b>	<b>10</b>
2.1. Objetivos del proyecto	11
2.2. Alcance del proyecto	12
<b>3. MONÓMEROS DE PARTIDA</b>	<b>13</b>
3.1. Monómeros estudiados. Heterociclos	13
3.2. El tiofeno como monómero	15
3.2.1. Obtención electroquímica de politiofenos	16
3.3. Poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT)	17
3.4. Pirrol	19
3.5. N-Metilpirrol	20
<b>4. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA</b>	<b>21</b>
4.1. Teoría de capas	21
4.2. Dopado	23
<b>5. ELECTROPOLIMERIZACIÓN</b>	<b>26</b>
5.1. Generalidades	26
<b>6. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS APLICADAS</b>	<b>29</b>
6.1. Introducción	29
6.2. Voltamperometría cíclica	30
6.2.1. Ciclovoltamperometrías de control	33
6.3. Cronopotenciometría	34
6.4. Cronoamperometría	35
<b>7. INSTRUMENTAL</b>	<b>38</b>
7.1. Celda electroquímica	38
7.1.1. Celdas galvánicas	38
7.1.2. Celdas electrolíticas	38
7.2. Electrodo	40



7.2.1. Electrodo de trabajo .....	41
7.2.2. Contraelectrodo .....	41
7.2.3. Electrodo de referencia .....	41
7.3. Potenciostato-Galvanostato .....	42
<b>8. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>44</b>
8.1. Material y reactivos .....	44
8.2. Seguridad .....	45
8.3. Medio ambiente .....	45
8.4. Procedimiento .....	45
8.4.1. Sistemas multi- capa .....	46
<b>9. RESULTADOS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>49</b>
9.1. Electroactividad .....	49
9.2. Micrográficas .....	53
9.3. Voltamperogramas de control .....	56
9.3.1. Escala Micro .....	56
9.3.1.1. Pedot .....	56
9.3.1.2. Poli(N-MetilPirrol) .....	56
9.3.1.3. Blend 3 capas .....	57
9.3.1.4. Blend 5 capas .....	57
9.3.2. Escala Nanométrica .....	58
9.3.2.1. Pedot .....	58
9.3.2.2. PNMPy .....	58
9.3.2.3. Blend 3 capas .....	59
9.3.2.4. Blend 5 capas .....	59
9.4. Conductividad .....	60
9.4.1. Escala Microscópica .....	60
9.4.2. Escala Nanométrica .....	64
9.4.3. Resultados .....	66
9.5. Morfología y crecimiento de films de PNMPy, PEDOT y multi-capas (Nanoescala) .....	68
9.5.1. PNMPy .....	68
9.5.2. PEDOT .....	73
9.5.3. Multi-capas .....	76
9.6. Morfología y crecimiento de films de PNMPy, PEDOT y multi-capas (Microescala) .....	81
9.6.1. PNMPy .....	81
9.6.2. PEDOT .....	83



9.6.3. Multi-capa .....	85
<b>10. EVALUACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL</b> _____	<b>87</b>
<b>11. PRESUPUESTO</b> _____	<b>88</b>
<b>CONCLUSIONES</b> _____	<b>90</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b> _____	<b>93</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> _____	<b>95</b>
Referencias bibliográficas.....	95
Bibliografía complementaria .....	96





# 1. Prefacio

## 1.1. Origen del proyecto

Hoy en día, sabemos que un polímero es un conjunto químico, natural o sintético, constituido esencialmente por unidades idénticas repetidas (del griego poli- que significa varios y -meros que significa unidad).

Desde hace aproximadamente 75 años los químicos trabajan intensamente en la Química de los polímeros. Hasta la producción del poliestireno, completamente sintético, la producción se basaba en la modificación de polímeros naturales, como es el caso de la viscosa-rayon o del acetato de celulosa.

Se conoce que en 1888, Dennstedt publicó un trabajo donde dio a conocer el polipirrol, pero su conductividad no se estudió hasta el 1963, año en el cual Dall'Ohio y sus colaboradores iniciaron la síntesis electroquímica de los polímeros conductores y obtuvieron el llamado "negro de pirrol" que presentaba una conductividad de 8 Siemens / cm (S / cm).

A raíz de una afortunada equivocación de un estudiante dirigido por el doctor Hideki Shirakawa (en el Instituto Tecnológico de Tokio), esta situación cambió radicalmente en el verano de 1977. Debido a tal error, se obtuvo por primera vez un polímero, el poliacetileno, con conductividad eléctrica mil millones de veces mayor que la esperada y comparable a la de los metales orgánicos. El motivo para tan extraordinario resultado fue que dicho estudiante agregó mil veces más catalizador (yodo) que el requerido en las instrucciones, lo cual generó cambios sorprendentes en la estructura del polímero. Por este descubrimiento, Shirakawa, y otros dos investigadores más, MacDiarmid y Heeger ganaron el Premio Nobel de Química en el año 2000. Sus contribuciones fueron consideradas como un gran avance y desde entonces la investigación en este campo se ha desarrollado considerablemente y ha dado lugar a importantes aplicaciones. Los primeros polímeros conductores no eran procesables ni estables en el aire, pero gracias al descubrimiento de su conductividad, las investigaciones en este campo se han incrementado notablemente en los últimos años. Hoy en día, los polímeros conductores son procesables como polvos, películas o fibras en una gran variedad de disolventes. En 1987 Ferraris y Skiles estudiaron los polímeros obtenidos a partir de diversos monómeros de anillos de tres heterocíclicos.

El mundo científico ha sido el testigo de una explosión en la investigación de los polímeros conductores desde su descubrimiento en 1977 por Shirakawa.



Los polímeros conductores poseen diversas características; termocrómicas, electrocrómicas, electroquímico-mecánicas, absorción controlada, electrodisolución y almacenamiento de carga a los que se les han encontrado numerosas aplicaciones.

En el presente sólo se han conseguido conductividades elevadas, comparables a la de los metales, en polímeros muy puros con altos grados de dopaje. Para el desarrollo continuo de nuevos compuestos es necesario mejorar las características y cumplir los requisitos estrictos de la tecnología y el medio ambiente.

En el presente proyecto a través del *Grup d'Innovació en Materials i Enginyeria Molecular* (IMEM) de la *Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona* (ETSEIB) se pretende ampliar los conocimientos en este campo y continuar con las principales líneas de investigación.

## 1.2. Motivación

Una de las principales características de los materiales poliméricos radica en su incapacidad para conducir la electricidad, razón por la cuál se les conoce como materiales aislantes. De hecho, esta propiedad de los polímeros es un requisito en muchas de sus aplicaciones.

Los plásticos conductores constituyen, actualmente, un área de investigación muy activa, y la industria los emplea ya en muchas de las cosas que nos rodean diariamente [1]:

- Pantallas de ordenadores que amortiguan las radiaciones
- Películas fotográficas sin electricidad estática.
- Ventanas inteligentes que filtran a voluntad la luz solar aprovechando la propiedad electrocrómica de estos materiales.
- Células solares
- Diodos emisores de luz (LED)
- Músculos artificiales basados en que las películas poliméricas aumentan su volumen durante la oxidación, mientras que lo disminuyen cuando se reducen en microrrobótica.

Así, en la actualidad uno de los desafíos más importantes de la química orgánica es la obtención de estructuras poliméricas que sean capaces de conducir la electricidad. La consecución de este desafío involucra actualmente a cientos de laboratorios de todo el mundo, dedicados a la síntesis y caracterización de este tipo de estructuras. En el futuro, y gracias en parte a los polímeros conductores, podrán construirse componentes electrónicos formados por moléculas individuales que aumenten de forma extraordinaria la velocidad de los ordenadores.





Dada la gran variedad y combinaciones posibles de materiales, la obtención de las películas poliméricas conductoras es ilimitada. No sólo se han obtenido películas conductoras formadas a partir de un solo monómero, sino que es posible la generación de materiales compuestos conductores, ya sea utilizando un agente dopante, un electrolito, o mediante la electrodeposición del polímero conductor sobre matrices inertes de polímero, lo que les confieren las propiedades mecánicas adecuadas para su procesado y posibles aplicaciones tecnológicas.

El estudio de las estructuras, propiedades y morfologías de los polímeros conductores abre una ventana hacia el futuro dentro de los principales campos tecnológicos tales como la microelectrónica o la microrrobótica.



## 2. Introducción

En los últimos años se han realizado estudios comparativos entre las propiedades físicas, electroquímicas y eléctricas de los copolímeros derivados del 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) y del N-Metilpirrol (NMPy) [2], dos de los principales polímeros conductores, denotado el conjunto con la simbología poli(EDOT-co-NMPy). Los resultados obtenidos demostraron que independientemente de la relación de concentración entre los monómeros, poli(EDOT-co-NMPy) no existía ninguna ventaja con respecto al PEDOT o el PNMPy. De esta manera, la electroactividad, la estabilidad electroquímica y la conductividad eléctrica de los copolímeros es significativamente más baja en comparación con los respectivos homopolímeros estudiados.

En los últimos estudios realizados se ha mostrado que los sistemas multicapas constituidos por PEDOT y PNMPy (ml-PEDOT / PNMPy) presentan mejoras significativas no sólo con respecto al poli(EDOT-co-NMPy) sino también respecto a los dos homopolímeros. Concretamente multicapas constituidas de 3, 5, 7 y 9 capas alternadas de PEDOT y PNMPy. Dichas capas fueron preparadas empleando la técnica de electrodeposición capa-capita. Cada capa fue generada por cronoamperometría (CA) bajo un potencial de 1.4 V y tiempos de polimerización en rangos de entre 100s a 300s. El espesor de las películas resultantes que formaban parte de los n-sistemas capa, siendo  $n = 3, 5, 7$  y  $9$ , variaban entre  $4$  y  $26 \mu\text{m}$ . A partir de estos estudios se ha observado que la estabilidad electroquímica y la capacidad de almacenamiento de carga de los sistemas multi-capita es mayor que el poli(EDOT-co-NMPy) y los correspondientes homopolímeros (EDOT y NMPy). Además, las propiedades de PEDOT/PNMPy llegaron a ser significativamente enaltecidas a medida que se incrementaba el número de capas, otro aspecto importante dentro de las propiedades físicas de los polímeros es la conductividad. La conductividad eléctrica de los sistemas multi-capita varía entre  $24$  y  $80 \text{ S cm}^{-1}$  en función del número de capas, sin embargo estos valores son claramente superiores a los del homopolímero PNMPy ( $5 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ) y el poli(EDOT-co-NMPy) con un valor entre  $7 \cdot 10^{-1}$  y  $7 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  dependiendo también de la proporción de la concentración de cada uno de los homopolímeros. Sin embargo el valor de la conductividad de los sistemas multi-capita fue inferior al del homopolímero PEDOT ( $210 \text{ S cm}^{-1}$ ). La evaluación de estos resultados surge que los sistemas multi-capita presentan prometedoras expectativas dentro del campo de las aplicaciones tecnológicas.

Las excelentes propiedades de los sistemas PEDOT/PNMPy son atribuidas a las interfases creadas en la generación de cada una de las capas de PEDOT y PNMPy. Así, el acoplamiento entre los dos polímeros mediante el sistema capa - capa resulta en términos de propiedades físicas mejor interacción que los monómeros y los copolímeros.



En el presente trabajo se pretende estudiar la interfase entre cada uno de los sistemas empleados para determinar y justificar las propiedades físicas y electroquímicas de cada uno de ellos. Para llevar a cabo este proceso se han realizado el estudio a dos escalas, por un lado la escala submicrométrica (1  $\mu\text{m}$  a 500 nm) y por otro la nanométrica (< 500 nm), para ello se han variado los tiempos de polimerización. Las propiedades electroquímicas han sido estudiadas a través de ensayos de ciclovoltamperometría (CV) y la morfología de los sistemas PEDOT/PNMPy y el homopolímero PEDOT mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

## 2.1. Objetivos del proyecto

El presente proyecto pretende evaluar las propiedades físicas y electroquímicas de los sistemas multicapas PEDOT/PNMPy así como de los homopolímeros PEDOT y PNMPy (principales polímeros conductores empleados en la actualidad) a partir de las interacciones que se producen entre las interfases de los respectivos sistemas, para ello se ha llevado a cabo un estudio exhaustivo de las morfologías. Las interacciones poliméricas se han realizado a dos escalas diferentes, por un lado la escala submicrométrica y por otro lado la nanométrica.

Los principales objetivos son:

- Estudiar teóricamente la generación electroquímica de polímeros conductores a partir de moléculas de heterociclos, analizando los principios teóricos de la electropolimerización y de la conductividad.
- Profundizar en el estudio teórico y práctico de la microestructura de los polímeros conductores electrogenerados a partir de moléculas de heterociclos, en concreto del 3,4-etilendioxitiofeno (Edot) y del N-Metilpirrol (NMPy).
- Estudiar la conductividad eléctrica y las propiedades electroactivas de los materiales obtenidos.
- Estudiar la estabilidad temporal y la estabilidad electroquímica de los polímeros obtenidos, a fin de acotar y definir temporalmente su aplicabilidad.
- Estudio de posibles aplicaciones dentro del campo tecnológico tales como la electrónica.



## 2.2. Alcance del proyecto

Los sistemas empleados en el presente proyecto se tratan de multicapas poliméricas formadas por 3, 5 y 7 capas alternadas de poli(3,4 etilenodioxitiofeno) y poli(N-metilpirrol) preparadas por cronoamperometría bajo un potencial constante de 1.4 V usando la técnica de electrodeposición capa – capa. Para examinar la influencia de la interfase, el espesor de cada una de las películas se reduce desde la escala submicrométrica a la nanométrica a través de la reducción de los tiempos de polimerización de cada una de las capas, desde los 100s a 10s. La electroactividad, propiedades electroquímicas y estudio de la morfología de las películas constituyentes de los sistemas multi-capa han sido comparados con los obtenidos respecto a los homopolímeros (PEDOT y PNMPy) preparados bajo las mismas condiciones experimentales y escala. Todo ello a través de diferentes métodos de instrumentación químicos e físicos.



## 3. MONÓMEROS DE PARTIDA

### 3.1. Monómeros estudiados. Heterociclos

Los polímeros que se han generado electroquímicamente en este proyecto están formados por moléculas de compuestos aromáticos heterocíclicos. En este apartado se presentan sus características más relevantes para el estudio. Se ha elegido este tipo de compuestos como monómeros de partida por su manejabilidad y relativa solubilidad en disolventes, lo cuál es fundamental para preparar los medios de generación.

Un compuesto heterocíclico es una sustancia que contiene un anillo formado por más de un tipo de átomos. En los compuestos cíclicos como benceno, naftaleno, ciclohexanol, ciclopentadieno, los anillos están formados sólo por átomos de carbono, tales compuestos se denominan homocíclicos o alicíclicos. Sin embargo, también contienen anillos que contienen otros átomos de además de carbono, siendo los más comunes nitrógeno, oxígeno o azufre.

Los poliheterociclos se pueden ver como una cadena carbonada con estructura de poliacetileno estabilizada por el heteroátomo. Los polímeros conductores obtenidos a partir de heterociclos difieren del poliacetileno por su estado no degenerado relacionado con las equivalencias no energéticas de sus dos formas mesoméricas límites, aromática y quinoide, su alta estabilidad ambiental, y su versatilidad estructural, la cual modula las propiedades electrónicas y electroquímicas al ser modificada la estructura de la molécula del monómero [3].

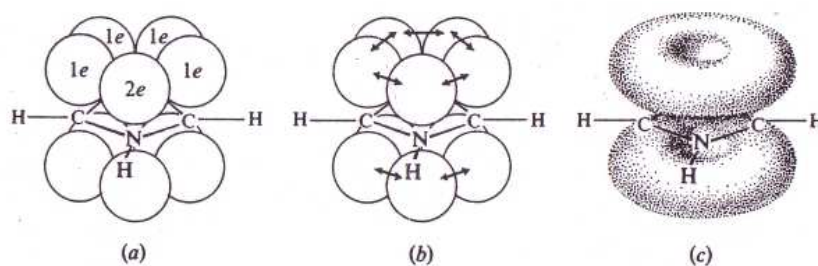
Los más simples de los compuestos heterocíclicos de cinco átomos son: **pirrol, furano y tiofeno**, cada uno de los cuales sólo tiene un heteroátomo (Fig. 3.1).



*Fig. 3.1. Estructura química del pirrol, el furano y el tiofeno*



Uno de estos pares de electrones que contienen se encuentra deslocalizado, proporcionando los dos electrones necesarios para satisfacer la regla de Hückel que nos define la aromaticidad de ciertos polienos conjugados cíclicos si contienen  $4n+2$  electrones  $\pi$  (donde  $n=0, 1, 2, 3\dots$ ). Las estructuras I, II y III, que se utilizan corrientemente, pueden sugerir pensar en que cada uno de estos compuestos tendría las propiedades de un dieno conjugado y de una amina, un éter o un sulfuro (tioéter). Sin embargo, salvo por cierta tendencia a las reacciones de adición, estos heterociclos no presentan las propiedades esperadas: el tiofeno no se oxida en la forma típica de los sulfuros, por ejemplo; y el pirrol no presenta las propiedades básicas características de aminas. En cambio, estos heterociclos generalmente dan reacciones de sustitución electrófila: nitración, sulfonación, halogenación, acilación de Friedel-Crafts, incluso la reacción de Reimer-Tiemann y el acoplamiento con sales de diazonio. Los calores de combustión indican estabilización por resonancia entre 22 y 28 kcal/mol: algo inferior a la energía de resonancia del benceno (36 kcal/mol), pero mucho más alta que la de la mayoría de los dienos conjugados (alrededor de 3 kcal/mol). Por estas propiedades, es necesario considerar al pirrol, tiofeno y furano como aromáticos. Por tanto las fórmulas I, II y III son sólo una representación limitada de la estructura de estos compuestos, y se precisa una representación orbital para definirlos con rigor. Este es el caso de la representación del pirrol en la Figura 3.1 donde cada átomo del anillo, C o N, está unido a otros tres por medio de un enlace  $\sigma$  para cuya formación el átomo utiliza tres orbitales  $sp^2$ , los que se encuentran en un plano y formando entre sí ángulos de  $120^\circ$ . Luego de contribuir con un electrón para cada enlace  $\sigma$  le queda a cada carbono del anillo un electrón, mientras que al nitrógeno le sobran dos; estos electrones ocupan orbitales  $p$  que, al traslaparse entre sí, generan nubes  $\pi$ : una encima y otra debajo del plano del anillo, las que contienen un total de seis electrones, es decir, el sexteto aromático.



**Fig. 3.2.** Molécula del pirrol. (a) Dos electrones en el orbital  $p$  del nitrógeno; uno en el orbital  $p$  de cada carbono. (b) Traslape de orbitales  $p$  para formar enlaces  $\pi$ . (c) Nubes sobre y bajo el plano anular; seis electrones  $\pi$  en total, el sexteto aromático.



La deslocalización de los electrones  $\pi$  estabiliza al anillo; el resultado es un calor de combustión anormalmente bajo, por lo que tiende a dar reacciones que retienen el anillo estabilizado, es decir, reacciones de sustitución. El par adicional del N, el responsable de la basicidad usual de compuestos nitrogenados, se encuentra involucrado en la nube  $\pi$ , por lo que no está disponible para ser compartido con ácidos. En consecuencia, el pirrol es una base muy débil ( $K_b = 2,5 \cdot 10^{-14}$ ), comparado con la mayoría de las aminas. Por el mismo motivo, hay una densidad electrónica elevada en el anillo, lo que confiere al pirrol gran reactividad en la sustitución electrofílica: da reacciones como la nitrosación y la copulación con sales de diazonio, las que sólo son características de los derivados bencénicos más reactivos, es decir, de fenoles y aminas. En resumen, el pirrol queda mejor representado por un anillo con un círculo interior que representa al sexteto aromático [4].

Furano y tiofeno tienen estructuras análogas a la del pirrol, con representaciones paralelas (Fig. 3.3). Mientras que el nitrógeno pirrólico tiene un átomo de hidrógeno, el oxígeno y el azufre tienen un par de electrones no compartido en un orbital  $sp^2$ .



*Fig. 3.3..Estructura química del pirrol, el furano y el tiofeno*

Estos átomos aportan dos electrones para la nube  $\pi$ , igual que el nitrógeno, por lo que también estos compuestos se comportan como derivados bencénicos sumamente reactivos.

## 3.2. El tiofeno como monómero

Como se explicará a continuación, el politiofeno es único entre otros polímeros conductores debido a su estabilidad ambiental. Sin embargo, el alto potencial de oxidación del monómero y los posibles enlaces  $\alpha$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\beta$  al polimerizar le confieren propiedades inferiores. Un derivado del tiofeno que tuviera un menor potencial de oxidación y estuviera libre de posibilidad de enlaces  $\alpha$ - $\beta$



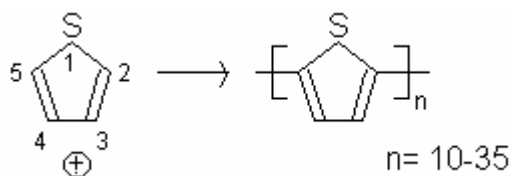
y  $\beta$ - $\beta$  sería un material ideal para aplicaciones industriales. Con ésta intención se sintetizó el 3,4-etilendioxitiofeno, que cumple las condiciones antes citadas.

Así pues, se trata de un derivado del tiofeno, en primer lugar se explicarán las características de éste monómero y los resultados obtenidos hasta ahora, una pequeña introducción de sus propiedades y los factores que influyen al polimerizarlo en la conductividad del producto obtenido.

Desde el primer informe del que se tiene constancia sobre la polimerización del tiofeno en 1883 han pasado décadas hasta que se le ha considerado un polímero interesante en cuanto a propiedades conductivas. Este interés va en aumento, ya que se trata de un material más fácilmente manipulable que el pirrol (menos sensible al oxígeno) y permite la obtención de polímeros solubles a través de monómeros sustituidos. Hay tres métodos para producir el politiofeno: la oxidación química (mediante ácidos de Lewis), la unión con agentes organometálicos o mediante reactivos Grignard y la oxidación electroquímica [5].

Las técnicas de preparación son similares a las usadas para el polipirrol, pero el tiofeno, como se ha dicho antes, requiere potenciales de oxidación mayores que éste y otros heterociclos. El potencial estándar es de +0,8 V, así que a veces da productos algo pobres debido a la sobreoxidación. Los mejores resultados se obtienen con el 3-metiltiofeno y el bitiofeno, que se oxidan más fácilmente.

Para los poli (3-alkiltiofenos) el grado de polimerización es de varios cientos, en cambio para el politiofeno es de 10 a 35 unidades. El crecimiento de la cadena se produce principalmente en las posiciones 2 y 5 (posiciones  $\alpha$ ) (Fig.3.4)



. **Fig. 3.4.** Unión del radical catión del tiofeno al politiofeno

### 3.2.1. Obtención electroquímica de politiofenos

Los politiofenos más conductivos han sido preparados en disolventes anhidros apróticos de alta constante dieléctrica y baja nucleofilidad, tales como el acetonitrilo, benzonitrilo, nitrobenzeno y carbonato de propileno. El acetonitrilo da lugar generalmente a depósitos pulverulentos y quebradizos, con conductividades entre 0,02 y 10 S/cm para el politiofeno y entre 0,1 y 50 para los poli (3-metiltiofenos).





Los politiofenos se generan habitualmente en presencia de aniones derivados de ácidos fuertes (perclorato, tetrafluoborato y hexafluorofato) asociados con cationes de litio o de tetralquilamonio. La naturaleza del anión afecta en gran medida a la morfología y a las propiedades electroquímicas del politiofeno preparado.

El agua afecta al proceso de polimerización según su concentración. En acetonitrilo muy seco la nucleación se inhibe y se dan films que cuesta reducir al estado neutro. Por otra parte, se ha demostrado que una cantidad de agua significativa en el medio de síntesis tiene consecuencias desastrosas en la reacción de electropolimerización, en la longitud de la cadena conjugada y en la conductividad del polímero.

La temperatura del proceso también que afecta a la extensión de la conjugación y por lo tanto a las propiedades eléctricas del polímero. De la experimentación se deduce que cuando la temperatura es menor la longitud de la conjugación es mayor.

En cuanto a la condiciones de operación, se sabe que los films más homogéneos y conductores se obtienen bajo control galvanostático. Si se usa una densidad de corriente pequeña durante la polimerización se obtienen films de mayor calidad que a densidades mayores. Se pueden obtener films altamente conductores al potencial de inicio de la electropolimerización, con la condición de que el inicio de la misma sea mediante un pulso corto a alto potencial, lo que da lugar a un gran número de centros de nucleación y por tanto, mayor uniformidad del film. Las condiciones eléctricas también han demostrado tener una gran influencia en las propiedades mecánicas de los politiofenos.

Para la electrosíntesis del politiofeno se han usado también oligómeros de tiofeno, que debido a su menor potencial de oxidación permiten la electropolimerización en condiciones medias. Además, aunque los anillos iniciales de tiofeno están enlazados exclusivamente  $\alpha$ - $\alpha'$  en la molécula inicial y se podría esperar del polímero resultante que contuviera menos defectos  $\alpha$ - $\beta$  que aquel sintetizado a partir del polímero, se ha observado el efecto contrario. La explicación la encontramos en que la relación de reactividad de las posiciones  $\alpha$  y  $\beta$  del monómero es de 20 a 1, pero al aumentar la longitud del monómero ésta relación disminuye, se van igualando las reactividades [6].

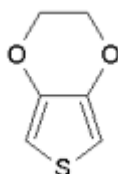
Debido a su gran procesabilidad y su estabilidad química y electroquímica en el aire y en solución el politiofeno y sus derivados son buenos candidatos para aplicaciones prácticas.

### 3.3. Poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT)

Los poliheterociclos sustituidos con grupos éter y poliéter muestran propiedades interesantes que otros no tienen, como son la solubilidad, el carácter hidrofílico, y propiedades de complejos iónico-metálicos. Los politiofenos alcóxidos sustituidos tienen la ventaja de que se dopan con más facilidad, y



consecuentemente poseen una mayor estabilidad en estado conductor, debido a la propiedad liberadora de electrones del grupo alcoxi. Generalmente son de cadena corta y muy regioirregulares, así que los materiales no son altamente conductores (de  $10^{-3}$  a  $10^{-2}$  S/cm). La unión de las posiciones 3 y 4 con el grupo etilendioxi (caso del Edot, Fig. 3.5) permite la producción de polímeros estables con una gran conductividad (del orden de entre 200 y 300 S/cm). Este polialcoxitiófeno de cadena larga tiene un menor ancho óptico de banda, con un máximo de absorción de aproximadamente 600-640 nm, que lo hace adecuado para dispositivos electrocrómicos.



**Fig. 3.5.** Representación de la molécula de 3,4-etilendioxitiofeno (Edot)

Said Akoudad y Jean Roncali investigaron la modificación de las propiedades químicas y electroquímicas del poli(3,4-etilendioxitiofeno) por los sustituyentes hidroximetil y oligo(oxietileno). El grupo hidroximetil aumentaba considerablemente la capacidad del EDOT de electropolimerizar en agua, así como la electroactividad del polímero en medio acuoso. Las propiedades electroquímicas y ópticas del polímero sustituido con oligo (oxietileno) revelaron un cambio negativo del potencial de oxidación y un significativo aumento de la longitud efectiva de conjugación con una disminución de 0,10 eV de la distancia de bandas. El espectro molecular del polímero ni dopado en presencia y ausencia de oxígeno indicó una alta sensibilidad del polímero frente al oxígeno, sugiriendo un posible dopaje espontáneo por el oxígeno molecular.

La electropolimerización de precursores tricíclicos en donde el EDOT se combina con otros sistemas aromáticos conduce a nuevos polímeros conjugados con propiedades ópticas particularmente atractivas para dispositivos electrocrómicos. De hecho, una de las mayores vías de investigación abiertas con respecto a éste polímero conducen a este tipo de aplicaciones [7].

El PEDOT es un polímero conductor que se destaca por sus buenas propiedades eléctricas y electroactivas, así como por su alta estabilidad temporal, factor que lo hace técnicamente interesante para aplicaciones en recubrimientos.



### 3.4. Pirrol

Los polímeros derivados del pirrol son conocidos desde hace más de 50 años, pero el interés por este material creció en gran medida la pasada década, pues se comprobó que al doparlos se volvían intrínsecamente electro-conductores. El pirrol es un constituyente del alquitrán de carbón y aceite de hueso y se obtiene por destilación fraccionada. El monómero es destilado al vacío. El pirrol es un líquido incoloro inflamable después de la destilación, pero se oscurece en contacto con el aire. Si se le extrae el oxígeno con un gas inerte, habitualmente nitrógeno, el grado de descomposición en aire es menor. Este monómero es soluble en los disolventes orgánicos más comunes, pero por el contrario, solamente tiene un 7,5 % de solubilidad en agua. Se disuelve con descomposición en ácidos disueltos. Las soluciones preparadas son desoxigenadas antes y durante los experimentos.

Actualmente se sabe que el polipirrol puede ser sintetizado en medio acuoso y en medio orgánico y que la naturaleza del medio electrolítico, así como su acidez, afectan las propiedades eléctricas y mecánicas del polímero. El polipirrol se puede preparar mediante barridos de potencial, experimentos potencioestáticos/galvanostáticos y de pulsos en medios ácidos, neutros y básicos. También se puede formar en medio acuoso cuando el potencial del electrodo de trabajo es superior a los 0,60 V/SCE, pero no es conveniente que el potencial aplicado exceda 1,00 V, a fin de evitar daños irreversibles en la película. Cuando está dopado, el polímero está formando una sal con el contraión del electrolito soporte utilizado, en esta condición es buen conductor de la electricidad [2].

El análisis de los transitorios de corriente en el sistema 23 mM polipirrol con 1 M  $\text{KNO}_3$  sobre platino, realizado por Asavapiryanont y sus colaboradores con el modelaje para cristalización metálica, les permitió sugerir un mecanismo de nucleación instantánea con crecimiento tridimensional para la formación de la película pirrólica. El estudio de N-metilpirroles también les indujo a proponer un posterior crecimiento hacia el seno de la solución. La formación de poli (N-metilpirrol) se lleva a cabo, en estas condiciones, con control difusional mientras que la deposición de polipirrol ocurre bajo control mixto.

Estudios más recientes indican que el nacimiento del polímero sobre la superficie del electrodo ocurre después de la saturación de la solución en las proximidades del mismo con oligómeros, mientras que el crecimiento continúa a través de la adición sucesiva de unidades monoméricas a las cadenas poliméricas depositadas. Fermín y sus colaboradores descubrieron que la velocidad de expansión de la fase polimérica está controlada por su resistencia óhmica durante el crecimiento, sugiriendo que el crecimiento ocurre mediante la oxidación lenta del polímero depositado, seguida por la rápida adición de monómeros [2].

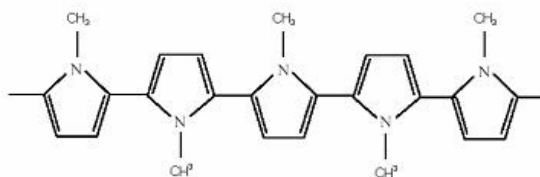


### 3.5. N-Metilpirrol

En el presente trabajo se ha decidido utilizar el N-metilpirrol como monómero. La figura 3.6 (a) muestra el esquema de la molécula de este heterociclo, en el que el átomo de hidrógeno enlazado al de nitrógeno ha sido sustituido por un grupo metilo. Con el uso de este producto se ha proyectado la obtención de polímeros conductores de alta electroactividad, como corresponde a la familia de los derivados del pirrol, aunque no se esperan valores de estabilidad temporal tan elevados como para el caso del Pedot [2]. La estructura más esperada del electropolímero es la lineal, como se ver en la Fig. 3.6(b).



**Fig. 3.6. a)** *N-Metilpirrol*



**Fig. 3.6..b)** *Poli(N-Metilpirrol)*

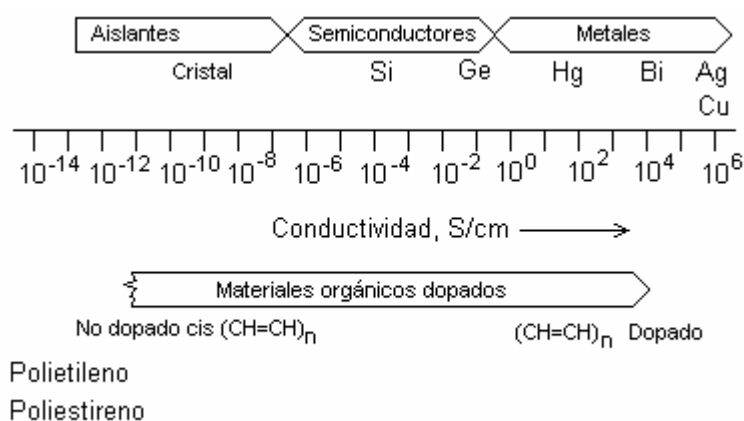


## 4. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

La conductividad eléctrica es la capacidad que tiene un material para dejar pasar la electricidad a través de él, se expresa en siemens/centímetro (S/cm). Según la facilidad con la que éste fenómeno pueda tener lugar se clasifican los materiales como conductores, semiconductores o aislantes.

Ésta propiedad depende de la configuración electrónica, y es típica de los metales. La mayoría de los compuestos poliméricos pertenecen al grupo de los aislantes, sin embargo, mediante el dopaje (que se explicará más adelante), se han conseguido polímeros capaces de dejar pasar la corriente eléctrica, los cuales son objeto del presente estudio.

En la figura 4.1 se puede observar conductividades relativas a distintos tipos de materiales.



*Fig. 4.1. Escala comparativa de la conductividad eléctrica (a 300K) de materiales*

### 4.1. Teoría de capas

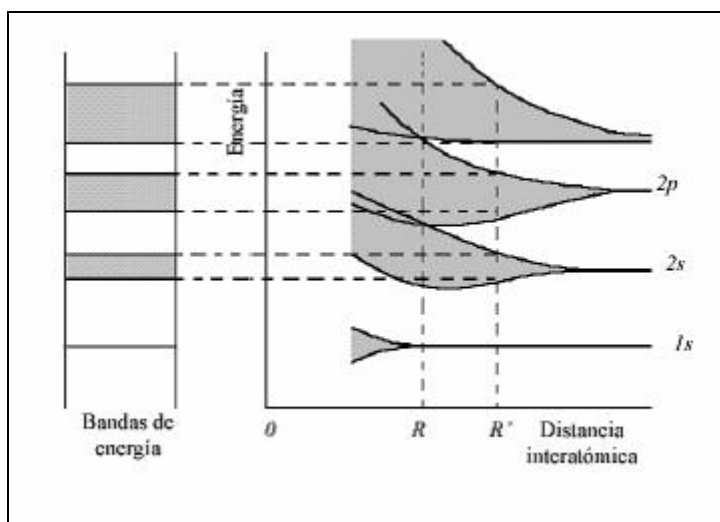
La teoría cuántica expone que los átomos tienen niveles de energía discretos cuando están aislados unos de otros. Sin embargo, si consideramos una gran cantidad de átomos la situación varía. Al acercarse progresivamente  $n$  átomos iguales para formar una red cristalina se producen algunos cambios en la estructura electrónica. Cuando los  $n$  átomos se encuentran muy próximos, las funciones de onda electrónicas se empiezan a solapar y la interacción entre ellos provoca que cada nivel energético se divida en  $n$  niveles con energías ligeramente diferentes. En un sólido macroscópico,  $n$  es del orden de  $10^{23}$ , de modo que cada nivel se divide en un número muy



grande de niveles energéticos conocidos también como bandas energéticas. Los niveles están espaciados casi continuamente dentro de una banda.

Las bandas de energía, llamadas también bandas permitidas, se encuentran separadas unas de otras por *brechas*, denominadas bandas prohibidas. El ancho de estas bandas dependerá del tipo de átomo y el tipo de enlace en el sólido. Las bandas se designan por las letras *s*, *p*, *d*, etc. de acuerdo al valor del momento angular orbital del nivel energético al cual están asociadas. De acuerdo al principio de exclusión de Pauli, si se considera un cristal compuesto por  $n$  átomos, cada banda podrá acomodar un máximo de  $2 \cdot (2l+1)n$  electrones, correspondientes a las dos orientaciones del espín y a las  $2l+1$  orientaciones del momento angular orbital. De no ser por este principio, los electrones se agolparían en su estado de mínima energía haciendo imposible la formación de bandas.

La figura 4.2 muestra la formación de bandas de energía como función de la separación de átomos. Tal como se ha explicado, si existen muchos átomos, cada nivel de energía se divide en un conjunto casi continuo de niveles que constituyen una banda.

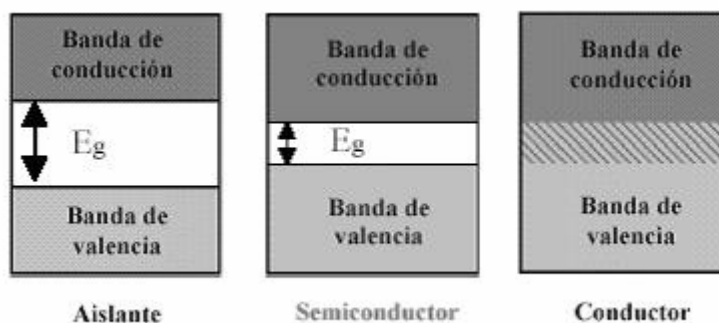


**Fig. 4.2.** Formación de las bandas de energía

La teoría de capas explica la conductividad en metales, semiconductores y aislantes, basándose en el concepto de distancia entre capas. Se conoce como distancia entre capas al espacio que hay entre la capa más energética ocupada por electrones (capa de valencia) y la capa menos energética sin ocupar (capa de conducción). La conductividad del material depende de la facilidad que tengan los electrones de saltar de la banda de valencia a la de conducción, y será mayor cuanto menos energía necesiten para ello. Los materiales aislantes tienen la última capa llena de electrones y por tanto más difícil el paso a la banda de conducción, mientras que los conductores y semiconductores la tienen semi-llenas y el salto es relativamente más sencillo [8].



Se puede decir que en los metales la capa de valencia y la de conducción es la misma, en los semiconductores están cercanas y al excitar un electrón de valencia, si se le da la energía suficiente es posible que pase a la capa de conducción. En los aislantes están muy separadas, y es muy difícil que esto ocurra (Figura 4.3). La conductividad aumentará si se modifican factores que otorguen energía suficiente a los electrones para realizar el salto, como por ejemplo la temperatura.

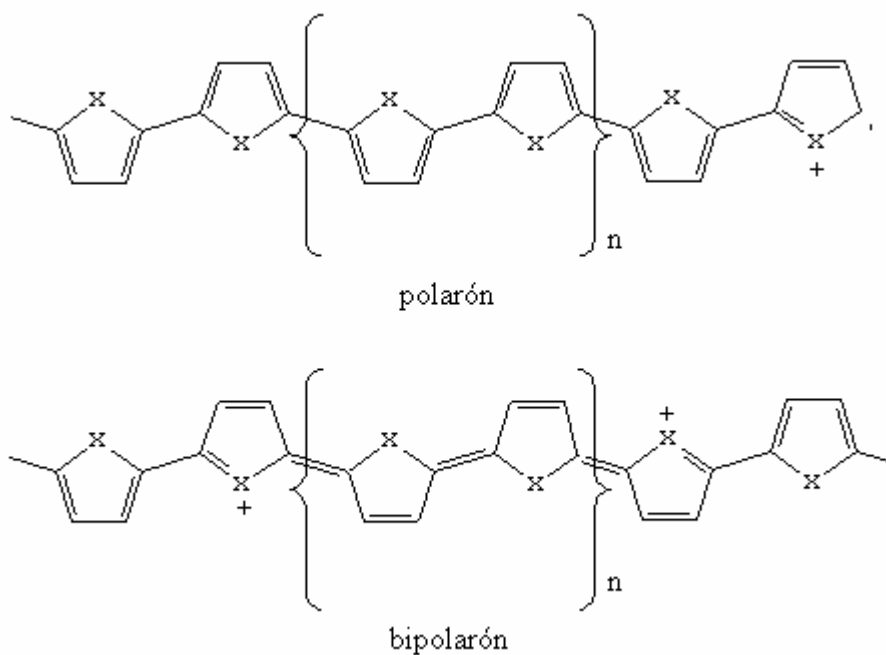


*Fig. 4.3. Representación esquemática de la teoría de bandas*

## 4.2. Dopado

Es un hecho que los materiales orgánicos electroconductores no encuentran una explicación a su comportamiento en la teoría antes citada. Se cree que el mecanismo dominante en el transporte de carga a través de estos materiales son los polarones y bipolarones. Un polarón (término físico) es un radical-cation parcialmente deslocalizado a través de varias unidades monoméricas (sobre un segmento del polímero), y un bipolarón es un dirradical-dicación (Fig. 4.4).





**Fig. 4.4.** Representación de un polarón y un bipolarón dentro de la cadena del poliheterociclo

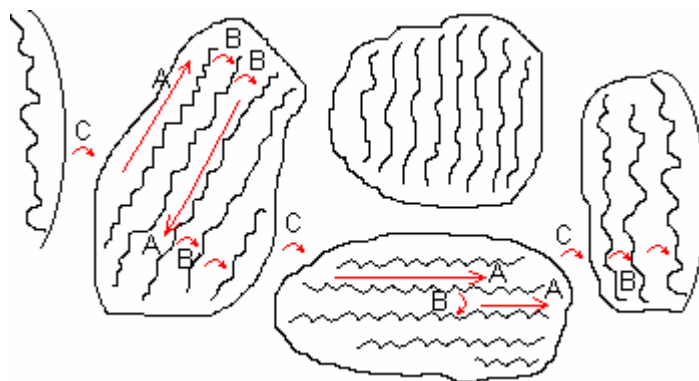
Polarones y bipolarones son complejos transmisores de carga formados mediante la adición al polímero de aditivos que aceptan o donan electrones, llamados agentes dopantes. Los polarones se producen cuando el nivel de dopado es bajo y los bipolarones cuando es mayor. Ambos son móviles y se desplazan a través de la cadena.

Hay dos tipos de dopado, el dopado p que se realiza extrayendo electrones de la banda de valencia, y la molécula queda cargada positivamente. Y el dopado n, que se realiza cediendo electrones a la banda de conducción, quedando la molécula cargada negativamente. Un contra-ión neutraliza la carga eléctrica total de la molécula [9 , 10].

El desarrollo de un modelo cuantitativo de la conducción se ve dificultado por la existencia de al menos tres factores que contribuyen a la movilidad de cargas: el transporte intramolecular o en la cadena simple, el transporte entre cadenas y el contacto entre partículas. Estos tres procesos determinan y forman una red resistiva que determina la movilidad efectiva de las cargas. Así pues, la movilidad, y por tanto la conductividad, se determinan tanto a nivel microscópico, es decir intramolecular y entre cadenas, como a nivel macroscópico, o sea entre partículas (Fig. 4.5). La conductividad no depende de la concentración de las cargas, sino de la movilidad de las mismas.







**Fig. 4.5.** Las tres formas de transmisión de conductividad



## 5. ELECTROPOLIMERIZACIÓN

### 5.1. Generalidades

Tradicionalmente se ha descrito el proceso de polimerización en tres etapas fundamentales: iniciación, propagación y terminación. La iniciación es la etapa que se encuentra íntimamente relacionada con la catálisis del proceso y puede ocurrir mediante las siguientes rutas:

1. Radicales libres.
2. Aniónica.
3. Cationica.
4. Organometálica (catalizador Ziegler-Natta).

Se puede observar que las rutas 1 a 4 podrían realizarse vía electroquímica con cierto grado de selectividad, utilizando los electrodos como electrocatalizadores, con la ventaja de trabajar a menores temperaturas en fase heterogénea, minimizando el efecto de aumento de viscosidad del medio y la dificultad en la remoción del monómero, ocasionada por las altas temperaturas usadas en los procesos de polimerización efectuados en fase homogénea.

Los métodos electroquímicos han mostrado ser una herramienta poderosa en el desarrollo y caracterización de nuevos materiales y en algunos casos, herramientas únicas e insustituibles. Dentro de esta extensa área de los nuevos materiales podemos ubicar los denominados metales sintéticos o polímeros conductores. Estos son generalmente polímeros orgánicos los cuales, bajo determinadas condiciones, pueden tener una alta conductividad eléctrica que permita ubicarlos en el intervalo de conductores metálicos o de los semiconductores.

La electropolimerización es un proceso de polimerización en el cual se hace pasar una corriente a través de una disolución que contiene un disolvente, un electrolito y un monómero. Es un proceso rápido, unos pocos segundos después del inicio del flujo de corriente anódico, el electrodo se empieza a cubrir con una película negra [11].

Los requerimientos tecnológicos no son restrictivos ya que con algunos monómeros es posible trabajar en soluciones acuosas con temperaturas y presiones ambientales, siendo la condición más limitante el hecho de que según para qué aplicaciones se quieren los films o películas la atmósfera tiene que ser inerte.



El mecanismo de la polimerización parece complejo ya que cuando se estudia el comportamiento electroquímico del monómero variando el disolvente, el electrodo o el electrolito, se llega a distintos resultados: obtención de productos no poliméricos, obtención de polímeros en disolución o generación de películas poliméricas con diferentes propiedades, por ejemplo, la conductividad.

Los procesos de electropolimerización se pueden estudiar desde dos puntos de vista, el científico-teórico y el práctico.

Desde un 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 (a partir del agua empleada como disolvente o del agua residual existente en el disolvente orgánico).
2. Oxidación del monómero sobre el metal, o el metal-capa 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 convirtiéndose en un electrodo polimérico. Las reacciones (1) a (4) 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 como son la oxidación del polímero y la degradación del polímero junto con el proceso global de polimerización [4].

Desde el punto de vista práctico, la experimentación normalmente se inicia con una evaluación voltamperométrica en el medio electrolítico seleccionado, que permite definir los parámetros electroquímicos para la electrólisis posterior. Tanto en esta etapa, como en la propia síntesis, se requiere un estricto control de variables electroquímicas y de aspectos tales como pureza del medio, presencia o no de agentes protonantes, oxígeno, atmósfera inerte, presencia de separadores en el reactor, etc... A nivel de laboratorio, las siguientes consideraciones son secuencialmente atendidas:

- El reactor incorpora un electrodo de referencia para un estricto control del potencial del electrodo.
- Se seleccionan electrodos apropiados, con la máxima superficie posible.
- El medio de reacción (solvente y electrolito soporte) debe ser de alta pureza, conductividad apropiada y compatible químicamente con el resto del sistema.



- La experimentación debe poder ser realizada bajo atmósfera inerte.

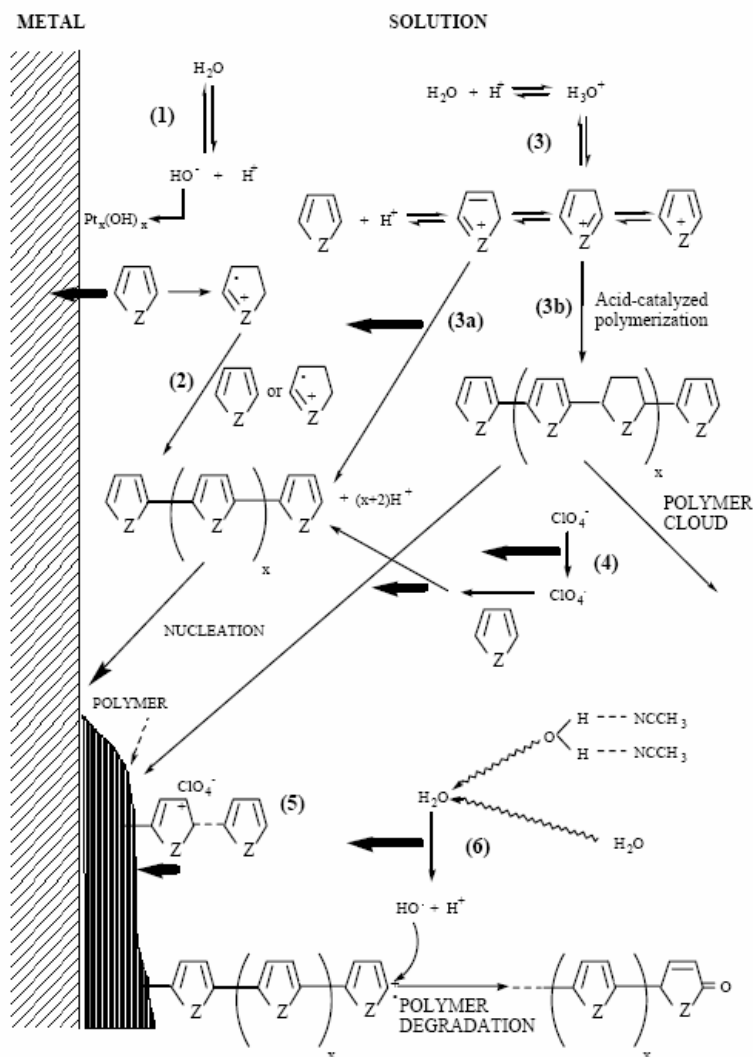


Fig. 5.1. Esquema de la formación del polímero sobre el electrodo



## 6. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS APLICADAS

### 6.1. Introducción

La caracterización de un polímero conductor suele estar restringida a técnicas superficiales, siendo especialmente usados los métodos electroquímicos, ópticos y espectroscópicos. Las técnicas electroquímicas, y entre ellas la ciclovoltamperometría, son particularmente útiles para la caracterización. A partir de ella es posible obtener información cualitativa y cuantitativa del material, siendo habitualmente utilizada para realizar estudios preliminares de nuevos sistemas. La ciclovoltametría muestra los potenciales a los cuales los procesos de oxidación y reducción ocurren, el rango de potencial en el cual el solvente es estable y el grado de reversibilidad y eficiencia de la reacción. La ciclovoltamperometría también suele ser utilizada para estudiar la influencia de la naturaleza del ión dopante, la capacidad del material para almacenar carga, y la respuesta a un potencial aplicado.

Dada la naturaleza conductora de estos materiales, la conductividad superficial es también uno de los parámetros habituales de caracterización; siendo el método de las cuatro puntas el más utilizado. Análisis térmico y ensayos mecánicos son importantes a la hora de caracterizar materiales compuestos como: termoplástico-polímero conductor o elastómero-polímero conductor.

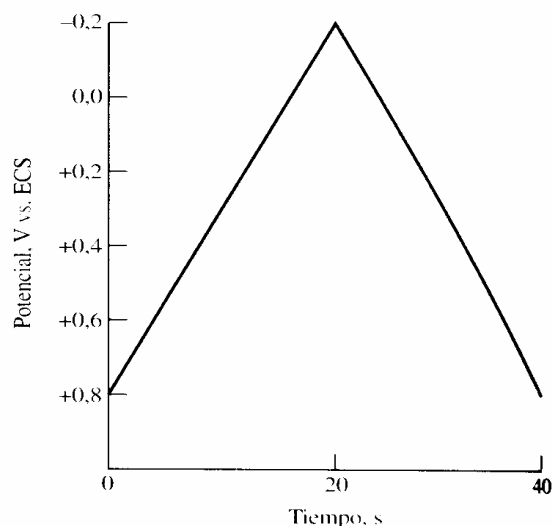
Algunas técnicas más avanzadas, como la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) da evidencias del tipo de enlace que se forma durante la polimerización y también muestra resultados sobre el tipo de dopado. Aunque menos utilizada, la X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) también provee información importante de un nuevo polímero conductor, como la naturaleza de la especie dopante, grado de dopado, y los sitios de polimerización. La estructura y morfología del polímero se ven grandemente afectadas por el método de síntesis, para dar información al respecto el microscopio electrónico de barrido (SEM) es una herramienta básica. El SEM también muestra la influencia del dopado/desdopado en la morfología del material, sobre la naturaleza fibrilar o no del polímero, cristalinidad, etc.

Cuando se trata de evaluar la capacidad de proteger contra la corrosión de los polímeros conductores, las técnicas de monitoreo electroquímico por corriente directa (DC) y corriente alterna (AC) son herramientas fundamentales. Entre las primeras, las curvas Tafel, los métodos potenciodinámicos, la polarización cíclica y la técnica de corrosión galvánica nos dan información sobre el mecanismo y las velocidades de corrosión, entre otros. Por otro lado, la espectroscopía de impedancia electroquímica (técnica AC) es especialmente útil para entender la cinética de un sistema de corrosión electroquímico.



## 6.2. Voltamperometría cíclica

Este tipo de técnica voltamperométrica se caracteriza porque la señal que se aplica al electrodo de trabajo, cuyas condiciones son estacionarias y sin agitación de la disolución, es una señal de potencial triangular:



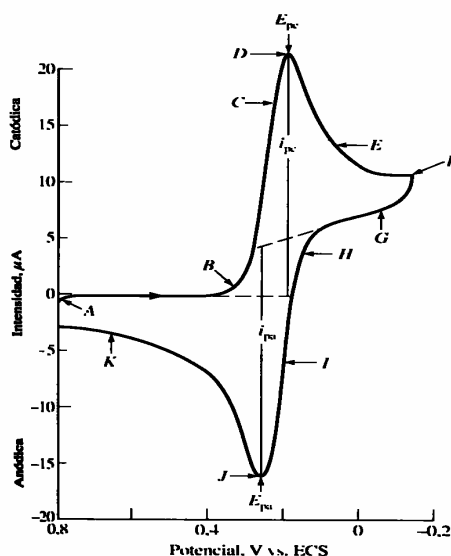
**Fig. 6.1.** Potencial aplicado en una voltamperometría cíclica

Como puede verse en la figura 6.1, el potencial inicial aplicado y el potencial final coinciden. En el caso representado en la figura 6.2 aumenta linealmente desde +0,8V hasta -0,15V, y cuando se alcanza este valor de -0,15V se produce una inversión en el sentido del barrido y vuelve a su valor original de +0,8V. Este ciclo suele darse varias veces, y los potenciales en los que se da esta inversión de la dirección reciben el nombre de *potenciales de inversión*.

El intervalo de potencial de inversión impuesto en cada experimento es aquel en el que tiene lugar la oxidación o la reducción controladas por difusión de uno o varios analitos, y la dirección en la que se produzca el barrido va a depender de la composición que presente la muestra [11].

En la figura 6.2 se puede observar la variación de corriente cuando una disolución de 6nM en  $K_3Fe(CN)_6$  y 1 M en  $KNO_3$  se somete a la señal de excitación que anteriormente se ha descrito ( el electrodo de trabajo usado para esta experiencia es un microelectrodo estacionario de platino y el electrodo de referencia es de calomelanos saturado).





**Fig. 6.2.** Voltamperograma de  $K_3Fe(CN)_6$  en  $KNO_3$

Al potencial inicial de +0,8V, se observa una pequeña corriente anódica, que inmediatamente llega a cero cuando se continúa el barrido. Esta corriente negativa inicial proviene de la oxidación del agua para dar oxígeno. No se observa corriente entre un potencial de +0,7 y +0,4, ya que no hay especies reducibles u oxidables en ese intervalo. Cuando el potencial alcanza valores menos positivos que +0,4V, se desarrolla una corriente catódica (punto B de la figura 6.2) debida a la reducción de un ión hexacianoferrato(III) a ión hexacianoferrato(II). La reacción en el cátodo es la siguiente:



En la región situada entre los puntos B y D señalados en el dibujo tiene lugar un rápido aumento de la corriente a medida que la concentración superficial de  $Fe(CN)_6^{-3}$  se hace cada vez menor.

La corriente del pico se debe a dos contribuciones:

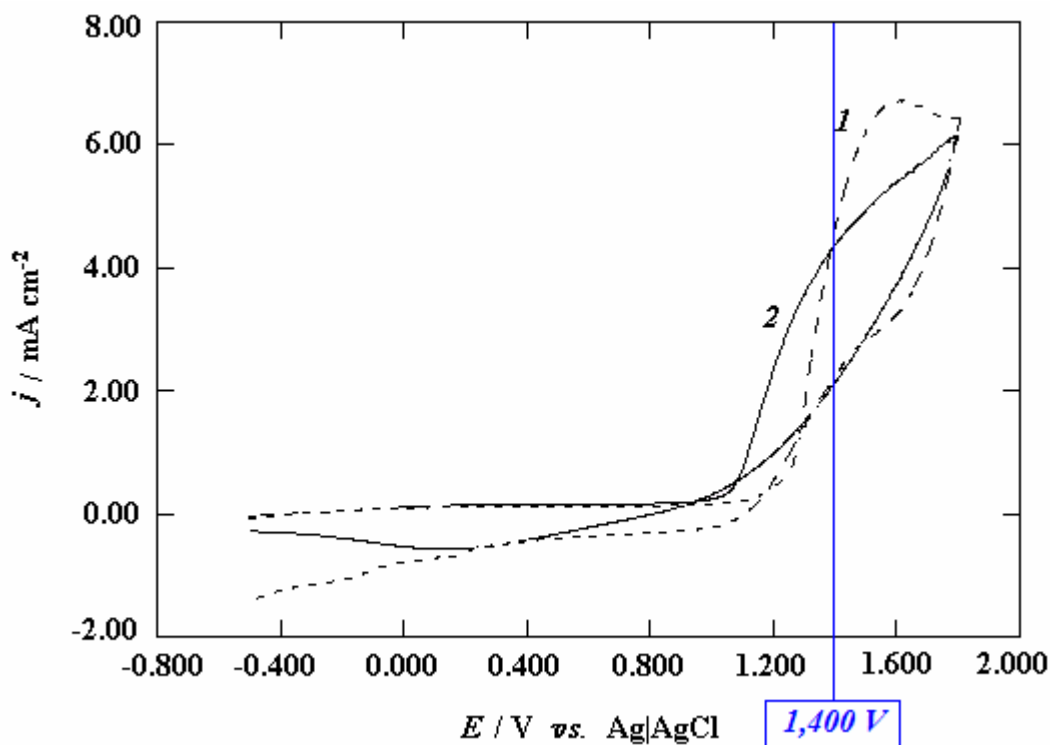
- Una es la corriente inicial transitoria necesaria para ajustar la concentración superficial de reactivo a su concentración de equilibrio dada por la ecuación de Nernst. Dicha corriente disminuye rápidamente ( punto D a F) a medida que la capa de difusión se extiende hacia el exterior de la superficie del electrodo .
- La segunda es la corriente controlada por la difusión normal.



En el punto  $-0,15\text{V}$  se invierte la dirección del barrido, tal y como se ve en la figura 6.2. Sin embargo, la corriente continúa siendo catódica e incluso el barrido se dirige a potenciales más positivos, debido a que los potenciales son todavía lo bastante negativos como para producir la reducción del  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ . Una vez que el potencial es lo suficientemente positivo para que continúe la reducción de dicho compuesto, la corriente cae a cero y pasamos de catódica a convertirse en anódica (ver Fig. 6.2). Esta nueva corriente de carácter anódico es el resultado de la reoxidación del  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  que se ha ido acumulando en las cercanías de la superficie en el transcurso del barrido directo. Esta corriente anódica da un pico y después disminuye a medida que el  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  acumulado se consume en la reacción anódica [11].

Esta técnica voltamperométrica es usada principalmente como herramienta para análisis cualitativo.

A continuación se muestra una ciclovoltamperometría de los materiales que se han estudiado en este proyecto, el PEDOT y el PNMPy.



**Fig. 6.3.** Voltamperogramas solapados para la oxidación del PEDOT y del poli(N-metilpirrol).  
1. Voltamperograma del PEDOT 2. Voltamperograma del poli(N-metilpirrol)





Los parámetros principales que permiten la identificación del analito son: el potencial de pico catódico ( $E_p^c$ ), el potencial de pico anódico ( $E_p^a$ ), la corriente de pico catódica ( $I_p^c$ ) y la corriente de pico anódico ( $I_p^a$ ). (todos estos puntos están especificados en la figura 6.2).

### 6.2.1. Ciclovoltamperometrías de control

Las ciclovoltamperometrías de control es la técnica clave para la evaluación de la calidad y de la estabilidad electroquímica del par redox de los polímeros conductores. Para realizar el ensayo se requiere haber generado previamente el polímero de la forma habitual, en el mismo electrodo de trabajo. La oxidación y reducción del polímero tiene lugar en una disolución blanco, es decir, exenta de monómero, que contendrá únicamente la sustancia dopante,  $\text{LiClO}_4$ , y el disolvente, acetonitrilo. Los potenciales utilizados, habitualmente superiores a los de generación, en el presente caso son 1,600, 1,800 y 2,000 V, para un potencial de generación óptimo de 1,400 V.

La observación de los resultados no sólo comprende la realización de un ciclo redox, sino que se valora la evolución de veinte ciclos sucesivos, es decir, el mantenimiento de la superficie entre las curvas catódica y anódica tras las sucesivas oxidaciones y reducciones. Si el área entre las curvas anódica y catódica disminuye de un ciclo al siguiente significará que el par redox es inestable, es decir, el polímero en cada ciclo se oxida y se reduce en menor proporción, perdiendo electroactividad (síntoma de degradación). Y cuando la superficie entre las curvas anódica y catódica se mantiene de un ciclo para otro, se puede decir que el par redox es electroquímicamente estable

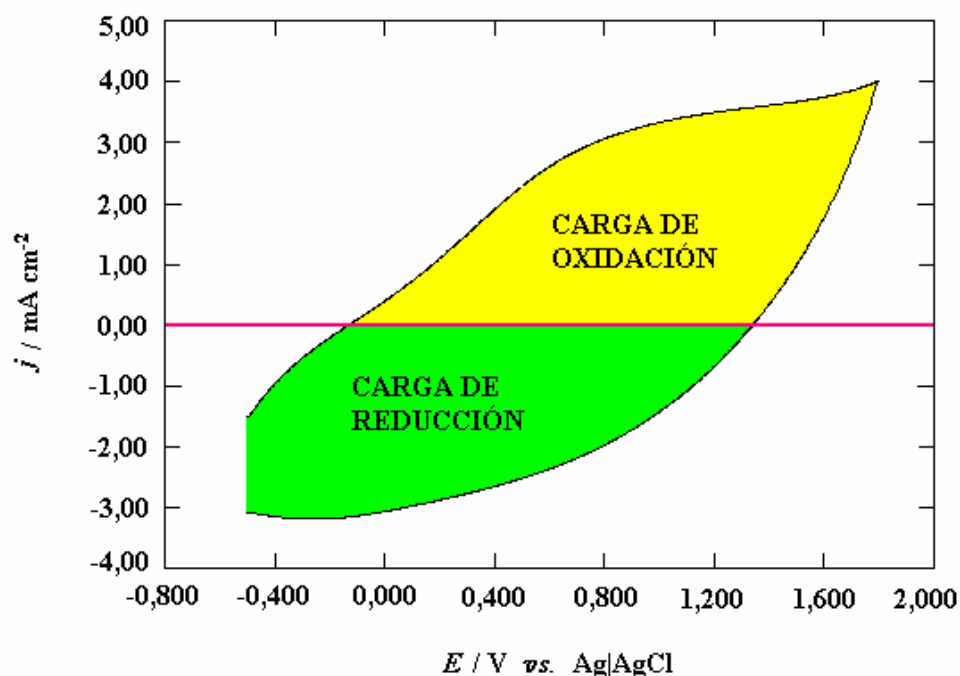
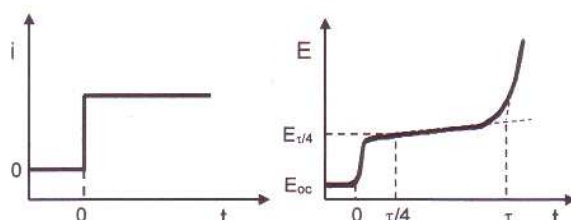


Fig. 6.4. Voltamperograma de control de una especie electroactiva



### 6.3. Cronopotenciometría

La modalidad más simple de esta técnica electroquímica es aquella en la que la señal de excitación es un salto de corriente como el que se esquematiza en la figura 6.5.



**Fig. 6.5.** Señal de excitación de corriente y señal de respuesta del potencial frente al tiempo en un experimento cronopotenciométrico

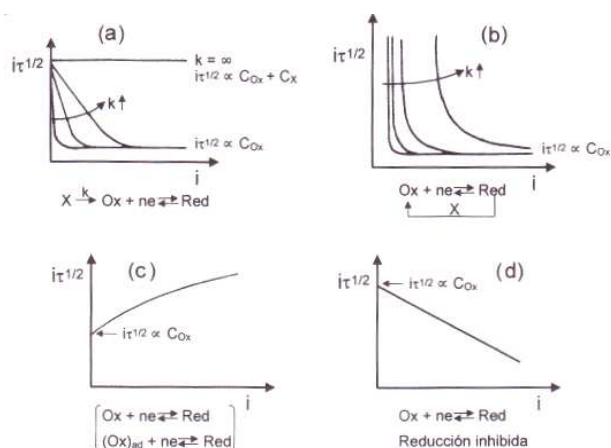
La respuesta, es decir, el potencial resultante del electrodo indicador, se mide entonces como una función del tiempo, dando lugar a un cronopotenciograma. La forma del cronopotenciograma viene determinada por los cambios en la concentración de Ox y Red en la superficie del electrodo durante la electrólisis [11].

El modelo matemático que describe este comportamiento es la ecuación que se conoce como ecuación de Sand:

$$\frac{I\tau^{1/2}}{C_{\infty}} = \frac{nFAD^{1/2}\pi^{1/2}}{2} \quad (\text{Ec. 6.2.})$$

La Fig 6.6 muestra algunos casos generales de curvas cronoamperométricas.

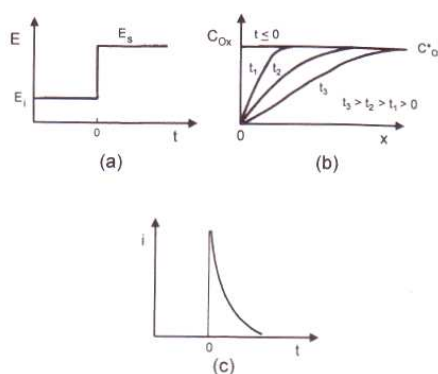




**Fig. 6.6.** Señal de excitación de corriente y señal de respuesta del potencial frente al tiempo en un experimento cronopotenciométrico

## 6.4. Cronoamperometría

El estudio de la variación de la respuesta de la corriente con el tiempo bajo un control potenciostático es la denominada cronoamperometría. Con esta técnica se somete el electrodo de trabajo a un cambio de potencial instantáneo desde un potencial inicial hasta otro durante un cierto tiempo (Fig. 6.7).



**Fig. 6.7.** Funciones  $it^{1/2}$  - obtenidas en cronopotenciometría

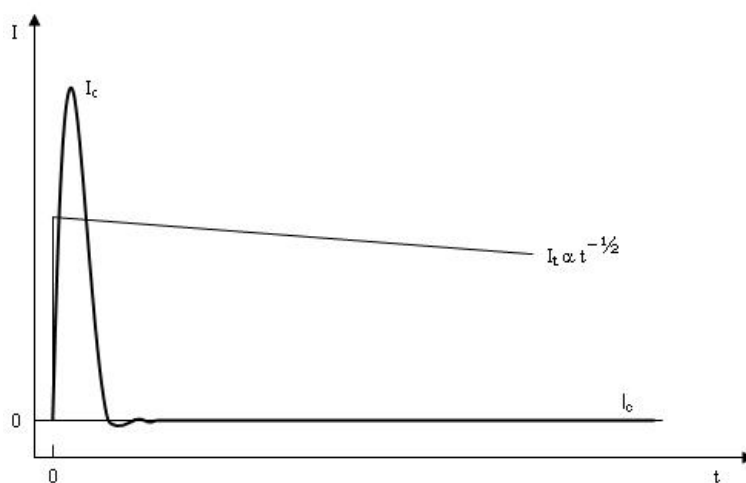
El electrodo de trabajo, se introduce en la disolución y se somete a un potencial inicial  $E_1$ , correspondiente al potencial de doble capa eléctrica formada entre el electrodo y la disolución. Cuando



se produce el salto de potencial, la doble capa eléctrica tiene que ajustarse al nuevo potencial  $E_2$ , de manera que, al recogerse la variación de la densidad de corriente con el tiempo, se obtiene un gran pico inicial. Al irse oxidando la especie, su concentración disminuye, y la densidad de corriente va disminuyendo hasta estabilizarse. Esta variación, para un electrodo plano, está expresada por la ecuación de Cottrell:

$$I = nFAC^* \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} + i_c \quad (\text{Ec. 6.3.})$$

El primer sumando corresponde a la corriente faradaica ( $i_f$ ), y el segundo a la corriente capacitiva ( $i_c$ ). Utilizando potenciostatos con componentes de buena calidad,  $i_c$  decae a 0 en un tiempo inferior a 50 s, y por tanto puede ser negligible para tiempos más largos. En la figura 24 se observa la variación de la corriente capacitiva y la corriente faradaica en función del tiempo.



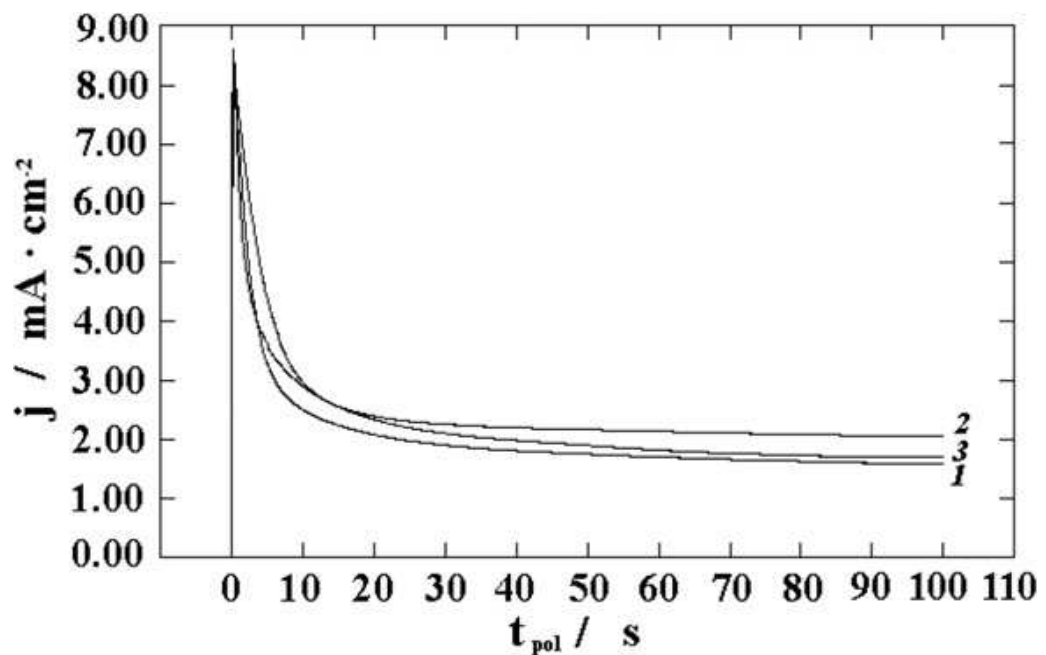
**Fig. 6.8.** Corriente faradaica y corriente capacitiva en función del tiempo



Esta corriente capacitiva viene dada por la expresión siguiente:

$$i_c = \frac{\Delta E}{R} \cdot \exp\left(-\frac{t}{R \cdot C}\right) \quad (\text{Ec 6.4.})$$

En una celda electroquímica, R es la resistencia de la disolución y es independiente del área del electrodo, y C es la capacidad de la doble capa, directamente proporcional al área del electrodo. Como  $i_f$  es también proporcional al área de electrodo, por lo tanto, podemos decir que el cociente  $i_f/i_c$  se incrementa cuando decrece el área del electrodo.



**Fig. 6.9.** Cronoamperograma registrado a 1.40 V durante la generación del sistema PEDOT/PNMPy/PEDOT para un sistema -3capas. Las curvas corresponden a la electrodeposición de: (1) PEDOT en el electrodo de acero (2) PNMPy en la primera capa de PEDOT, y (3) PEDOT en la capa de PNMPy



## 7. INSTRUMENTAL

### 7.1. Celda electroquímica

Una celda electrolítica consta de dos conductores llamados electrodos, cada uno de los cuales está sumergido en una disolución electrolítica. En la mayoría de las celdas que nos interesarán, las disoluciones que rodean los dos electrodos son diferentes y deben estar separadas para evitar la reacción directa entre los reactivos. La forma más común de evitar que se mezclen es insertar un puente salino entre las disoluciones.

Las celdas electroquímicas pueden ser galvánicas o electrolíticas. En cualquier caso el cátodo es el electrodo en el cual ocurre la reducción y el ánodo es el electrodo en el cual ocurre la oxidación.

#### 7.1.1. Celdas galvánicas

Las celdas galvánicas presentan las siguientes características:

- a) Almacenan energía eléctrica (ejemplo baterías).
- b) Ocurren espontáneamente
- c) Producen un flujo de electrones que va desde el ánodo al cátodo por un conducto externo. En la celda galvánica, el ánodo es negativo (ya que se liberan electrones en lugar de la oxidación) y el cátodo es positivo. La corriente de electrones va del polo negativo al positivo.

#### 7.1.2. Celdas electrolíticas

- a) Requiere una fuente externa de energía eléctrica para funcionar.
- b) Se fuerza a los electrones: el ánodo es positivo y el cátodo negativo. La corriente de electrones va del polo positivo al negativo.

Los métodos electroanalíticos se dividen en los que tienen lugar en la interfase y los que ocurren en el seno de la disolución, siendo los primeros los que tienen mayor aplicación.

Los que tienen lugar en interfase se basan en fenómenos que se dan entre las superficies de los electrodos y la fina capa de disolución adyacente a estas superficies. A su vez se pueden dividir en dos grandes categorías, estáticos y dinámicos, en función de cómo operan las celdas electroquímicas, en ausencia o presencia de corriente:



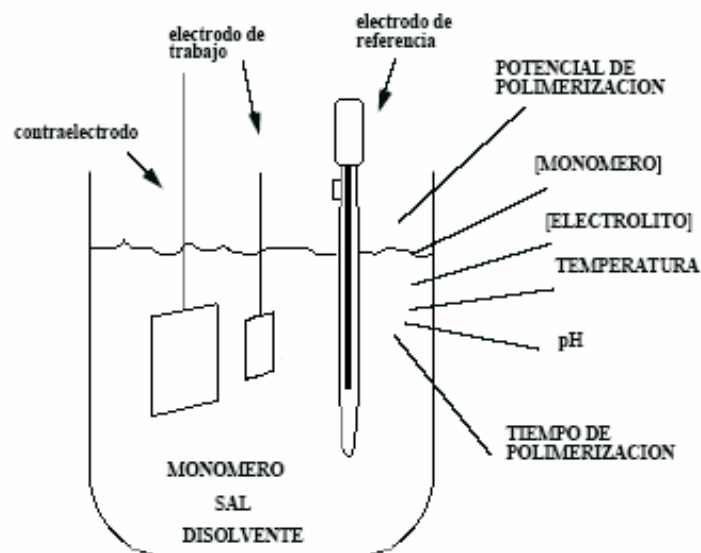
- a) Métodos estáticos
- b) Métodos dinámicos

Los **métodos estáticos**, en los que hay ausencia de corriente y tienen una gran importancia debido a su velocidad y selectividad. Entre las distintas técnicas se halla la potenciometría y las valoraciones potenciométricas.

Los **métodos dinámicos**, en los que la corriente en las celdas electroquímicas juega un papel importante, son de varios tipos:

- a) Métodos dinámicos de potencial controlado, donde se controla el potencial de la celda mientras se lleva a cabo la medida de otras variables. Las técnicas dentro de dicha disciplina son la coulombimetría, la voltamperometría, las valoraciones amperométricas y la electrogravimetría.
- b) Métodos dinámicos a intensidad de corriente constante, la intensidad de corriente en la celda se mantiene constante mientras se recogen los datos. Las técnicas empleadas son las valoraciones coulombimétricas y electrogravimetría [11].

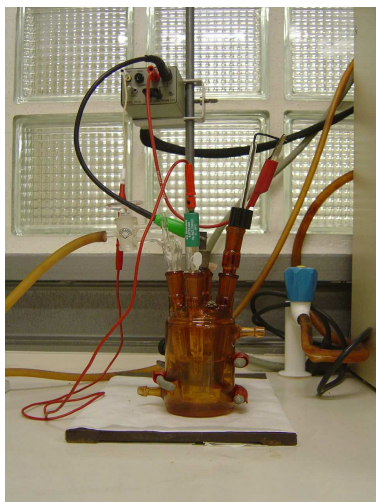
La celda electroquímica utilizada para el proyecto se representa a continuación (Fig. 7.1.):



*Fig. 7.1. Celda electrolítica*



La celda electroquímica es uno de los dispositivos fundamentales de la electropolimerización. Es un recipiente como el mostrado en la figura 7.1 que deberá contener tanto la disolución (disolvente + sal dopante + solución monomérica) como los electrodos que inducirán el campo eléctrico y que explicaremos a continuación, para ello la celda incorpora diferentes salidas para la introducción de los mismos.



*Fig. 7.2. Celda electrolítica en el proceso de polimerización*

El material del que está formado la celda no influye, ni debe influir en el proceso electroquímico, y en cambio sí debe permitir la observación de los fenómenos que sucedan durante el ensayo, para poder estudiar la deposición de polímero así como las alteraciones que pudieran darse en la disolución.

## 7.2. Electrodos

Para llevar a cabo la electropolimerización la celda electroquímica deberá contener tres electrodos:

- Electrodo de trabajo
- Contraelectrodo
- Electrodo de referencia

La posición en la celda de cada uno de los tres electrodos es indiferente, mientras no haya contacto entre ellos, la función de cada uno de ellos se encuentra determinada por el potenciostato.





### 7.2.1. Electrodo de trabajo

El electrodo de trabajo es el electrodo en el que se depositará el polímero. Para ello el electrodo de trabajo deberá corresponder al ánodo de la celda. Esta condición le será impuesta por el potenciostato, así que en principio el material del que está formado no debe influir en la reacción química, no obstante, la importancia del material que lo forma es suprema. En el caso que tratamos el electrodo es de acero inoxidable AISI, este material es bueno para el proceso puesto que al ser su oxidación mínima en los potenciales de trabajo, casi inexistente, el monómero se oxida sobre él polimerizando sin problemas.

En el caso de que el material del que está formado el electrodo de trabajo se oxidara en el rango de potenciales de trabajo, esta oxidación no permitiría la polimerización del monómero, y por lo tanto no se llevaría a cabo la deposición de polímero.

Dependiendo del tipo de estudio que se lleve a cabo habrá otras condiciones importantes que deberán tenerse en cuenta tales como la rugosidad del metal.

### 7.2.2. Contraelectrodo

El contraelectrodo será el correspondiente cátodo del proceso.

En el presente trabajo el contraelectrodo es de acero inoxidable, igual que el electrodo de trabajo. En los ciclos de oxidación reducción pueden depositarse en el contraelectrodo sales de litio procedentes del electrolito. Por ello la limpieza del mismo es muy importante, y debe llevarse a la llama del Bunsen después de cada sesión.

### 7.2.3. Electrodo de referencia

El electrodo de referencia no está implicado en el proceso de oxidación reducción. En la mayor parte de las aplicaciones electroanalíticas es deseable que el potencial de uno de los electrodos sea conocido, constante y completamente insensible a la composición de la solución en estudio. Ésta es la función del electrodo de referencia, controlar en todo momento el potencial de la disolución. En nuestro caso el electrodo de referencia es de AgCl que consiste en un electrodo de plata sumergido en una disolución de cloruro de potasio que ha sido saturada de cloruro de plata.

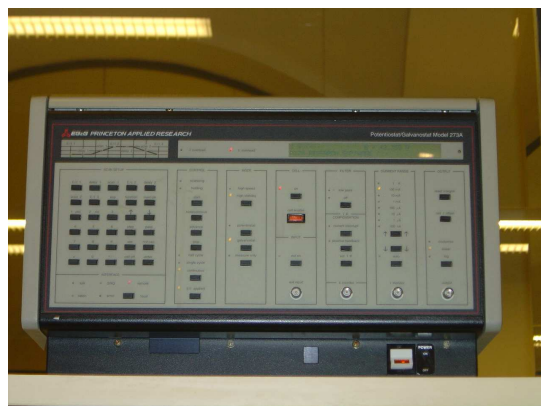




**Fig. 7.3.** Esquema de los electrodos utilizados de izquierda a derecha: electrodo de referencia, electrodo de trabajo y el contraelectrodo

### 7.3. Potenciostato-Galvanostato

El dispositivo controlador del potencial y la corriente, así como las corrientes anódicas y catódicas, que pasa por la celda electroquímica es el equipo potenciostato-galvanostato. La fotografía de la figura 7.4 muestra el panel de mandos del aparato, aunque no se suele utilizar directamente, sino que el equipo actúa respondiendo a un programa informático de control contenido en un ordenador conectado a éste. Desde el teclado se puede programar y ejecutar cualquier voltamperometría, cronopotenciometría o cronoamperometría.



**Fig. 7.4.** Potenciostato-Galvanostato

El galvanostato se usa en los métodos dinámicos, en los que es necesario controlar la corriente que pasa por una célula electroquímica. Si la resistencia,  $R$ , del galvanostato es significativamente mayor que la resistencia de la célula electroquímica y el voltaje aplicado procedente del suministro



de corriente es mucho mayor que el potencial de la célula, la corriente entre los electrodos, auxiliar y de trabajo, será  $i = E_{ps}/R$ . El potencial del electrodo de trabajo se controla incluyendo un electrodo de referencia y un potenciómetro de alta impedancia.

Los potenciostatos se utilizan en los métodos dinámicos cuando es necesario controlar el potencial del electrodo de trabajo. El potencial del electrodo de trabajo se controla mediante un electrodo de referencia conectado al electrodo de trabajo a través de un potenciómetro de alta impedancia. El potencial deseado se logra ajustando una resistencia variable conectado al electrodo auxiliar. Si el electrodo de trabajo comienza a desviarse del valor deseado, se reajusta manualmente una resistencia variable, haciendo que el potencial vuelva a su valor original. La corriente que pasa entre los electrodos se mide con un galvanostato. Los potenciostatos modernos constan de generadores de ondas que permiten aplicar al electrodo de trabajo un perfil de potencial en función del tiempo como, por ejemplo, una serie de pulsaciones de potencial.



## 8. Metodología experimental

### 8.1. Material y reactivos

El material de vidrio y útiles de laboratorio empleados se indica en la lista siguiente, y se relaciona a modo de resumen gráfico en la fotografía de la Fig. 8.1:

- matraces aforado de 50 ml
- vasos de precipitados 100 ml
- pesa sólidos
- Espátula
- Pipetas Pasteur
- Mechero Bunsen
- Embudo
- Barras de acero AISI (Electrodo de trabajo)
- Borboteador con llave
- Tapones



*Fig. 8.1. Material típico utilizado*

Los productos necesarios para realizar el experimento se especifican a continuación:

1) Monómeros:

**Metilpirrol ( $C_5H_7N$ )**

**Edot ( $C_6H_6O_2S$ )**

2) Disolventes:

**Acetona  $CO(CH_3)_2$**

**Acetonitrilo ( $CH_3CN$ )**



**4-Metil-2-pentanona**

**Triclorometano ( $\text{CHCl}_3$ )**

**Tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ )**

3) Electrolito:

**Perclorato de litio ( $\text{LiClO}_4$ )**

También se ha empleado **mezcla crómica** del laboratorio para el lavado de la celda.

## 8.2. Seguridad

Se ha respetado en todo momento las normas generales de seguridad en el laboratorio, utilizando los reactivos de manera responsable, con pleno conocimiento de los peligros que estos comportan. Se ha empleado en todo momento guantes de látex, bata y gafas de seguridad. Se han observado también las precauciones anti-quemaduras al sacar el material de la estufa, y se ha puesto especial cuidado en la manipulación de la mezcla crómica para el lavado de la celda electroquímica.

Se han seguido las especificaciones de las fichas de seguridad de cada uno de los reactivos empleados.

## 8.3. Medio ambiente

Todos los medios de generación, una vez utilizados, se han desechado en el depósito o desagüe correspondiente a sus características, ya sea orgánico clorado o no clorado, productos inorgánicos ácidos, básicos, etc. En el caso de los residuos del lavado con mezcla crómica, estos van al desagüe de inorgánicos ácidos, donde la mayor parte se reciclará.

## 8.4. Procedimiento

Todos los experimentos químicos se llevarán a cabo utilizando un potencióstato-galvanostato (EG & G PAR 273), conectado a un ordenador PC compatible (486,66 MHz), el cual lleva instalado el programa PAR M270. Este programa consta de una serie de técnicas electroquímicas instaladas que son necesarias para el estudio electroquímico.

La electropolimerización se realiza en una celda electrolítica de 50 mL, de un solo compartimiento pero cubierta de una camisa.

Esta celda es de vidrio de color topacio para evitar el paso de la luz ultravioleta, eliminando reacciones fotoquímicas. En su parte superior tiene cinco cuellos por donde se introducen el borboteador y los



electrodos de referencia, de trabajo y el contraelectrodo. Éste último se encuentra dentro de un recipiente cilíndrico de vidrio, necesario para separar la solución anódica de la catódica.

El borboteador de nitrógeno se utiliza con el fin de desgasificar el oxígeno que pueda haber en el disolvente empleado.

El electrodo de referencia utilizado es un electrodo de Ag/AgCl de 0.222V, por lo que los potenciales se dan en referencia a él. Y los electrodos de trabajo que se utilizan son de platino o de acero.

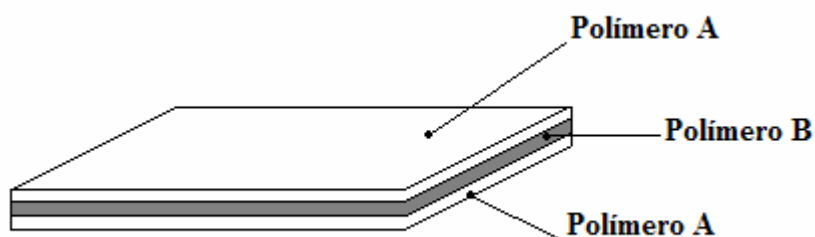
#### **8.4.1. Sistemas multi- capa**

En base a lo indicado en el apartado 3.3, la estabilidad del Pedot es mucho mayor que la del Poli(N-metilpirrol). Para asegurar la resistencia a la degradación de las cadenas de poli(N-metilpirrol), se ha considerado generar por separado primero una película de homopolímero de N-metilpirrol y protegerla bajo dos películas de PEDOT (una por cada lado), que como ya se ha indicado es un material que tiene asegurada la estabilidad temporal. Esto es, verificar la obtención de blends o sándwiches, nombre que se da a la superposición de capas de distinta naturaleza polimérica. Una vez generados los blends, se ha procedido al estudio de sus propiedades conductoras y electroactivas.

El concepto de superposición polimérica no es nuevo, ha sido estudiado durante épocas en la industria plástica. No obstante, el interés en este tipo de materiales aumenta actualmente por la demanda de plásticos de ingeniería, especialmente en el campo de los elastómeros y fibras. El desarrollo de nuevos polímeros para descubrir nuevas o mejores propiedades es muy costoso, así que las propiedades óptimas pueden ser conseguidas con la simple mezcla o superposición de dos o más polímeros o copolímeros conocidos (Fig. 8.2).

En el caso de los blends de poli(N-metilpirrol) y Pedot, la generación se ha realizado al potencial de 1,400 V, que como ya se ha comentado anteriormente es el idóneo para ambos homopolímeros. Se ha trabajado con dos celdas electrolíticas, cada una con el medio de generación correspondiente a uno de los dos homopolímeros, alternando adecuadamente la inmersión del electrodo en cada una de las celdas según sea la capa de homopolímero que se tenga que formar.





*Fig. 8.2..Sistema multi-capa de dos polímeros*

Para llevar a cabo el sistema multi-capa se han tenido en cuenta las siguientes condiciones experimentales:

EDOT (g)	N-metilpirrol (g)	LiClO <sub>4</sub> (g)
0,071	0,040	0,532

*Fig. 8.3. Cantidades para preparar las disoluciones de 50 ml*

Estas cantidades de monómeros se disuelven en acetonitrilo, dando lugar a una concentración total siempre constante e igual 0,01 M, y el perclorato de litio presenta una concentración 0,1M para una disolución de 50 mL.

Se deben conservar los monómeros debidamente refrigerados, puesto que son compuestos muy volátiles, así que deberá tenerse en cuenta esta condición tanto antes como después de su utilización, procurando que los mismos estén el mínimo tiempo posible fuera del frigorífico.

El dopante, LiClO<sub>4</sub>, tiene que estar en estado anhidro, por ello deberá tenerse en la estufa cuando no se esté utilizando.

Una vez hecha la disolución, correctamente mezclada, se introducirá en la celda electroquímica con cuidado y se borboteará con nitrógeno durante 10 minutos aproximadamente para crear una



atmósfera inerte en la celda, transcurrido ese tiempo se gira la llave del borboteador de forma que mantenga la condición de atmósfera inerte sin borbotear.

Se debe limpiar el contraelectrodo debidamente antes de introducirlo en la celda. Para ello se trata al fuego; es decir, se quema hasta que el acero alcance el rojo, y después se sumerge en agua destilada, esto se hace dos veces, se vuelve a quemar y se deja enfriar y a continuación ya se puede introducir en la celda.

El electrodo de referencia se encuentra en un medio salino de protección, antes de introducirlo en la celda electroquímica se deberá limpiar con agua destilada.

El electrodo de trabajo debe encontrarse en perfectas condiciones de limpieza, sin restos de polímero, se introducirá exactamente la superficie con la que trabajaremos, este es un dato muy importante.

Una vez preparada la celda se procederá a los ensayos electroquímicos, para cualquier ensayo se requiere una generación de polímero, el proceso general a seguir es:

La primera prueba a realizar es una ciclovoltamperometría. Se ha escogido el potencial inicial y final, de  $-0,500$  V (valor muy empleado en este tipo de ensayos) y el potencial máximo de oxidación que se encuentra generalmente en  $1,600$  V (por encima de  $E_{pc}$ ). La superficie del electrodo de trabajo sumergida suele ser siempre de  $4$  cm<sup>2</sup>. Las curvas anódica y catódica del proceso obtenidas son características de cada disolución así que con su simple observación se pueden detectar anomalías.

En el ciclo de oxidación-reducción se genera una pequeña cantidad de polímero, pero es mucho más efectiva la cronoamperometría por el perfecto control del potencial de polimerización. En esta técnica las variables a fijar son: el potencial inicial, el potencial después del escalón instantáneo y el tiempo de generación.

Después de las generaciones y pruebas propias de cada ensayo hay ciertas operaciones generales a tener en cuenta, como la limpieza de la celda, ésta se hará introduciendo en la misma solución crómica que debe estar aproximadamente 12 horas para que se limpie totalmente la celda acabando con cualquier resto de monómero. La limpieza del resto de material se debe realizar de forma meticulosa y tiene que guardarse todo el material en la estufa reservada al efecto.

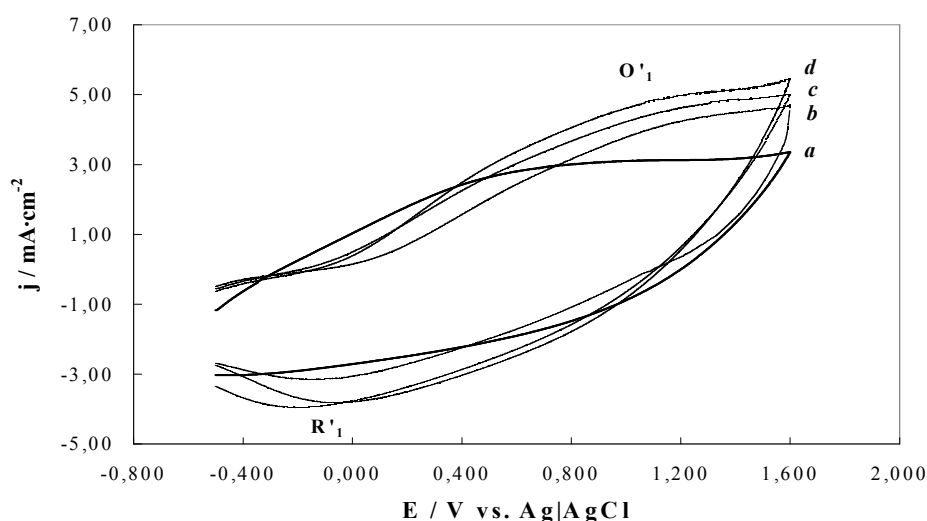




## 9. Resultados experimentales

### 9.1. Electroactividad

La Fig 9.1 compara los ciclovoltamperogramas de control de los sistemas multi-capas (3, 5 y 7 capas) respecto al PEDOT puro, el cual fue preparado bajo las mismas condiciones experimentales usando un tiempo total de polimerización de 300 s ( $e = 2.84 \mu\text{m}$ , escala micrométrica). A partir de la figura se puede observar las áreas catódicas y anódicas de los sistemas PEDOT / PNMPy los cuáles presentan en todos los casos una mayor área en comparación con el PEDOT puro, incrementándose a medida que aumenta  $n$  (número de capas). Estos resultados muestran un aumento en la capacidad de almacenamiento de carga a medida que se aumenta el número de capas y se trata de un comportamiento característico tanto en la escala micrométrica y submicrométrica.



**Fig. 9.1.** Ciclovoltamperogramas de control para la oxidación del PEDOT puro (curva a) y películas PEDOT/PNMPy con  $n = 3$  (curva b), 5 (curva c) y 7 (curva d) generadas bajo un tiempo total de polimerización de 300 s. Los ciclovoltamperogramas fueron realizados bajo una placa de acero de  $4 \text{ cm}^2$  en acetonitrilo con  $0.1 \text{ M LiClO}_4$ , a  $100 \text{ mV}$  y  $25^\circ\text{C}$ . Potencial de  $-0.5 \text{ V}$  a  $1.6 \text{ V}$

A partir de la fig 9.1 se observa que existen dos picos ( $O'_1$  y  $R'_1$ ) correspondiente a la oxidación y reducción respectivamente. En el caso de la oxidación se manifiesta a un potencial de  $1.30 \text{ V}$  para todos los casos, mientras que en la reducción se observa entre  $-0.1$  y  $-0.3 \text{ V}$ . El par redox correspondiente a la relación  $O'_1 / R'_1$  se atribuye a la formación electroactiva de polarones en el rango



de potenciales investigado. Todo ello a escala micrométrica tal y como se muestra en la siguiente tabla:

<b>PEDOT / NMPY (300 s)</b>	<b>Espesor (PEDOT)</b>	<b>Espesor (PNMPy)</b>
$t_1 = 100 \text{ s (n=3)}$	$1.21 \mu\text{m}$	$1.69 \mu\text{m}$
$t_2 = 60 \text{ s (n = 5)}$	$0.74 \mu\text{m}$	$1.02 \mu\text{m}$
$t_3 = 43 \text{ s (n = 7)}$	$0.59 \mu\text{m}$	$0.75 \mu\text{m}$

**Tabla 9.1.** Espesor medio de las capas de PEDOT / PNMPy para cada uno de los sistemas estudiados (3, 5 y 7 capas) para un tiempo total de polimerización de 300 s.

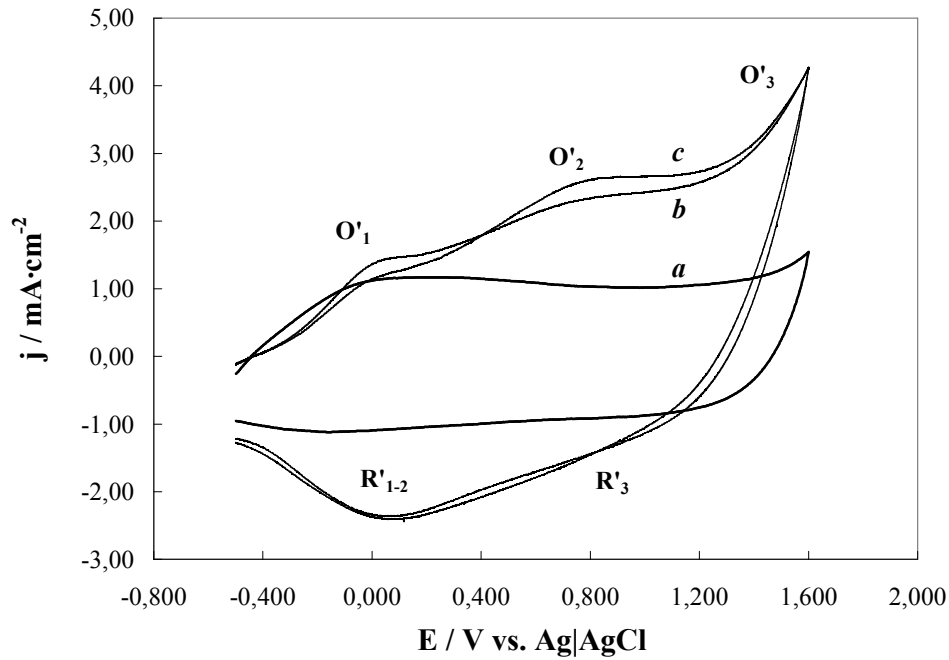
Por otro lado, las multi-capas (n) y el PEDOT puro fueron preparadas considerando un tiempo total de polimerización de 60 s, de esta forma se obtiene  $t_1 = 20 \text{ s (n=3)}$ ,  $t_2 = 12 \text{ s (n=5)}$ .

La Fig.9.2. muestra los ciclovoltamperogramas de control para los sistemas multi-capas de 3 y 5 capas, así como el del PEDOT puro para un tiempo total de polimerización de 60s (escala nanométrica). De nuevo, al igual que ocurre a escala submicrométrica la electroactividad de los sistemas multi-capas es claramente mayor respecto al componente puro PEDOT. Otro aspecto a comentar respecto a la electroactividad radica en el hecho que a escala nanométrica (Fig.9.2) se observa un incremento mayor de la electroactividad que sobre la escala submicrométrica (Fig. 9.1) lo que pone de manifiesto la importancia atribuida a las interacciones establecidas entre capas consecutivas. Por otro lado los picos de oxidación y reducción a escala nanométrica son mayores que para el caso submicrométrico. En conclusión se debe comentar que la electroactividad se encuentra incrementada a medida que el número de capas aumenta y por consiguiente el espesor medio de cada una de las capas decrece.

Tal y como se ha comentado anteriormente existe un mayor número de picos de oxidación y reducción en la escala nanométrica que en la escala submicrométrica. Para el caso de  $n=5$  en el



sistema multi-capas (Fig.2) se observan hasta 3 picos de oxidación ( $O'_1 = 0.09$  V,  $O'_2 = 0.88$  V y  $O'_3 = 1.60$  V), y 2 picos de reducción principales ( $R'_1 = 0.04$  V y  $R'_2 = 0.80$  V). El par redox  $O'_2 / R'_2$  corresponde a la oxidación y reducción de polarones electroactivos formados durante la generación del film. El potencial requerido para la oxidación de polarones en cadenas poliméricas decrece con el espesor de la película.



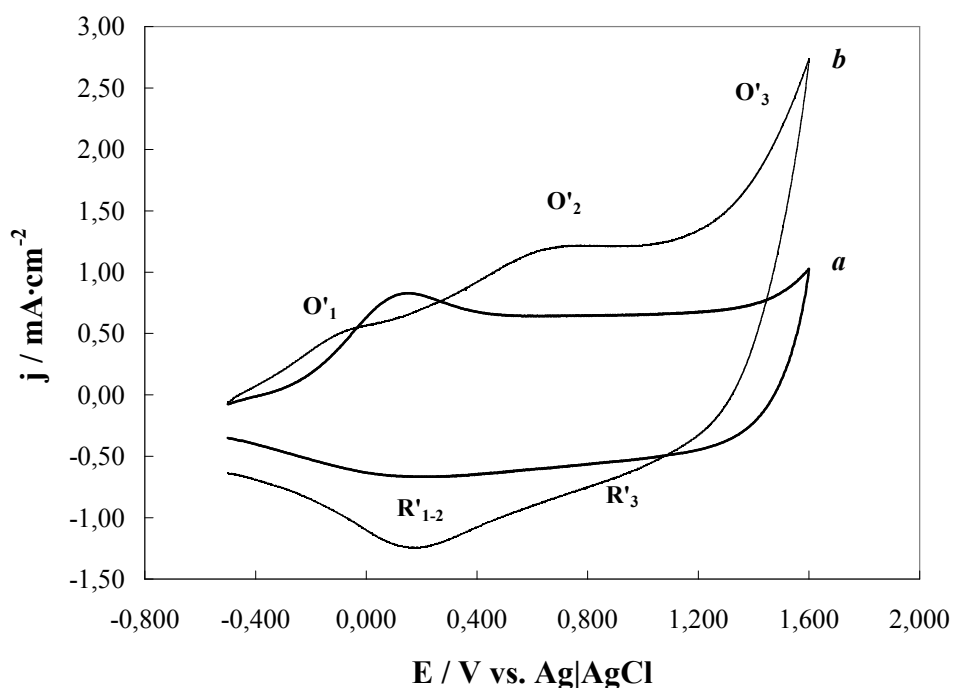
**Fig. 9.2.** *Ciclovoltamperogramas de control para la oxidación del PEDOT puro (curva a) y películas PEDOT/PNMPy con  $n = 3$  (curva b), y  $n = 5$  (curva c) generadas bajo un tiempo total de polimerización de 60 s. Los ciclovoltamperogramas fueron realizados bajo una placa de acero de 4 cm<sup>2</sup> en acetonitrilo con 0.1 M LiClO<sub>4</sub>, a 100 mV y 25°C. Potencial de -0.5 V a 1.6 V*



PEDOT / NMPY (60 s)	Espesor (PEDOT)	Espesor (PNMPy)
$t_1 = 20 \text{ s (n=3)}$	287 nm	338 nm
$t_2 = 12 \text{ s (n = 5)}$	151 nm	203 nm

**Tabla 9.2.** Espesor medio de las capas de PEDOT / PNMPy para cada uno de los sistemas estudiados (3, y 5 capas) para un tiempo total de polimerización de 60 s.

Finalmente se muestra el estudio realizado sobre un tiempo total de polimerización de 30s para el sistema multicapas (n=3) y el PEDOT puro (Fig. 9.3). De forma análoga a lo estudiado previamente (Fig.9.1 y Fig.9.2) se observa que la electroactividad del sistema multicapas aumenta respecto el



**Fig. 9.3.** Ciclovoltamperogramas de control para la oxidación del PEDOT puro (curva a) y películas PEDOT/PNMPy con n = 3 (curva b), generadas bajo un tiempo total de polimerización de 30 s. Los ciclovoltamperogramas fueron realizados bajo una placa de acero de 4 cm<sup>2</sup> en acetonitrilo con 0.1 M LiClO<sub>4</sub>, a 100 mV y 25°C. Potencial de -0.5 V a 1.6 V



PEDOT puro.

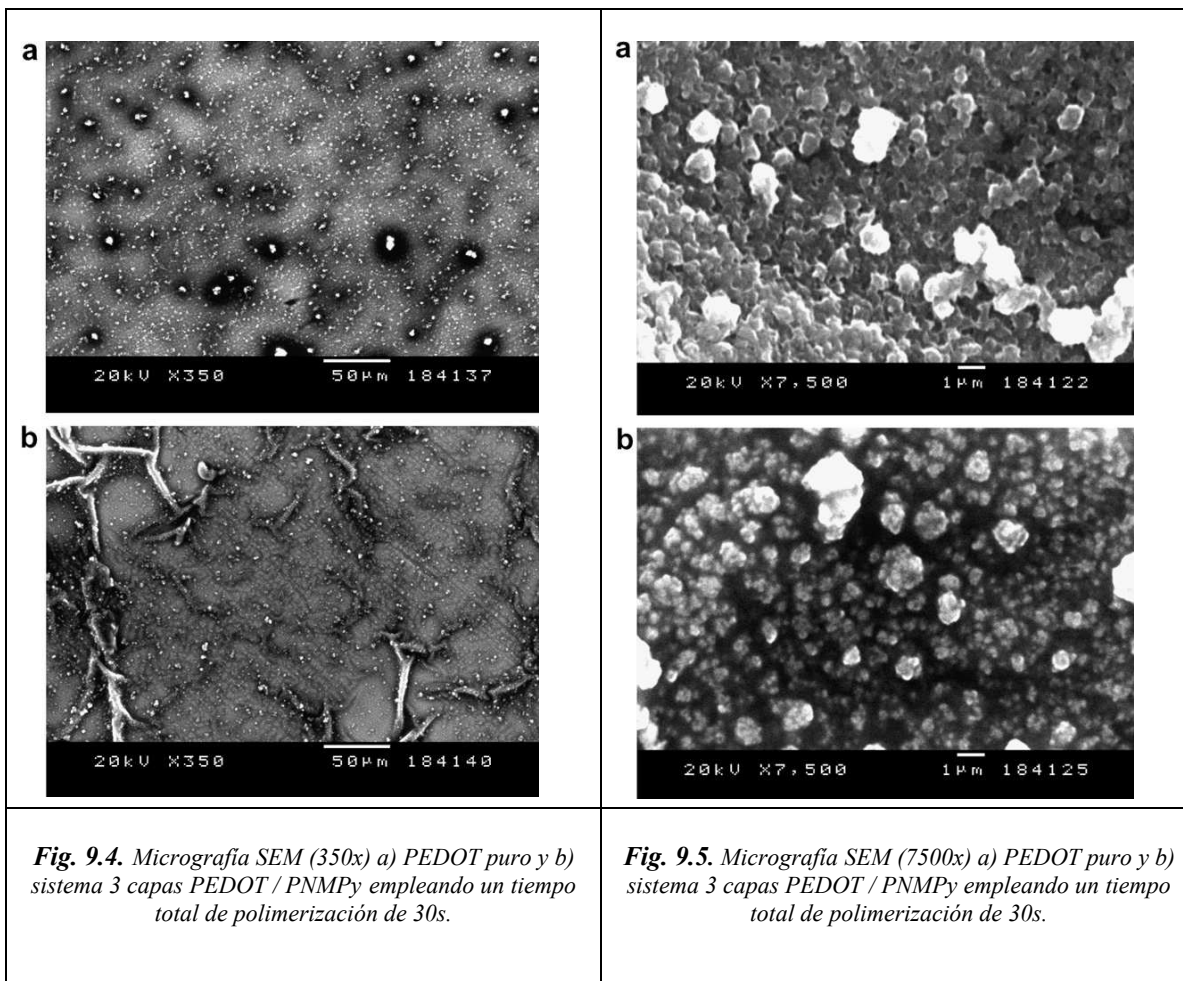
Otra característica a destacar es que a medida que los tiempos de polimerización totales se reducen las diferencias electroactivas se acentúan entre los sistemas multi y el PEDOT puro, obteniendo un menor potencial de oxidación también. Por otro lado se observan mayores picos de oxidación y reducción ( $O'_1 = 0.10$  V,  $O'_2 = 0.78$  V y  $O'_3 = 1.60$  V), y 2 picos de reducción principales ( $R'_1 = 0.15$  V y  $R'_2 = 0.85$  V) (Fig. 9.3)

La significativa electroactividad mostrada de los sistemas multicapa PEDOT/PNMPy a escala nanométrica y submicrométrica sugiere interesantes aplicaciones tecnológicas en campos tales como micro y nanocomponentes en circuitos eléctricos en los cuáles el potencial podría ser controlado a través de los espesores de la capa.

## 9.2. Micrografías

A continuación se muestran las micrografías SEM empleando aumentos de 350x y 750x respectivamente de las muestras de PEDOT puro y de los sistemas multi-capa a escala nanométrica para un tiempo total de polimerización de 30s. Tal y como muestran las micrografías se puede observar como la superficie de PEDOT para el sistema multi-capa (PEDOT / PNMPy) presenta un perfil de amplias irregularidades con respecto al PEDOT puro (Fig 9.4).

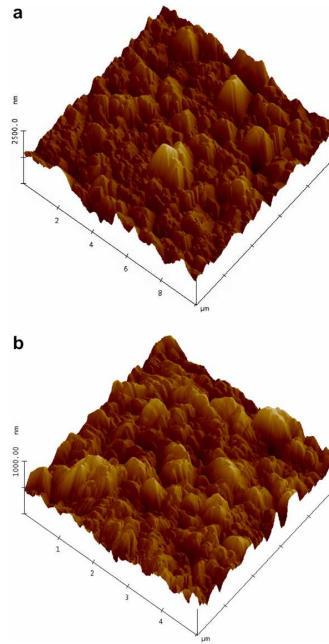




Por otro lado los elevados grados de rugosidad y porosidad detectados en la superficie de ambos materiales, sugiere que la rugosidad es mayor en el homopolímero que en el sistema multi-capas. Para verificar este razonamiento se empleó la microscopía de fuerzas atómicas (AFM), la cuál permitió determinar de forma cuantitativa la rugosidad media de cada una de las muestras estudiadas.



La Fig. 9.6 muestra las superficies de los materiales analizando su topografía y relieve.



**Fig. 9.6.** a) Imagen AFM componente simple PEDOT y b) sistema 3 multi-capa PEDOT / PNMPy usando un tiempo total de polimerización de 30 s.

La Fig. 9.6 muestra las superficies de los dos materiales, tal y como se puede observar, la altura de las protuberancias detectadas en el PEDOT puro son significativamente mayores que en las obtenidas para el sistema multi-capa. Además, la rugosidad media determinada para el PEDOT y el sistema 3 multi-capa es de 214 y 96 nm respectivamente.

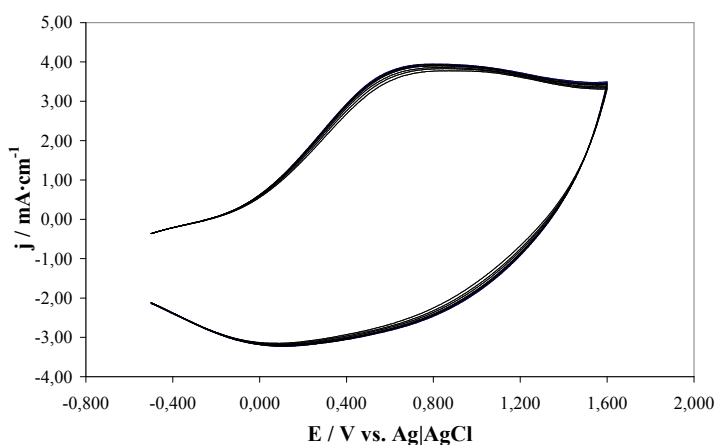


## 9.3. Voltamperogramas de control

### 9.3.1. Escala Micro

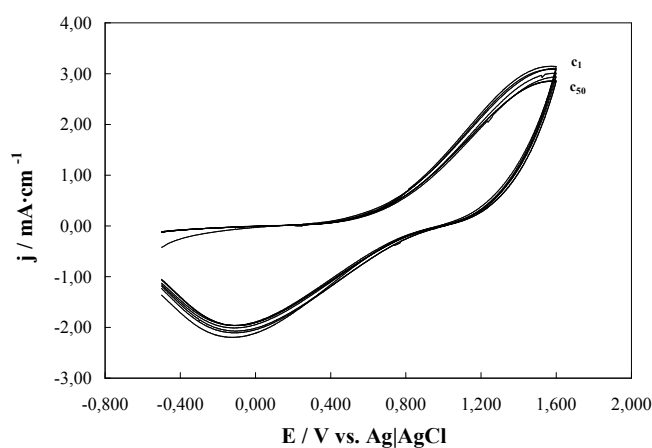
#### 9.3.1.1. Pedot

Para verificar las mejoras de las multi-capas en cuanto a la electro-actividad y, por lo tanto, a la capacidad de almacenamiento de carga, se han realizado en primer lugar ensayos en celda de control de films de Pedot puro, que presenta mucha mayor electro-actividad que el PNMPy puro.



*Fig. 9.7. Voltamperograma control PEDOT con un tiempo total de generación de 300s durante 20 ciclos consecutivos. Potencial reversible desde -0.5V a 1.6V*

#### 9.3.1.2. Poli(N-MetilPirrol)

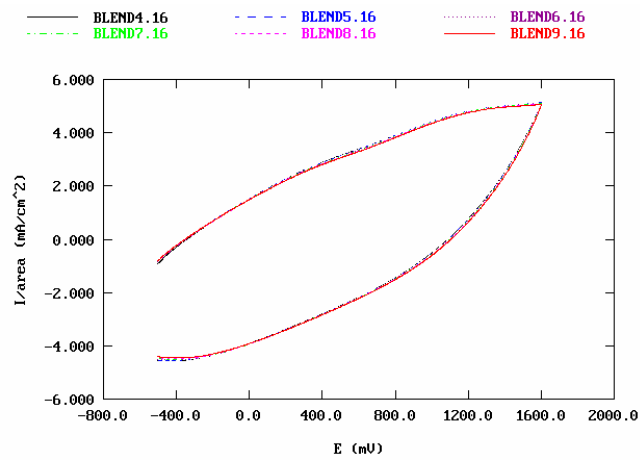


*Fig. 9.8. Voltamperograma control PNMPy con un tiempo total de generación de 300s durante 20 ciclos consecutivos. Potencial reversible desde -0.5V a 1.6V*



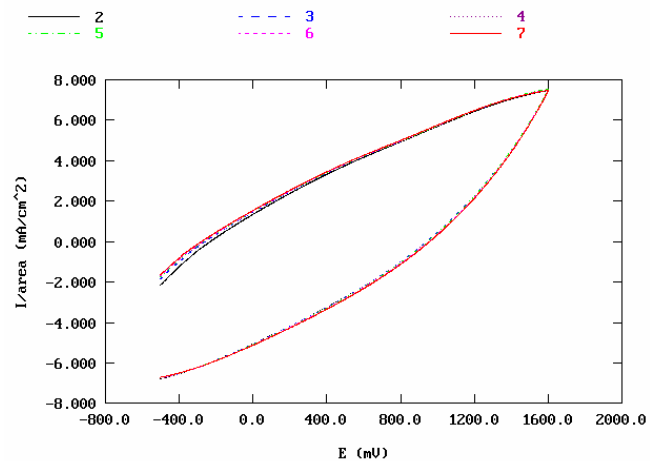


### 9.3.1.3. Blend 3 capas



**Fig. 9.9.** Voltamperograma control sistema multi-capas (3) con un tiempo total de generación de 300s durante 20 ciclos consecutivos. Potencial reversible desde -0.5V a 1.6V

### 9.3.1.4. Blend 5 capas

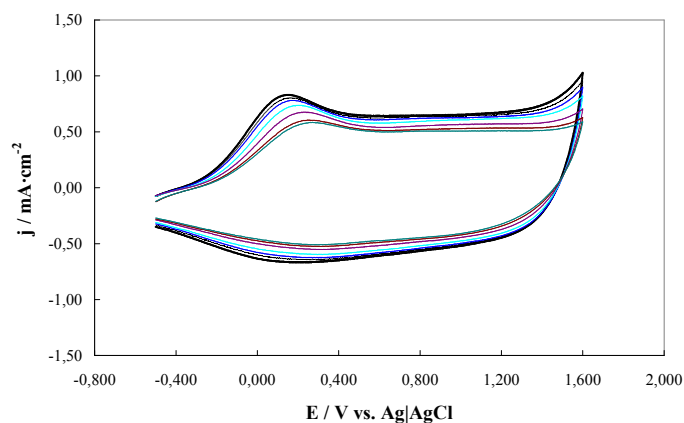


**Fig. 9.10.** Voltamperograma control sistema multi-capas (5) con un tiempo total de generación de 300s durante 20 ciclos consecutivos. Potencial reversible desde -0.5V a 1.6V



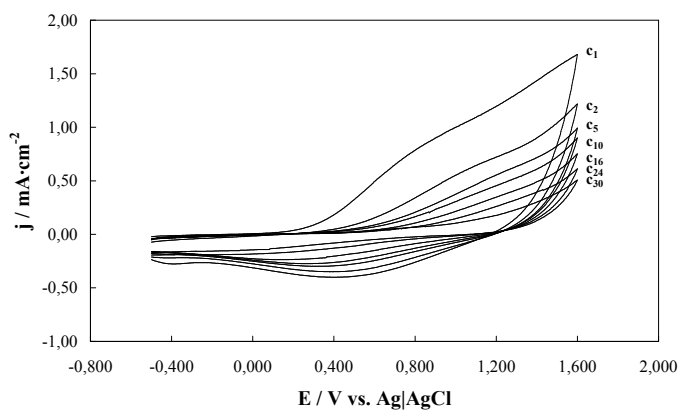
### 9.3.2. Escala Nanométrica

#### 9.3.2.1. Pedot



**Fig. 9.11.** Ciclovoltamperogramas de control para la oxidación-reducción durante 20 ciclos del sistema PEDOT puro generado bajo un tiempo total de polimerización de 30 s. Los ciclovoltamperogramas fueron realizados bajo una placa de acero de 4 cm<sup>2</sup> en acetonitrilo con 0.1 M LiClO<sub>4</sub>, a 100 mV y 25°C. Potencial de -0.5 V a 1.6 V

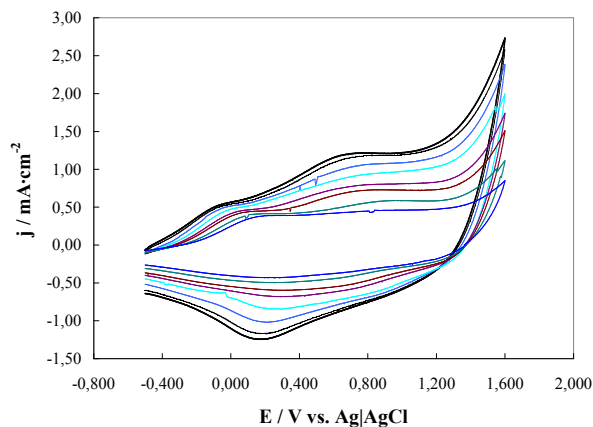
#### 9.3.2.2. PNMPy



**Fig. 9.12.** Ciclovoltamperogramas de control para la oxidación-reducción durante 20 ciclos del sistema PNMPy generados bajo un tiempo total de polimerización de 30 s. Los ciclovoltamperogramas fueron realizados bajo una placa de acero de 4 cm<sup>2</sup> en acetonitrilo con 0.1 M LiClO<sub>4</sub>, a 100 mV y 25°C. Potencial de -0.5 V a 1.6 V

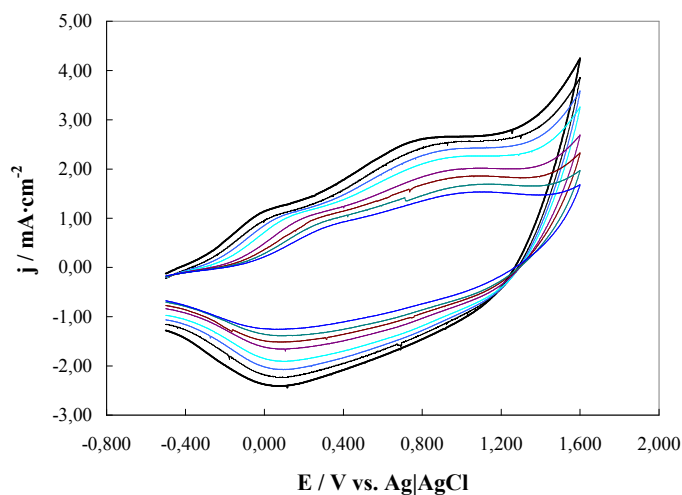


### 9.3.2.3. Blend 3 capas



**Fig. 9.13.** Ciclovoltamperogramas de control para la oxidación-reducción durante 20 ciclos del sistema PEDOT/PNMPy  $n=3$  generados bajo un tiempo total de polimerización de 30 s. Los ciclovoltamperogramas fueron realizados bajo una placa de acero de 4  $\text{cm}^2$  en acetonitrilo con 0.1 M  $\text{LiClO}_4$ , a 100 mV y 25°C. Potencial de -0.5 V a 1.6 V

### 9.3.2.4. Blend 5 capas



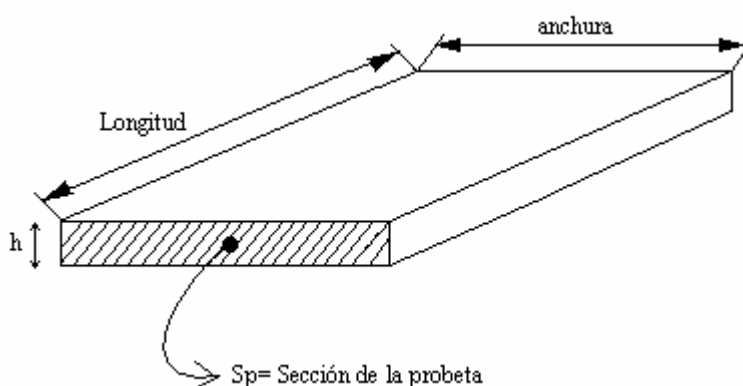
**Fig. 9.14.** Ciclovoltamperogramas de control para la oxidación-reducción durante 20 ciclos del sistema PEDOT/PNMPy  $n=5$  generados bajo un tiempo total de polimerización de 30 s. Los ciclovoltamperogramas fueron realizados bajo una placa de acero de 4  $\text{cm}^2$  en acetonitrilo con 0.1 M  $\text{LiClO}_4$ , a 100 mV y 25°C. Potencial de -0.5 V a 1.6 V



## 9.4. Conductividad

### 9.4.1. Escala Microscópica

La figura que se adjunta a continuación muestra un film de forma ampliada con el que se determinará la conductividad.



*Fig. 9.15. Dibujo del film usado para medir la conductividad*

A partir de la ecuación de la conductividad a partir de la resistencia de específica se obtiene la fórmula siguiente:

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot s} \quad (\text{Ec. 9.1})$$

Conociendo dicha magnitud intentaremos hallar la conductividad de los films teniendo en cuenta el dibujo de la parte superior. En nuestro caso particular identificar cada uno de los diferentes parámetros.

$L$  = longitud entre los bornes, marcados con una línea de color negra, cuyo segmento vale “ $a$ ” medido en cm.

$R$  = resistencia medida entre los bornes marcados con una línea negra enganchados con unas pinzas a través de un tester. Su unidad es el ohms.

$\sigma$  = conductividad medida entre los bornes marcados con una línea negra. Su unidad es S / cm.

$s$  = sección transversal del film en  $\text{cm}^2$ .



Conociendo el área del film, la superficie del electrodo, la masa del film, la densidad del material y la resistencia:

$$S_p = a \cdot h \quad (\text{Ec. 9.2})$$

$$R = \rho \cdot \frac{l}{s} = \left( \frac{1}{\sigma} \right) \cdot \frac{l}{s_p} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{l}{(a \cdot h)} \quad (\text{Ec. 9.3})$$

Donde:

$\rho$  = resistividad específica, inversa de la conductividad específica  $\sigma$

Despejando R (resistencia leída con el multímetro):

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{a \cdot h} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{s_p} \quad (\text{Ec. 9.4})$$

El grosor del film,  $h$ , se despeja de (9.4):

$$h = \frac{s_p}{a} \quad (\text{Ec. 9.5})$$

La superficie de la probeta se puede despejar conocido su volumen y longitud:

$$s_p = \frac{V_p}{l} \quad (\text{Ec. 9.6})$$

El volumen se calcula a partir de la masa del polímero y su densidad:

$$V_p = \frac{m_{pol} (g)}{\rho_{pol} (g/cm^3)} = \dots [cm^3] \quad (\text{Ec. 9.7})$$

La densidad del polímero ( $\rho_{pol}$ ) se determina por el método de flotación en disolventes y la masa ( $m_{pol}$ ) se determina por diferencia de pesada del electrodo con polímero y el electrodo sin polímero.

$$\sigma = \frac{a}{R \cdot \frac{m_{pol}}{\rho_{pol} \cdot a}} \rightarrow \sigma = \frac{a^2 \cdot \rho_{pol}}{R \cdot m_{pol}} \quad (\text{Ec. 9.8})$$

Para el cálculo de la conductividad a escala micro se ha tenido en cuenta la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{a^2 \cdot \rho_{pol}}{R \cdot m_{pol}}$$



Siendo:

$a$  = longitud entre los bornes medida en centímetros (cm).

$\rho$  = densidad del polímero medida en  $g / cm^3$ .

$R$  = resistencia entre los bornes ( $\Omega$ )

$m$  = masa polímero medido en gramos (g)

$\sigma$  = conductividad medida entre los bornes (S / cm).

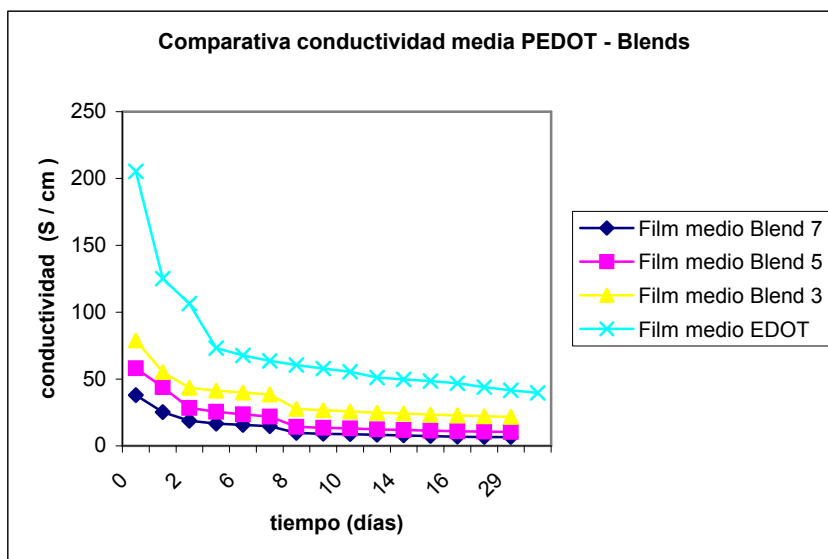


Fig. 9.16. Comparativa conductividad / tiempo Sistema multi-capas respecto PEDOT

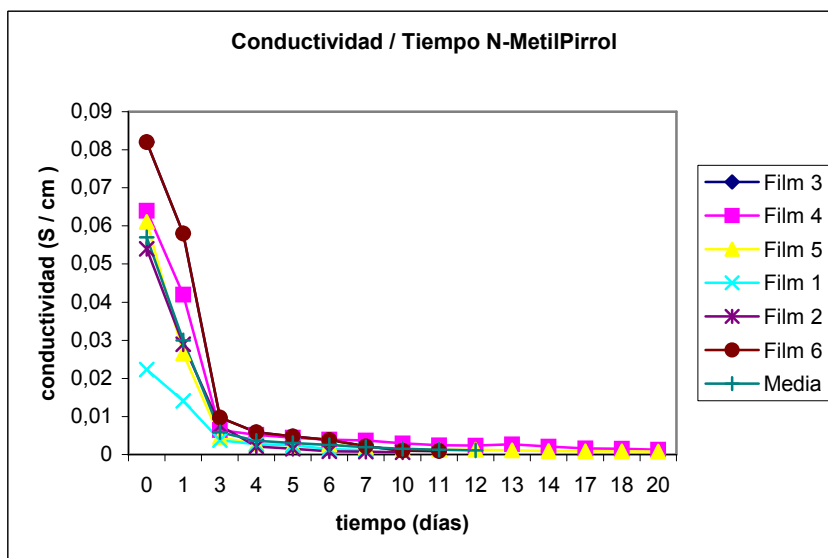


Fig. 9.17. Comparativa conductividad / tiempo Sistema PNMPy respecto al tiempo



Por último, se ha realizado la comparación del comportamiento conductividad / tiempo de los tres blends respecto al de los films de Pedot puro, que se ha representado en la Fig. 9.16. Se observa como existe una gran analogía en la dinámica de degradación temporal de las tres multicapas y el Pedot, pues todos se degradan de forma acusada un 60 % los primeros 7 días, y se estabilizan hacia el 25 % del valor inicial de conductividad hacia los 12 días. La variación proporcional de todas las curvas es prácticamente la misma, lo que las diferencia es el valor absoluto de la conductividad a tiempo cero, que disminuye con el número de capas superpuestas. La disminución de la conductividad con el aumento del número de capas se explica debido a una mayor presencia de PNMPy, que tiene una conductividad del orden de 10000 veces menor que la del Pedot.

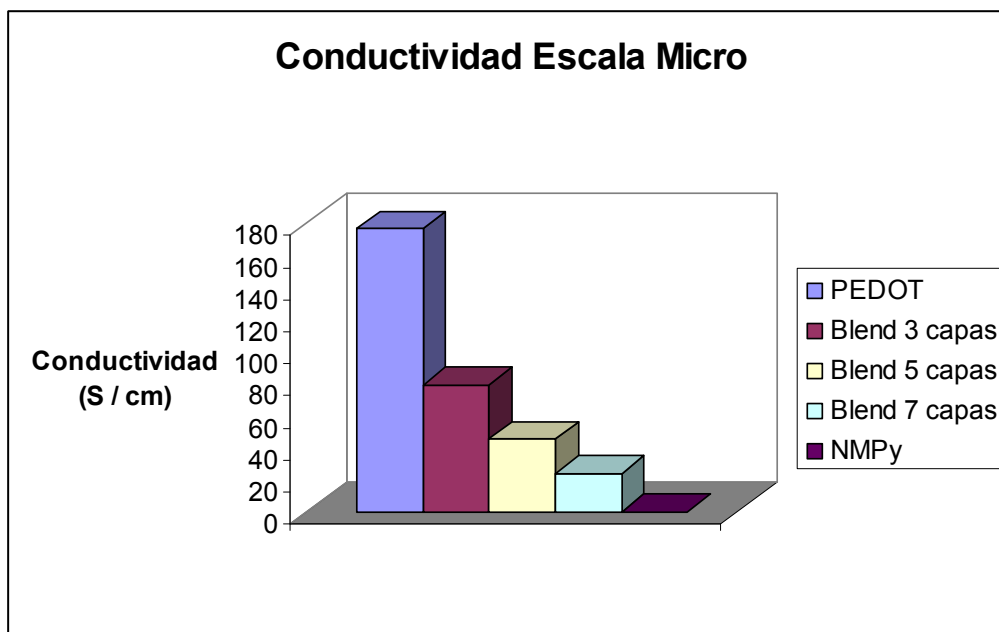
El PNMPy (Fig. 9.17.) se degrada muy rápidamente (casi al 100 % en tres días), mientras que las multicapas resisten igual que el Pedot puro, como se ha indicado en el párrafo anterior. Este hecho demuestra que el factor controlante es la degradación de la capa exterior que envuelve al conjunto, que en todas las multi-capas es de Pedot. Por lo tanto, de alguna forma queda demostrada la capacidad protectora del Pedot sobre el PNMPy.

A continuación se muestran de los valores de la conductividad a escala microscópica para los diferentes sistemas estudiados:

Sistema	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
PEDOT puro	176, 52
PNMPy puro	5,5 *10 <sup>-3</sup>
Blend 3 capas	79
Blend 5 capas	45
Blend 7 capas	24

**Tabla 9.3.** Conductividad de cada uno de los sistemas estudiados a escala micro en el momento de su electrogeneración





*Fig. 9.18. Comparativa gráfica conductividad / sistemas estudiados en el momento de su electrogeneración*

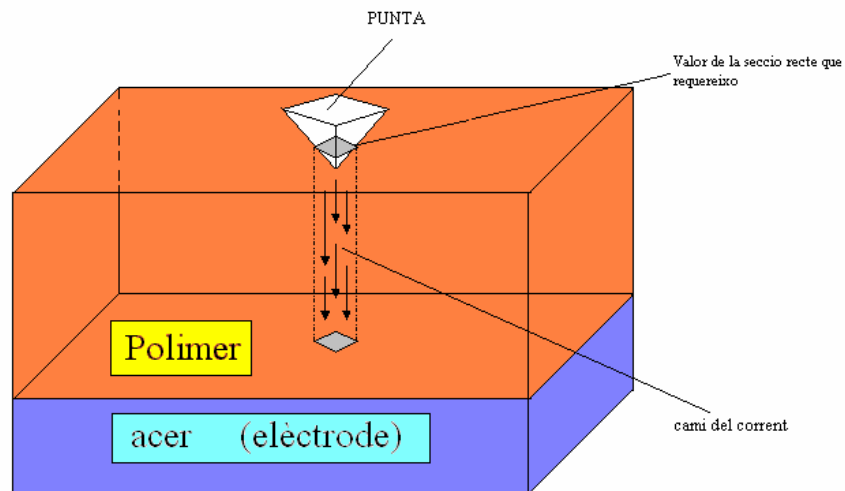
#### 9.4.2. Escala Nanométrica

La técnica AFM permite determinar la conductividad eléctrica de un film a través de su espesor, es decir en dirección perpendicular a su superficie, midiendo la intensidad de corriente eléctrica que lo atraviesa. La corriente va desde la superficie de la placa de acero inoxidable en la que se ha electrodepositado (de dimensiones 1 x 0,5 cm), hasta la punta de una sonda que cierra el circuito por contacto directo con la superficie del polímero. La punta de la sonda es de Si dopado con Sb y está recubierta de diamante también dopado para conferirle una elevada conductividad eléctrica, y que de este modo no interfiera en la medida.

El propio sistema de escaneo del microscopio, permite localizar un punto de contacto adecuado entre la punta de la sonda y la superficie del polímero. Entonces la placa de acero inoxidable se conecta a tierra, y se aplica un barrido de potencial eléctrico a la sonda, entre  $-2.0$  V y  $2.0$  V, midiendo la intensidad eléctrica que atraviesa el material. Las figuras adjuntas muestran la representación gráfica de la intensidad respecto al potencial aplicado a la sonda. El sentido de la corriente va desde la superficie de la placa de acero inoxidable a la punta de la sonda cuando el potencial de la sonda es positivo (línea azul de las gráficas) y viceversa (línea roja). La relación entre I y V permite estimar un valor medio para la resistencia eléctrica del film (R), a través de su espesor.







**Fig. 9.19.** Modelo de medición de la conductividad a escala nanométrica mediante la técnica de microscopía de fuerzas atómicas (AFM).

La corriente seguirá siempre el camino más corto, es decir atravesará el espesor del film ( $l$ ). La sección de paso de la corriente vendrá condicionada por la sección de contacto punta-polímero, que se ha determinado aplicando el método de Hertz [12] para el contacto del sistema esfera-plano, sabiendo que la punta de la sonda es una esfera de 35 nm de diámetro. El cálculo realizado, considerando un valor medio de 1 400 kPa para el módulo de Young de los materiales poliméricos, ha dado como resultado una superficie de contacto útil ( $S$ ), correspondiente a un círculo de 5.5 nm de diámetro. Conocidos  $R$ ,  $S$  y  $l$ , el valor de la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) se obtiene aplicando la fórmula derivada de la ecuación 9.1

$$R = \frac{l}{\sigma \cdot S} \Rightarrow \sigma = \frac{l}{R \cdot S}$$



### 9.4.3. Resultados

La Tabla 9.4 resume todos los parámetros intermedios, así como los valores resultantes de la conductividad eléctrica a nanoescala, que se ha denominado **nanoconductividad**, de los films de PEDOT, de PNMPy y de la tricapa PEDOT/PNMPy, los tres de espesor a escala nanométrica.

Polím.	I (pA)	R (Ohms)	l (cm)	S (nm <sup>2</sup> )	$\sigma$ (S/cm)
PEDOT	4	2.5E+11	2E-05	95.03	8.68E-05
PNMPy	0.4	2.5E+12	2E-05	95.03	8.09E-06
TRICAPA	0.15	6.67E+12	7E-05	95.03	1.04E-05

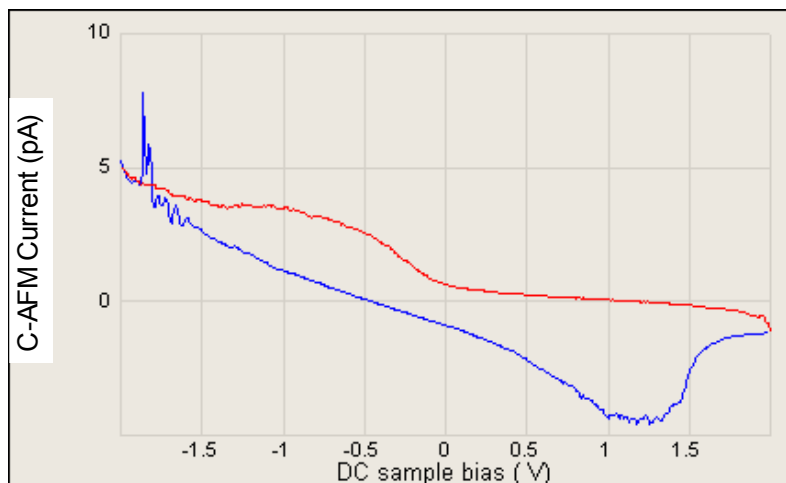
*Tabla 9.4. Conductividad de cada uno de los sistemas estudiados a escala nano en el momento de su electrogeneración*

Es destacable que las tres conductividades determinadas son varios órdenes de magnitud inferiores a las obtenidas para los mismos materiales a escala macro, especialmente la del PEDOT. Además, la nanoconductividad del PEDOT es sólo 10 veces superior a la del PNMPy, mientras que a escala macro hay una diferencia de cinco órdenes de magnitud. A nivel macroscópico las conductividades se han determinado a partir de la medida de la resistencia por el camino longitudinalmente paralelo a su superficie. Los resultados obtenidos en este trabajo confirman que la conductividad depende del camino que sigue la corriente y, sobre todo, de la escala a la que se mide la intensidad. A escala nanométrica hay muchos factores que influyen en la resistencia al paso de la corriente, tales como discontinuidades en las cadenas, contaminación a escala molecular, zonas con cargas polarizadas, etc. Esta técnica está aún en fase de estudio y perfeccionamiento.

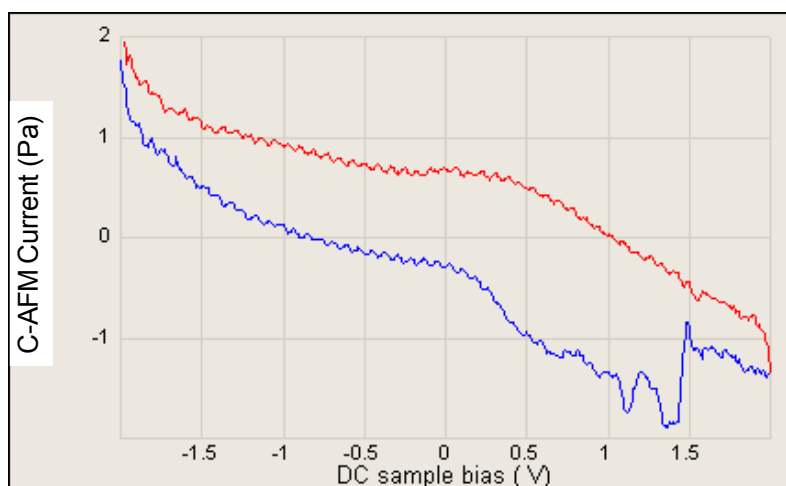
Lo indicado no excluye la utilidad de las nanoconductividades como parámetro comparativo para extraer conclusiones respecto a la estructura del film en la dirección paralela a su espesor, especialmente si se combina con el valor de la conductividad de las nano-multicapas: como ya se ha indicado, la conductividad del PNMPy es diez veces menor que la del PEDOT, es decir que su resistencia eléctrica es diez veces mayor. Como la conductividad de la tricapa PEDOT/PNMPy a escala nano es prácticamente la misma que la del PNMPy, se confirma que, tal y como se interpretará en las micrografías AFM, predomina la formación de cadenas lineales en dirección



perpendicular a la superficie del film, y además la formación del enlace  $\alpha - \alpha$  entre moléculas terminales de EDOT y de PNMPy en las interfases. Esta interpretación se basa en que el predominio de cadenas lineales implica una asociación de resistencias en serie, en la que los tramos de cadenas de PNMPy son los que limitan el paso de la corriente eléctrica, dando una conductividad prácticamente igual a la del PNMPy homopolímero.

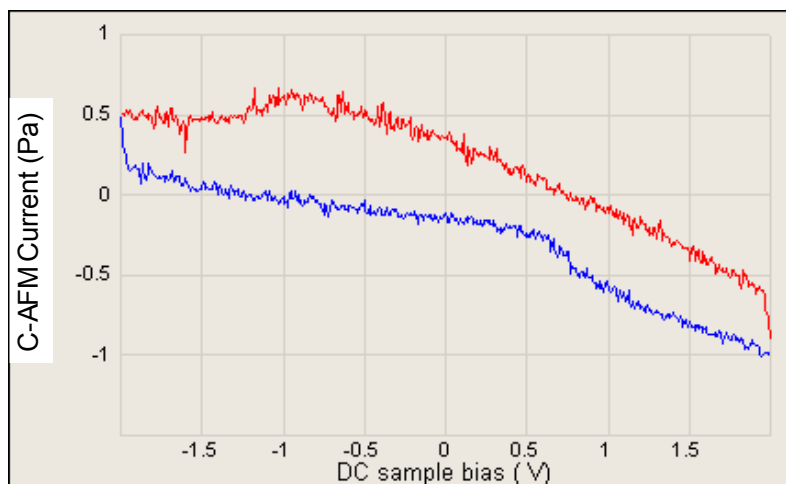


**Fig. 9.20.** Gráfica del paso de corriente para el sistema PEDOT puro para un tiempo total de electrogeneración de 10s, en escala nanométrica bajo un barrido de potencial de -2.0V a 2.0V



**Fig. 9.21.** Gráfica de la conductividad para el sistema PNMPy puro para un tiempo total de electrogeneración de 10s, en escala nanométrica bajo un barrido de potencial de -2.0V a 2.0V

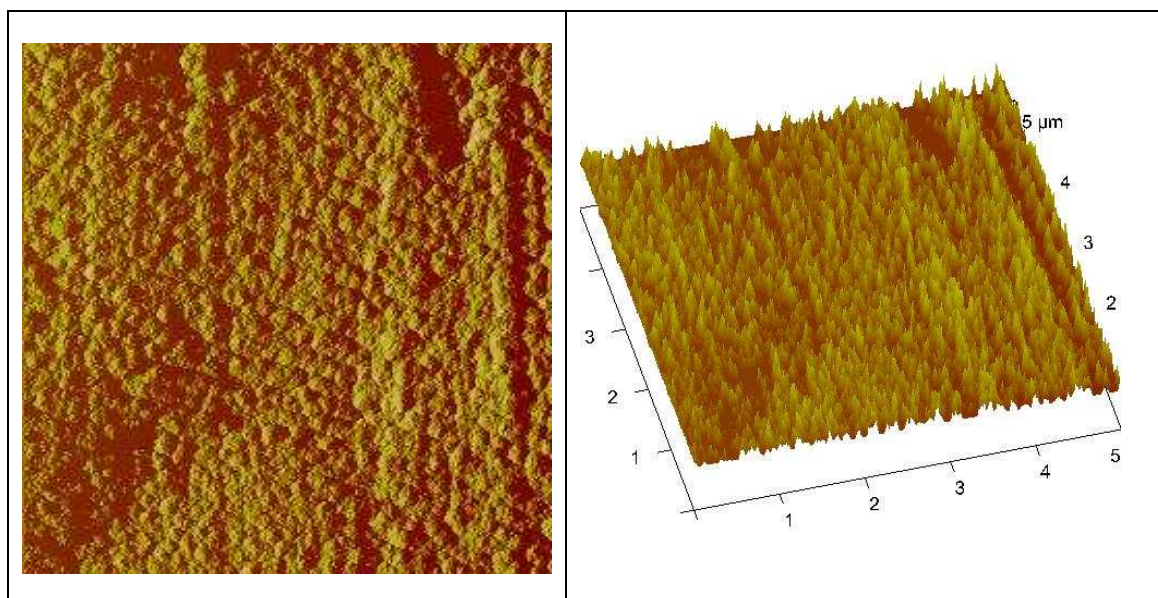




*Fig. 9.22. Gráfica de la conductividad para el sistema multi-capa n=3 para un tiempo total de electrogeneración de 30s, en escala nanométrica bajo un barrido de potencial de -2.0V a 2.0V*

## 9.5. Morfología y crecimiento de films de PNMPy, PEDOT y multi-capas (Nanoescala).

### 9.5.1. PNMPy

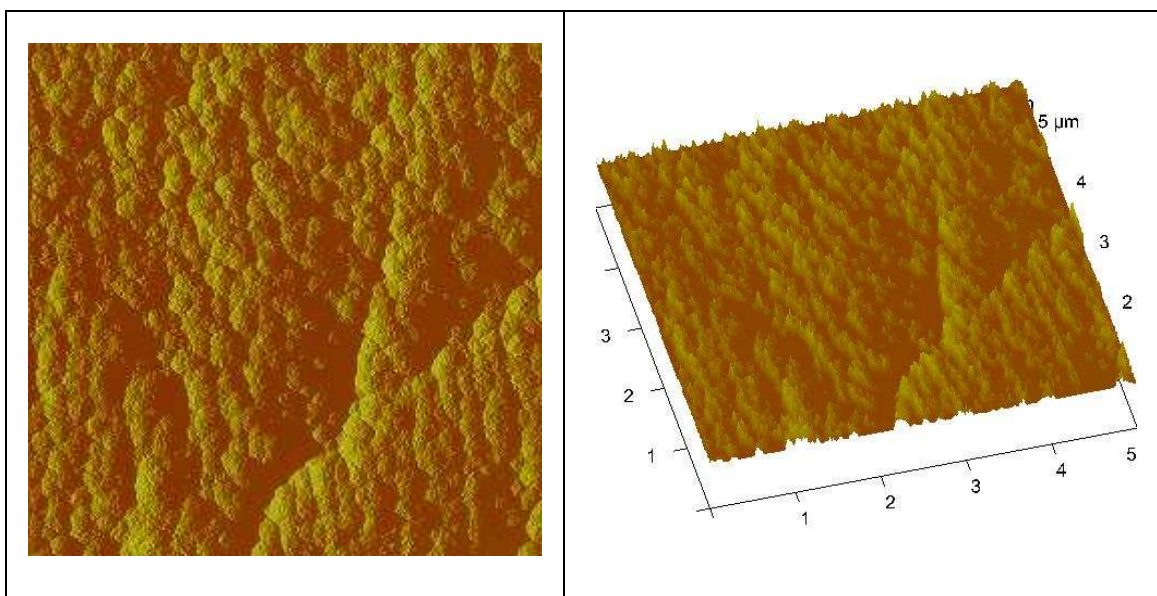


*Fig. 9.23. Micrografía AFM de la superficie del PNMPy para un tiempo total de electrogeneración de 10s (Rugosidad media = 16,1 nm)*



La micrografía AFM (Fig. 9.23.) muestra que en la generación del polímero se ha formado una distribución uniforme de “picos”, la mayoría notablemente pronunciados. Tanto en la imagen bidimensional como en la tri-dimensional, se puede ver como estos picos quedan muy bien definidos entre sí. Lo que puede indicar que las cadenas poliméricas de PNMPy que se forman sobre acero inoxidable se originan en un proceso de *nucleación, cada una con independencia de las demás* y en dirección *perpendicular* a la superficie del acero.

Además, el valor de la rugosidad media que se ha determinado para la zona micrografiada es de 16,1 nm. Si se tiene en cuenta que la longitud media de cada unidad monomérica de la cadena de PNMPy es de unos 0,7 nm, significa que entre las cadenas poliméricas formadas hay entre 20 y 25 unidades monoméricas de diferencia. Teniendo en cuenta la forma de punta de de los picos que destacan, y suponiendo que el comportamiento es el mismo durante todo el intervalo de 10s, se puede concluir en la formación del PNMPy, hay un porcentaje mayoritario de tramos de unas 25 unidades monoméricas cuya cadena principal es claramente lineal, y la formación de cross-linking tiene lugar en pequeña proporción. Esto es coherente con el hecho de que el polímero se origine por nucleación, con lo que inicialmente las cadenas crecen de forma independiente entre sí.



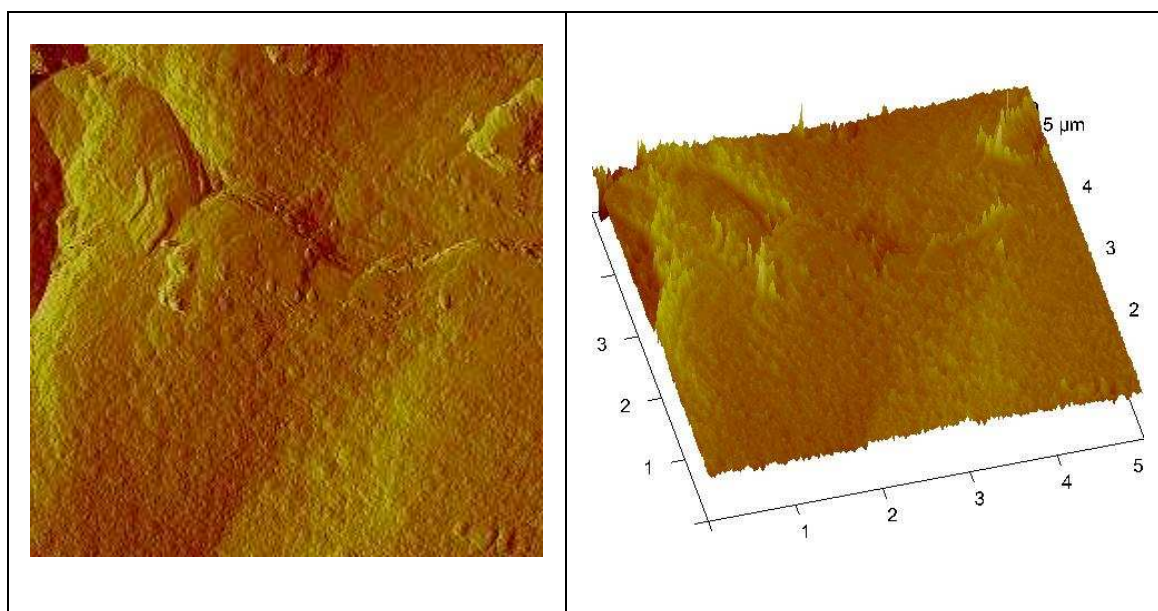
**Fig. 9.24.** Micrografía AFM de la superficie del PNMPy para un tiempo total de electrogeneración de 20s (Rugosidad media = 31,3 nm)

La micrografía AFM de este intervalo (Fig. 9.24) muestra un cambio estructural: los picos que sobresalen del conjunto no son tan pronunciados como en el caso anterior, y se empieza a diluir la definición visual de los distintos núcleos de formación de cadenas de PNMPy, si bien todavía se



pueden apreciar, aunque más anchos y solapados entre sí. Se empieza a detectar la formación de un escalonamiento de subcapas poliméricas a distintos niveles. Todas estas observaciones indican que en este intervalo se ha producido un crecimiento lateral de las cadenas de PNMPy, aumentando notablemente el grado de cross-linking en el polímero.

El valor de la rugosidad media de la zona micrografiada es de 31,3 nm, el doble de la determinada a los 10 s. Esto significa que los desniveles del relieve superficial han aumentado en el segundo intervalo de 10 s, si bien estas diferencias se producen ahora más “en bloque”, es decir entre las subcapas indicadas en el párrafo anterior. También se pueden discriminar visualmente “picos” localizados de distintas alturas, pero más anchos, es decir que los enlaces laterales entre ellos son ahora mucho más numerosos que en el primer intervalo, así como la atracción entre cadenas paralelas por fuerzas de Van der Waals, formando agregados.

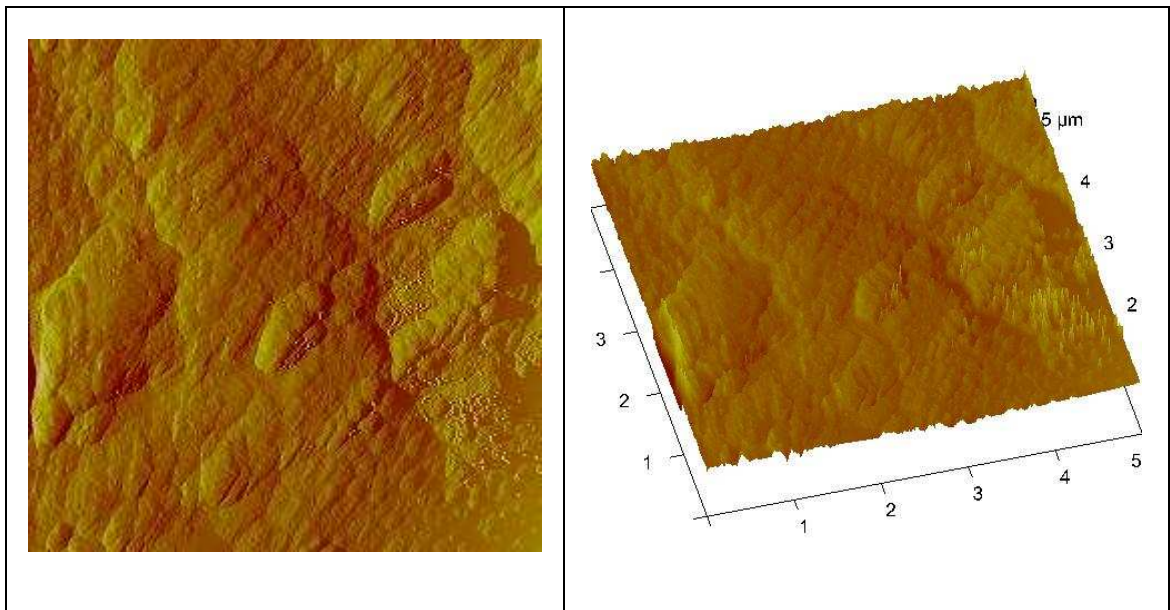


**Fig. 9.25.** Micrografía AFM de la superficie del PNMPy para un tiempo total de electrogeneración de 30s (Rugosidad media = 55,8 nm)

A partir de los 30 segundos de generación, se produce un cambio muy acusado en la morfología superficial a escala nanométrica del PNMPy. En la Fig. 9.25 puede verse la micrografía AFM del film electrogenerado a los 30 s, y en ella se constata la casi completa desaparición de los núcleos de crecimiento de cadenas lineales de polímero. En su lugar, se observan planicies compactas a distintos niveles. No obstante, aún se puede detectar la presencia de algunos picos estrechos aislados, correspondientes a cadenas poco ramificadas. La conclusión es que el cross-linking predomina totalmente en esta fase.

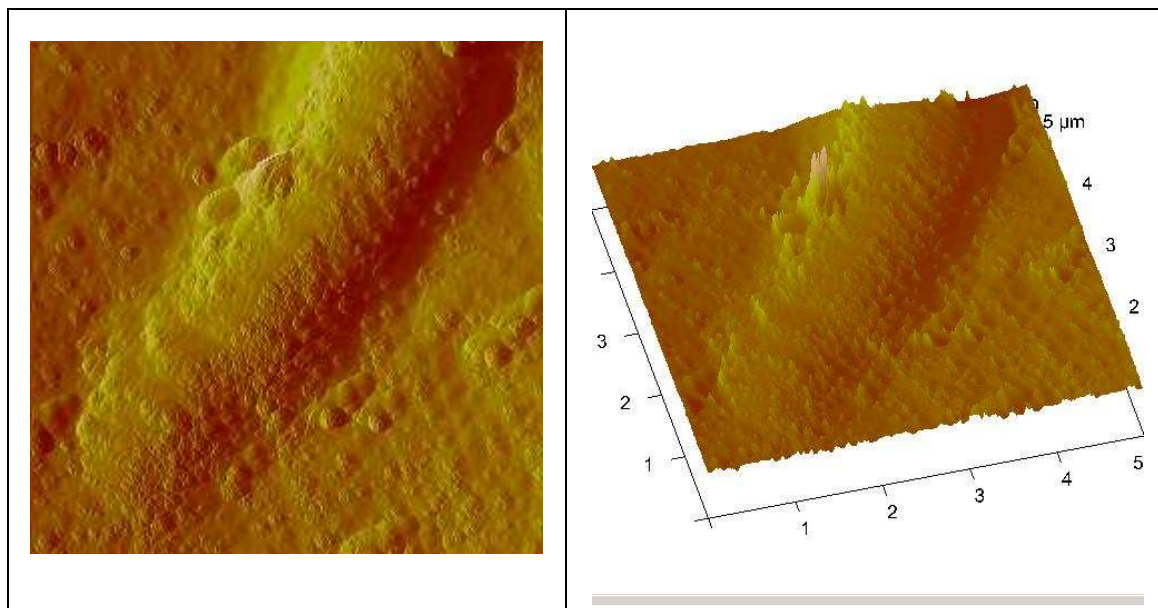


Es destacable que la rugosidad media de la superficie estudiada sigue aumentando en esta etapa, dando un valor de 55,8 nm. Por lo tanto, el grado de desnivel topográfico sigue incrementándose, pero ahora es mayoritariamente entre planos compactos claramente definidos. La formación de planos tan compactos observada se puede explicar, además de por la elevada tendencia a la formación de cross-linking del PNMPy, verificada en trabajos anteriores [13], por la posible formación de agregados entre cadenas del polímeros, promovidas por fuerzas de Van der Waals, y también posiblemente estabilizadas por la presencia de los aniones de perclorato, el agente dopante.



**Fig. 9.26.** Micrografía AFM de la superficie del PNMPy para un tiempo total de electrogeneración de 40s (Rugosidad media = 55 nm)





**Fig. 9.27.** Micrografía AFM de la superficie del PNMPy para un tiempo total de electrogeneración de 50s (Rugosidad media = 65 nm)

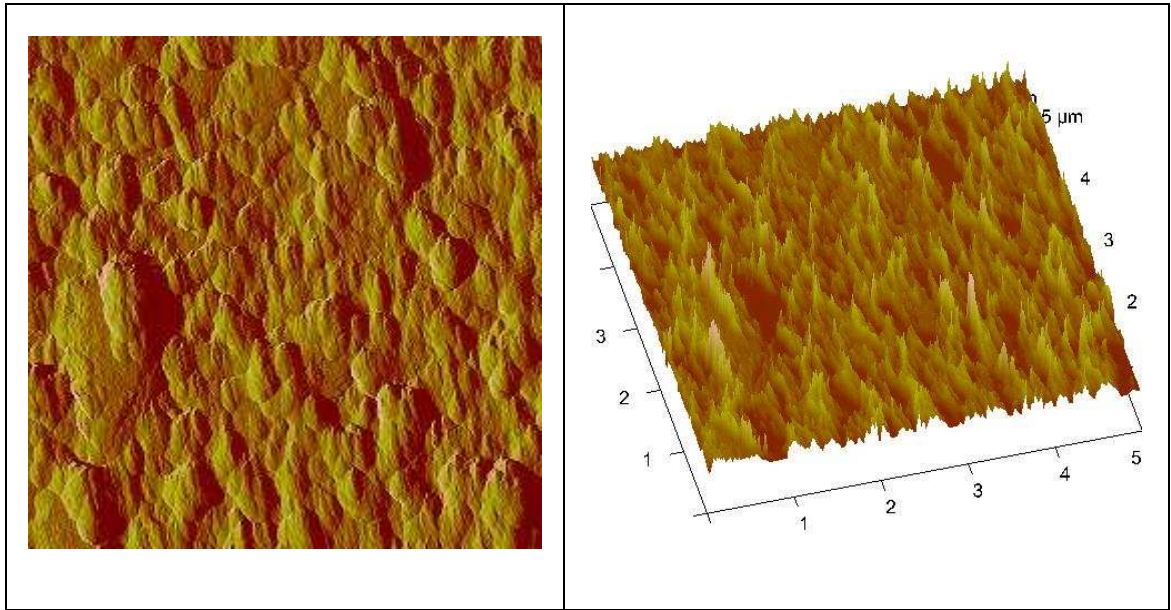
La morfología topográfica a escala nanométrica de la superficie del PNMPy a los 40 s y a los 50 s de generación, ya no aporta nuevos elementos diferenciales con respecto a la imagen AFM obtenida a los 30 s: hay un crecimiento generalizado en zonas más compactas (cross-linking), pero formándose también picos estrechos en determinados puntos (crecimiento lineal), en pequeño porcentaje.

La rugosidad media de la superficie de las imágenes estudiadas del PNMPy formado a los 40 s y a los 50 s, oscila entre el valor de 55 nm obtenido a los 30 s (cerca de 40 nm a los 40 s y poco más de 65 nm a los 50 s). Todo parece indicar que esta dispersión de valores viene influida por el azar, y que en estos intervalos no se producen grandes cambios en la dinámica de crecimiento del homopolímero, salvo una ligera tendencia al incremento del desnivel entre las capas formadas, si se tiene en cuenta que el mayor valor de rugosidad relativa se ha determinado a los 50 s de generación, lo cuál entra dentro de la lógica de un proceso de crecimiento irregular.

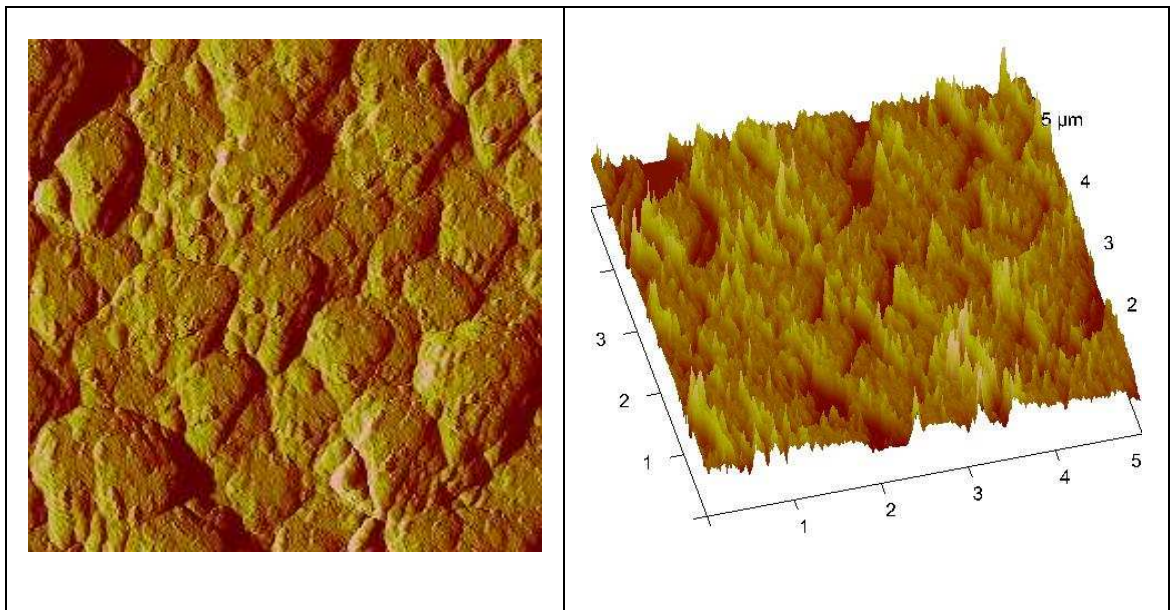




### 9.5.2. PEDOT



**Fig. 9.28.** Micrografía AFM de la superficie del PEDOT para un tiempo total de electrogeneración de 10s (Rugosidad media = 60,3 nm)

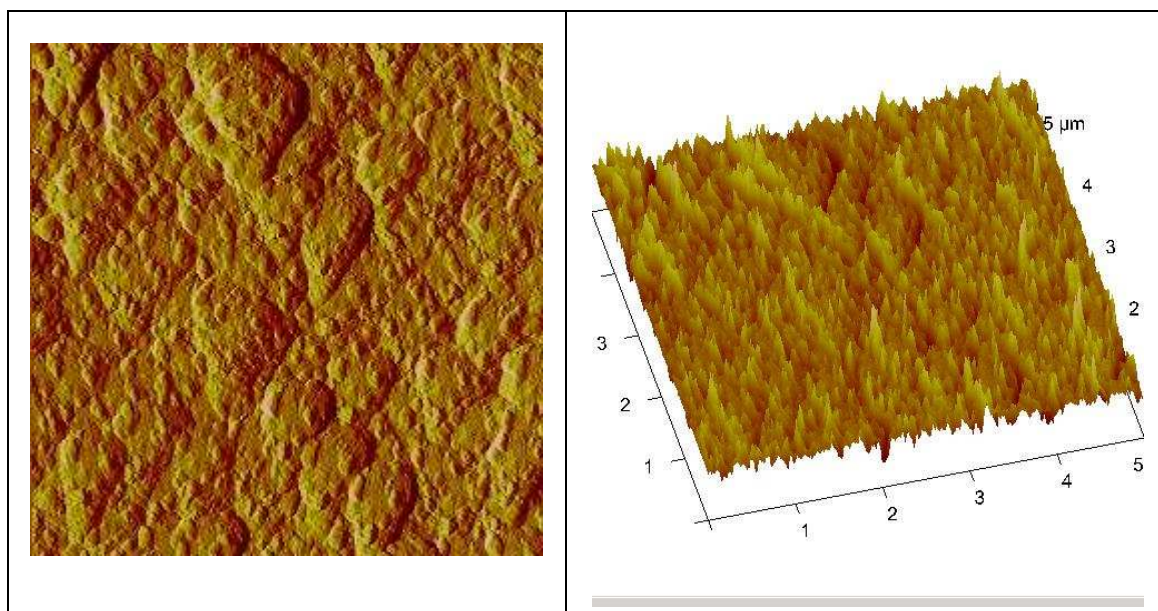


**Fig. 9.29.** Micrografía AFM de la superficie del PEDOT para un tiempo total de electrogeneración de 20s (Rugosidad media = 70,6 nm)



En el caso del crecimiento de los films de PEDOT, se puede observar un comportamiento muy parecido en los intervalos de 10 s y de 20 s, como puede verse en las micrografías AFM de las Figs. 9.28 y 9.29. En ambas micrografías pueden verse abundantes picos estrechos, algunos tan cercanos entre sí que adoptan la forma de sierras montañosas, que destacan sobre mesetas o áreas superficiales más anchas. El crecimiento lineal del PEDOT es indiscutible, ya que sólo puede formar enlaces por las posiciones 2 y 5 de la molécula de tiofeno, de modo que los bloques que se observan han de ser agregados de cadenas lineales de PEDOT que se van compactando durante el crecimiento del film; el anión perclorato empleado como dopante y electrolito de fondo puede ayudar a estabilizar estas agrupaciones.

El valor de la rugosidad media determinada en las zonas micrografiadas de los intervalos de crecimiento del PEDOT a 10 s y a 20 s es, respectivamente, de 60,3 y de 70,6 nm. Estos valores son muy superiores a los correspondientes de PNMPy (de 16,1 y 31,3 nm), lo que indica que hay desniveles topográficos mucho mayores en la formación del film de PEDOT. Esto se puede explicar fundamentalmente por el hecho de que el PEDOT homopolímero no puede formar cross-linking, y en estas dos etapas se producen cadenas lineales que destacan sobre las zonas agregadas y influyen en el desnivel medido. Además, se producen depresiones entre las superficies de agregados que aumentan la rugosidad. Estas depresiones se acentúan a los 20 s, como puede observarse en la Fig. 9.29, dando la impresión de “barrancos” entre mesetas.

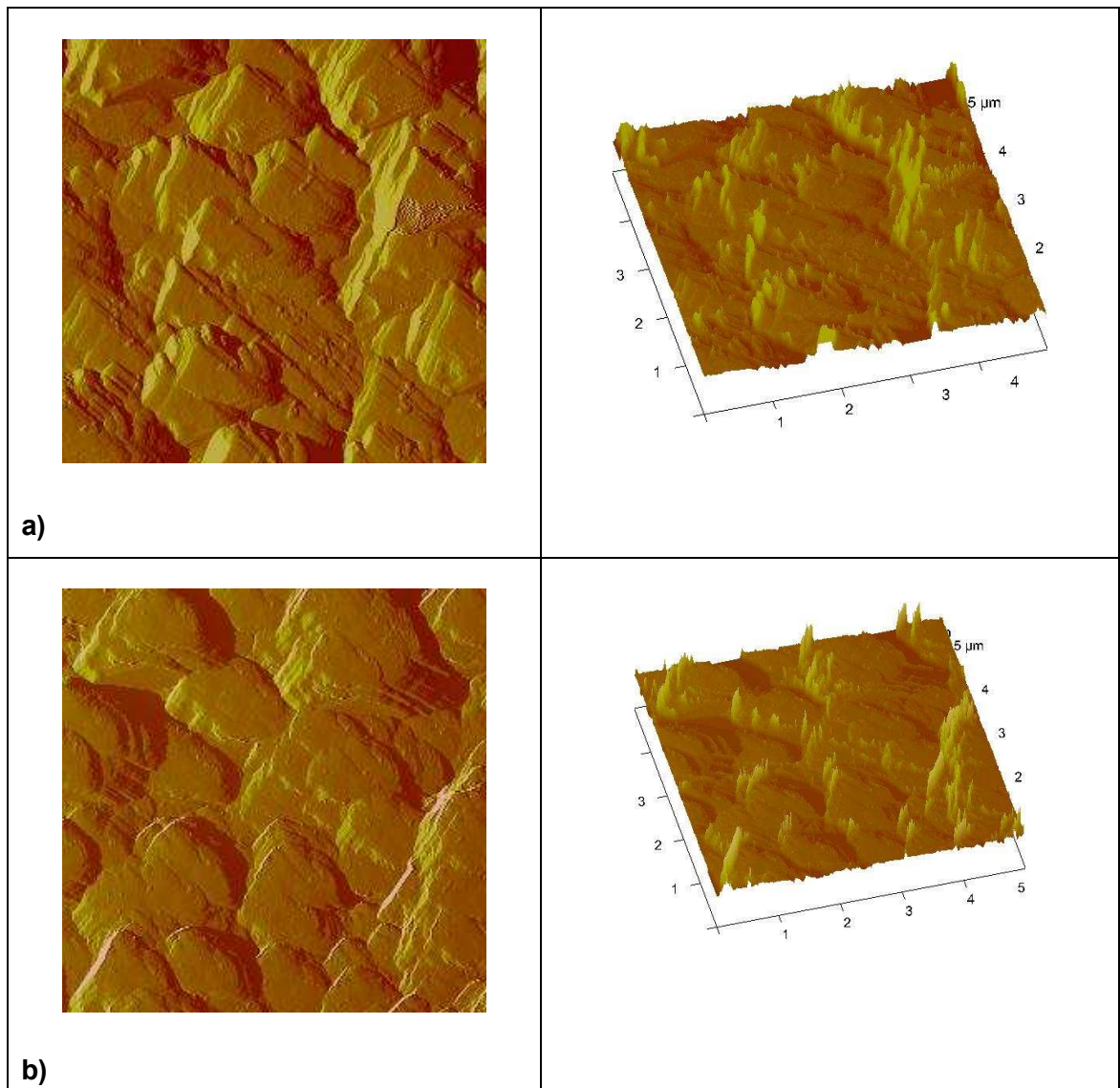


**Fig. 9.30.** Micrografía AFM de la superficie del PEDOT para un tiempo total de electrogeneración de 30s (Rugosidad media = 39,6 nm)



En esta etapa se ha observado un fenómeno muy curioso (ver la Fig. 9.30.): si bien siguen apareciendo picos estrechos que destacan sobre el conjunto como los observados en las micrografías anteriores, a los 30 s la superficie del PEDOT a nanoescala aparece mucho más nivelada, pues han desaparecido la práctica totalidad de las depresiones detectadas en los intervalos anteriores.

Lo expuesto en el párrafo anterior indica que las nuevas cadenas de PEDOT formadas han llenado las depresiones que se habían observado a los 20 s, uniformizando la superficie, y esto se ha traducido en un descenso del valor de la rugosidad media de la zona, que ha quedado en poco menos de 40 nm. La causa del desnivel en esta etapa es fundamentalmente la existencia de un gran número de cadenas lineales sobresalientes del conjunto.



**Fig. 9.31.** Micrografía AFM a) superficie del PEDOT para un tiempo total de electrogeneración de 40s y b) superficie del PEDOT para un tiempo total de electrogeneración de 50s



En las micrografías AFM de estas dos etapas de electropolimerización (Figs. 9.30 y 9.31) se observa una morfología superficial similar. Prácticamente toda la zona explorada queda recubierta por de bloques macizos de agregados de cadenas de PEDOT, que forman planicies. Estos planos presentan una determinada inclinación, y entre ellos se distinguen depresiones, si bien más estrechas y en menor número que las observadas a los 20 s de la formación del film. También destacan algunos frentes de picos estrechos unidos lateralmente, que forman “sierras” más o menos alargadas, y que se elevan por encima de las zonas planas.

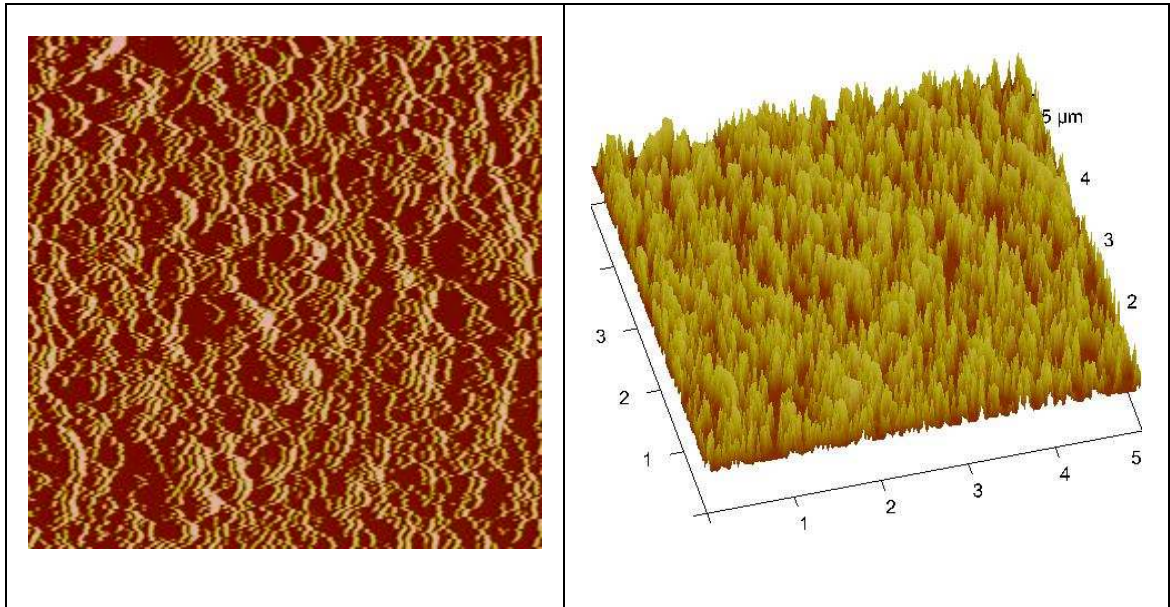
El efecto combinado de todos los accidentes topográficos indicados arriba aumenta el desnivel del conjunto, y esto se ha traducido en un mayor valor para la rugosidad media determinada en las zonas estudiadas: 117, 6 nm a los 40 s de generación, y un valor de 136 nm (aún algo mayor) a los 50 s.

En resumen, en estas etapas se confirma la tendencia del crecimiento lineal de las cadenas PEDOT, combinada con la formación de bloques de agregados. El aumento paulatino de la rugosidad media de la superficie del de PEDOT se puede interpretar, de forma similar al caso del PNMPy, que está dentro de la lógica general en un proceso de crecimiento irregular de una superficie. Ahora bien, los valores de rugosidad media son el doble en el caso del PEDOT, probablemente debido a la imposibilidad del PEDOT de formar cross- linking.

### 9.5.3. Multi-capas

Esta etapa se corresponde con la primera etapa de la formación del film de PEDOT a nanoescala (apartado 9.5.2. , Fig. 9.28 ), con la formación de abundantes picos estrechos, en ocasiones cercanos entre sí como sierras montañosas que destacan sobre mesetas o áreas superficiales más anchas. Su rugosidad media es de 60 nm.

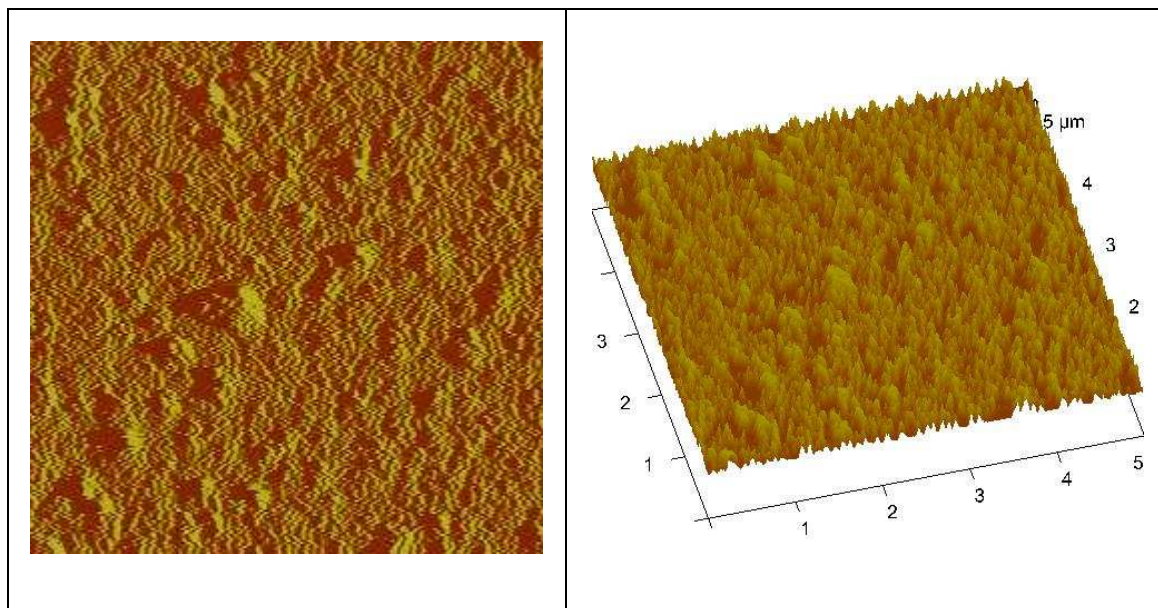




**Fig. 9.32.** Micrografía AFM de la superficie de la capa de PNMPy, correspondiente a los 20s de la generación de la multicapa (Rugosidad media = 76,2 nm)

La micrografía AFM de este intervalo (Fig. 9.32) muestra una superficie polimérica formada por un gran número de picos estrechos de PNMPy, muy cercanos entre sí y con alturas muy diferenciadas. Este resultado se puede interpretar con el siguiente razonamiento: en principio, se repite la tendencia observada en la Fig. 9.5.1 (apartado 9.5) de un crecimiento muy lineal de este polímero en los primeros segundos de la generación del film, formando cadenas perpendiculares al electrodo. Pero existe la diferencia de que el substrato de base sobre el que crecen las cadenas no es ahora la superficie del acero, sino la capa de PEDOT. Las primeras moléculas de PNMPy monómero que alcanzan el electrodo se enlazaran a las moléculas terminales de EDOT formando enlaces  $\alpha$ - $\alpha$ , que son los más favorecidos, con lo que la mayoría de las cadenas de PNMPy quedan orientadas perpendicularmente al plano del substrato base, y su crecimiento mantiene el desnivel inicial de la superficie de PEDOT, que tenía una rugosidad media de 60 nm, e incluso lo aumenta, dando ahora una rugosidad media de más de 75 nm.





**Fig. 9.33.** Micrografía AFM de la superficie de la capa de PEDOT, correspondiente a los 30s de la generación de la multicapa (Rugosidad media = 48,4 nm)

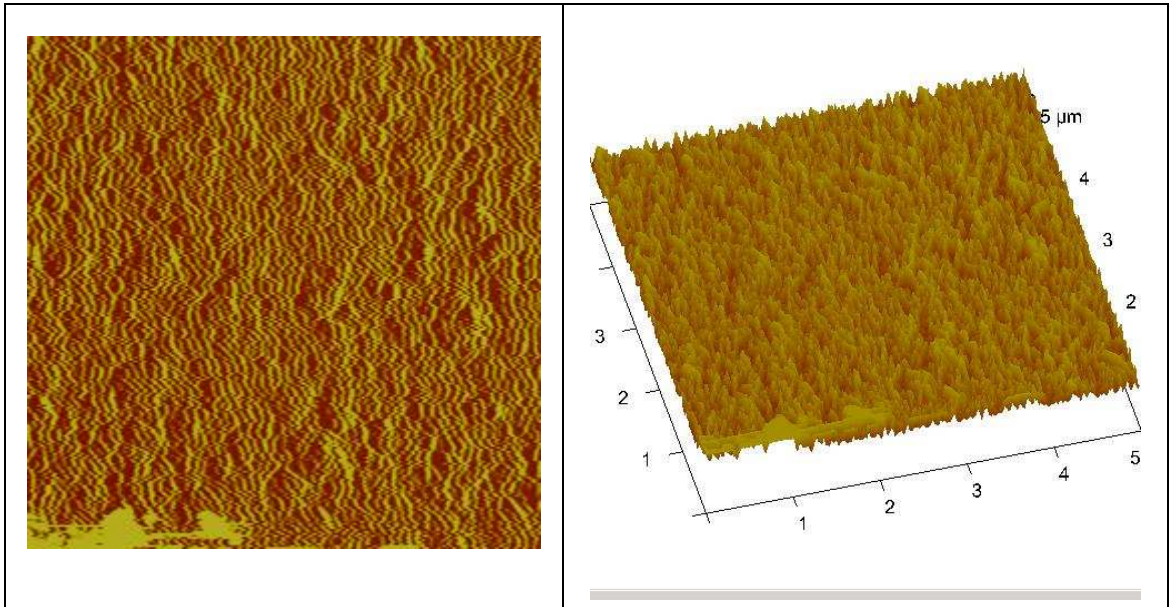
La micrografía AFM que corresponde a esta etapa (Fig. 9.33) muestra una superficie más uniforme que la anterior, donde los picos no se destacan en exceso del conjunto, y se alternan pequeñas agrupaciones salientes con escasas depresiones localizadas. El valor de la rugosidad media de esta zona, de menos de 50 nm, cuantifica la observación de esta topografía más uniforme.

Este resultado, aparentemente anómalo, tiene su interpretación lógica si se atiende a dos hechos:

- a) La capa de PNMPy está formada por cadenas perpendiculares al plano del substrato, que tienen ramificaciones cortas en la cadena principal (apartado 3.5.).
- b) Tal y como ya se ha indicado en el apartado 3.3. las moléculas de EDOT forman preferentemente el enlace  $\alpha$ - $\alpha$  con las moléculas de NMPy.

En consecuencia, las nuevas moléculas de EDOT monómero se enlazan con las moléculas terminales de NMPy, prolongando con tramos rectos tanto las cadenas principales como las de las ramificaciones laterales. El resultado es el crecimiento de cadenas de PEDOT en múltiples direcciones, lo que explica la reducción de los desniveles y, por lo tanto, la disminución del valor de la rugosidad media de la superficie estudiada, así como la escasa tendencia a la formación de bloques de agregados, pues el alto grado de entrecruzamiento de cadenas de PEDOT impide las atracciones por fuerzas de Van der Waals.





**Fig. 9.34.** Micrografía AFM de la superficie de la capa de PNMPy, correspondiente a los 40s de la generación de la multicapa (Rugosidad media = 37,8 nm)

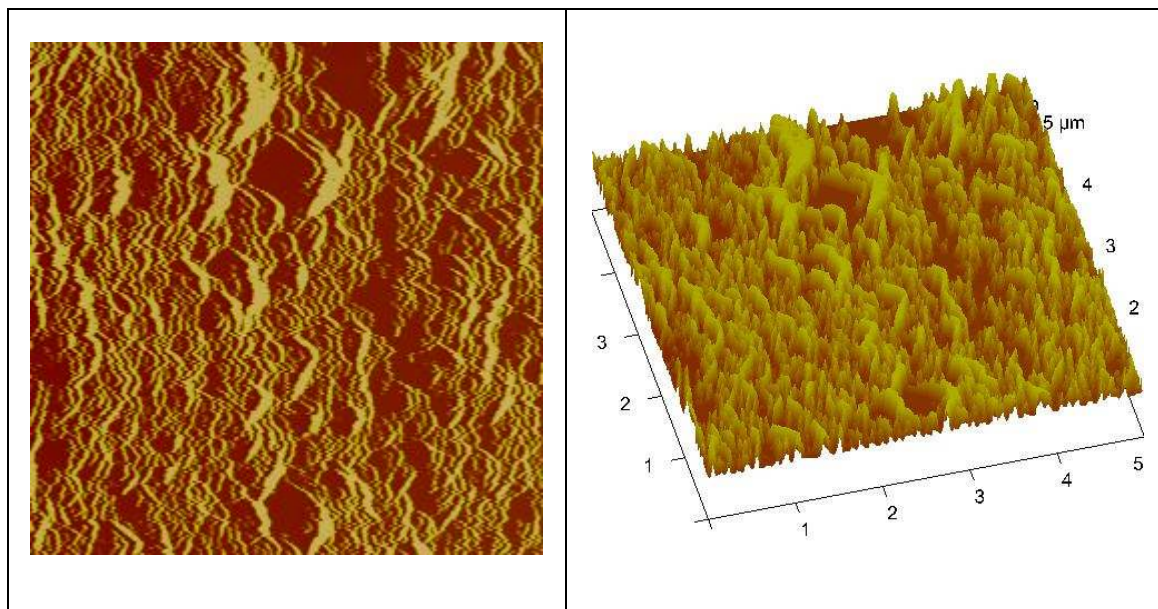
La Fig. 9.34 muestra la micrografía AFM de la generación de la cuarta de polímero, correspondiente a la deposición del PNMPy. Se puede ver una superficie aún más uniforme que la del intervalo anterior, también dividida en picos poco destacados entre el conjunto y con abundantes conexiones laterales. No se destaca ninguna agrupación en bloque ni tampoco se observan depresiones extensas. La rugosidad media del conjunto es la menor de todas las que se han medido hasta esta etapa, y está por debajo de 40 nm.

La interpretación del resultado obtenido es la siguiente: en esta etapa, el PNMPy se enlaza por la posición  $\alpha$  con los terminales de los tramos de cadenas rectas de PEDOT formados en la etapa anterior, que tal y como se ha indicado están en múltiples direcciones. Así pues, se van formando cadenas de PNMPy multidireccionales, y como las unidades monoméricas de dichas cadenas tienen 4 posiciones posibles de enlace, se favorece la el cross-linking múltiple. La consecuencia es la creación de una estructura muy reticulada de PNMPy, en la que las cadenas lineales perpendiculares al plano del conjunto son relativamente cortas

La última etapa de estudio de la nano-multicapa corresponde a la formación de PEDOT nuevamente, y se puede ver en la micrografía AFM de la Fig. 9.35. En ella pueden apreciarse picos agrupados lateralmente en sierras que destacan por encima del conjunto alternados con algunas depresiones bien definidas. En algunos casos las agrupaciones de picos de cadenas de PEDOT son suficientemente anchas como para definir bloques compactos, pero en toda la zona es constante la percepción de discontinuidades muy bien definidas entre sierras y/o agregados de



PEDOT. Esta topografía desigual queda cuantificada con un valor de rugosidad media mucho más elevado que la del intervalo anterior, que supera los 110 nm.



**Fig. 9.35.** Micrografía AFM de la superficie de la capa de PEDOT, correspondiente a los 50s de la generación de la multicapa (Rugosidad media = 111,1 nm)

El efecto observado también tiene una interpretación: como ya se ha indicado para etapas anteriores, el PEDOT forma cadenas que crecen linealmente a partir de la formación del enlace  $\alpha - \alpha$  con las moléculas terminales de las cadenas de PNMPy. Por otra parte, según se ha indicado en el apartado 9.5.1, en la etapa anterior se ha formado una malla reticular de cadenas de PNMPy. En consecuencia, lo únicos tramos rectos de cadenas de PEDOT que pueden progresar a partir de la retícula son los que quedan orientados perpendicularmente al plano principal del sustrato, pues el resto tienen bloqueado su progreso por las cadenas entrecruzadas de la malla de PNMPy. El resultado es la estructura discontinua que se observa, en la que los desniveles son muy pronunciados.



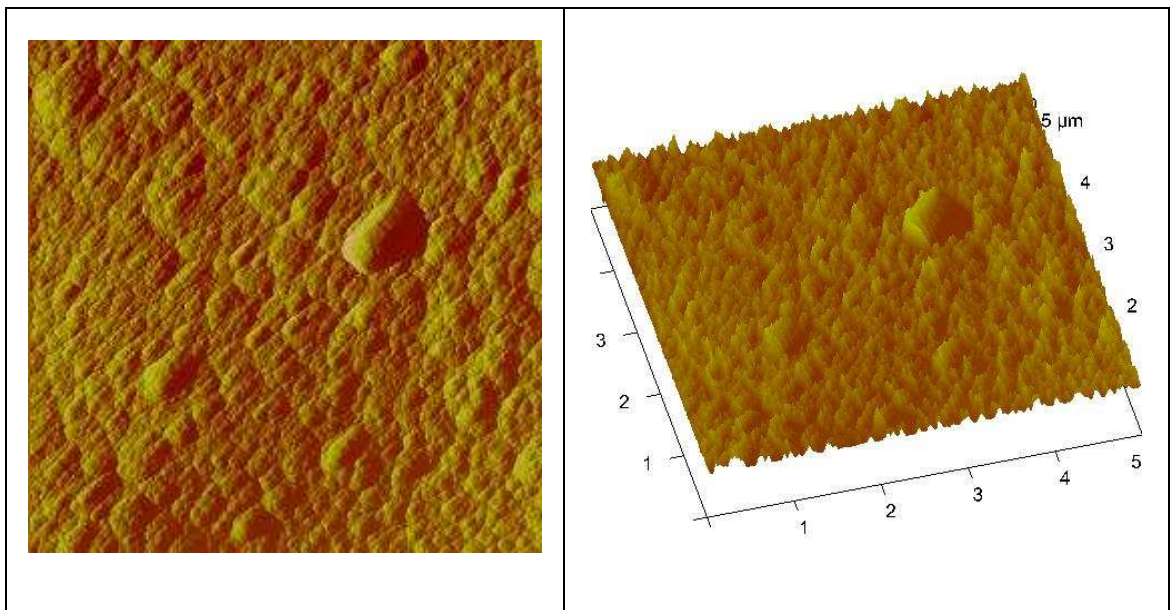


## 9.6. Morfología y crecimiento de films de PNMPy, PEDOT y multi-capas (Microescala).

### 9.6.1. PNMPy

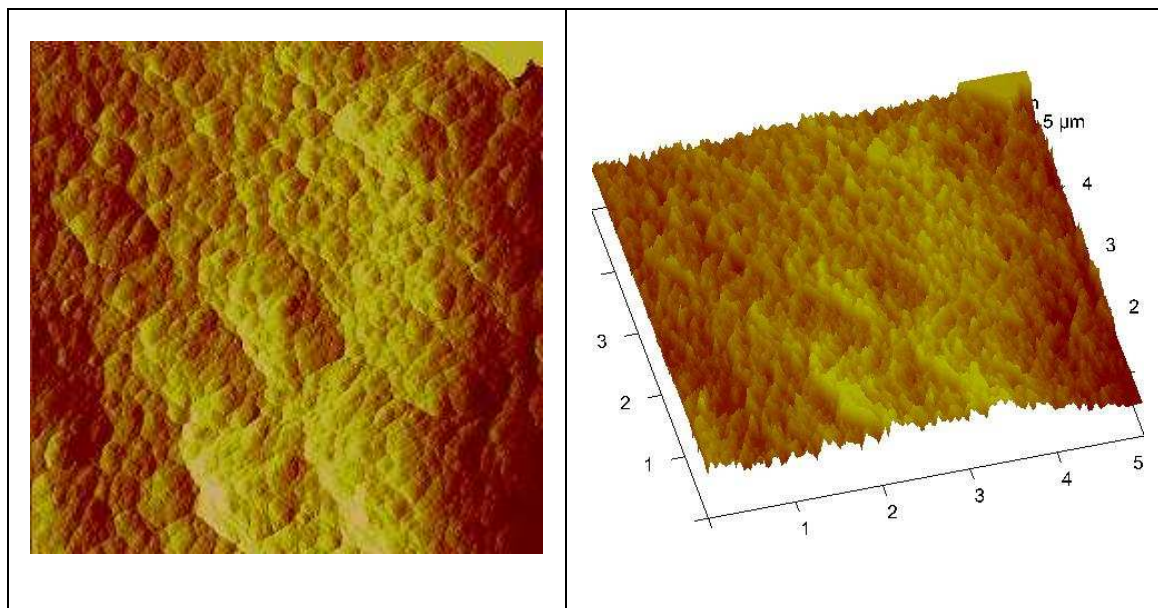
La Fig.9.36 muestra la micrografía AFM correspondiente a 100s de generación del homopolímero. Puede verse una base rugosa sobre la que destacan algunos picos cortos muy localizados y con cierta conexión lateral, como puede verse en la imagen 2D. El conjunto es muy compacto y la superficie presenta muy poco desnivel, hecho que queda cuantificado por el valor de la rugosidad media de la zona, que es inferior a 20 nm.

La topografía observada demuestra que el film parte de una nucleación homogénea, como la que se ha observado en la primera línea (apartado 9.5.1.), en la que se producen muchas cadenas lineales de PNMPy que se alargan y a la vez forman ramificaciones cortas, que posteriormente generan cross-linking y agregados que compactan al conjunto. Resumiendo, si no se detiene el proceso de crecimiento durante los 100 segundos, el resultado es un film con una topografía muy uniforme y compacta.



**Fig. 9.36.** Micrografía AFM de la superficie de la capa de PNMPy, para un tiempo total de electrogeneración de 100s (Rugosidad media = 19,5 nm)





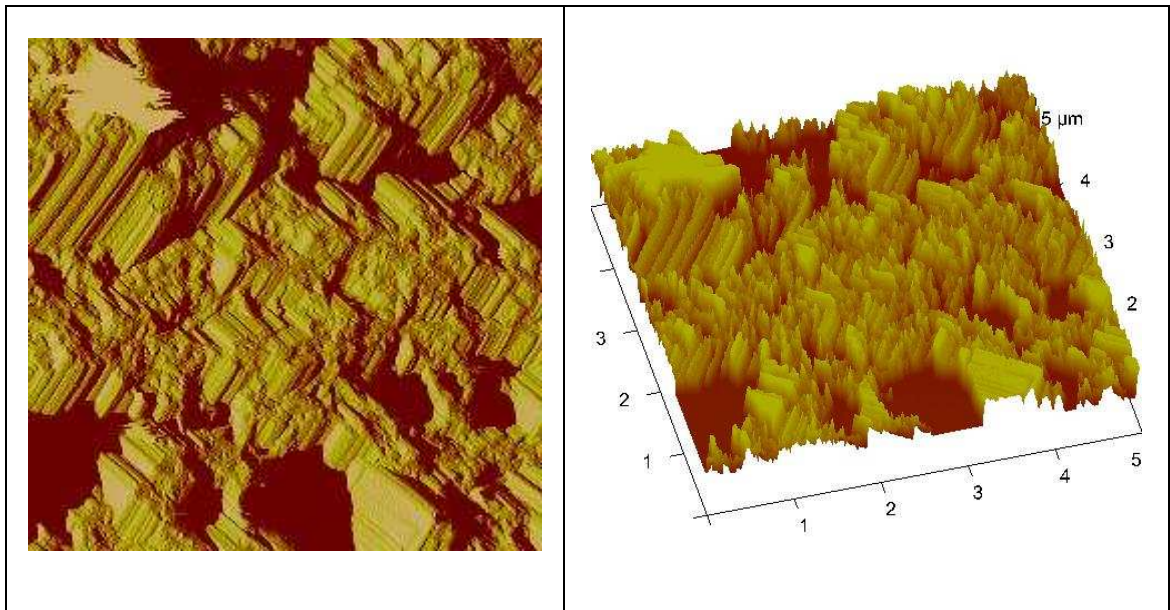
**Fig. 9.37.** Micrografía AFM de la superficie de la capa de PNMPy, para un tiempo total de electrogeneración de 200s (Rugosidad media = 77,9 nm)

En este segundo intervalo de generación del film de PNMPy se aprecia un cierto cambio morfológico en la micrografía AFM (Fig. 9.37), en cuanto al desnivel del conjunto, pues aparecen zonas con una elevación en bloque respecto al plano general, combinadas con depresiones extensas. Pero no hay diferencias respecto del intervalo anterior en cuanto a la casi nula definición de picos salientes o en cuanto a la estructura compacta del terreno. El mayor grado de desnivel se traduce en un valor de rugosidad media zonal cuatro veces mayor que el de la etapa anterior, de 78 nm.

Así pues, se puede concluir que en este segundo intervalo de crecimiento del film de PNMPy la estructura no ha variado respecto del primero, al margen de la tendencia al aumento de los desniveles entre zonas del conjunto, fenómeno que sigue las leyes del azar.



### 9.6.2. PEDOT

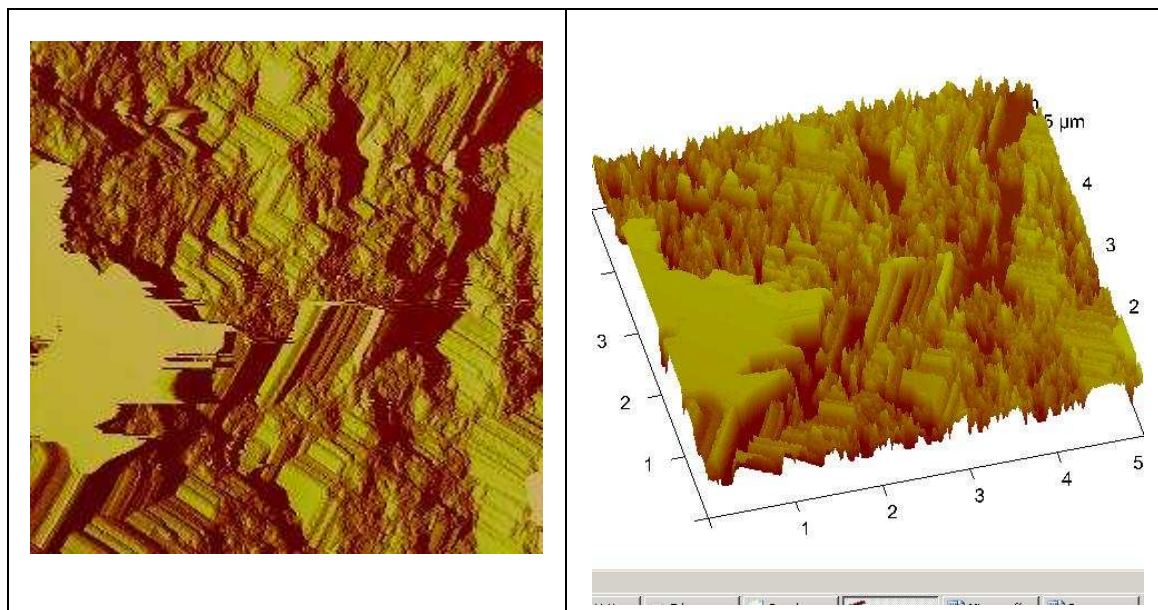


**Fig. 9.38.** Micrografía AFM de la superficie de la capa de PEDOT, para un tiempo total de electrogeneración de 100s (Rugosidad media = 201 nm)

La Fig. 9.38 muestra la micrografía AFM del primer intervalo de 100 s de generación del film de PEDOT. En ella puede verse un crecimiento en bandas o bloques compactos alargados, en general muy cercanos entre sí, muchos de ellos formando ángulos agudos, y sin picos estrechos que destaquen sobre estos bloques; pero también se distingue un número reducido de depresiones de gran dimensión localizadas entre bloques. Esta topografía implica desniveles muy acusados, como corrobora numéricamente el dato de la rugosidad media, que en la zona estudiada supera los 200 nm.

La interpretación que se puede dar a las observaciones descritas es que durante este intervalo las cadenas lineales de PEDOT crecen y van formando agregados entre cadenas cercanas que compactan el material de manera uniforme, pero no al 100 %, pues también se va acentuando la presencia de espacios vacíos entre los agregados. Parece ser que las nuevas moléculas de EDOT que van llegando al electrodo se unen con preferencia a las moléculas terminales de los agregados que despuntan, fenómeno que acentúa los desniveles entre agregados y depresiones. Se repite la situación observada en la Fig. 9.29, en el film de PEDOT obtenido a los 20 s, en que se han formado depresiones entre bloques de forma incipiente, pero aquí las diferencias son más grandes y definidas: se da el caso de que el número de depresiones es menor, pero a la vez su dimensión ha aumentado.





**Fig. 9.39.** Micrografía AFM de la superficie de la capa de PEDOT, para un tiempo total de electrogeneración de 200s (Rugosidad media = 237 nm)

Entre la micrografía AFM de la Fig. 9.39, que corresponde al segundo intervalo de 100 s de crecimiento del film de PEDOT, y la anterior, no se aprecia ninguna diferencia estructural significativa: bloques alargados de PEDOT, formando agrupaciones compactas, en ángulo agudo y sin picos estrechos que destaquen, separados por depresiones profundas en relación con las masas de agregados de “sierras”. El relieve topográfico de la zona estudiada presenta desniveles tan pronunciados como los de la Fig. 9.38, o incluso más, como refleja el valor de la rugosidad media calculado, de 237 nm. La interpretación estructural de la Fig. 9.39 lleva a idénticas consideraciones a las realizadas para el intervalo de crecimiento anterior.

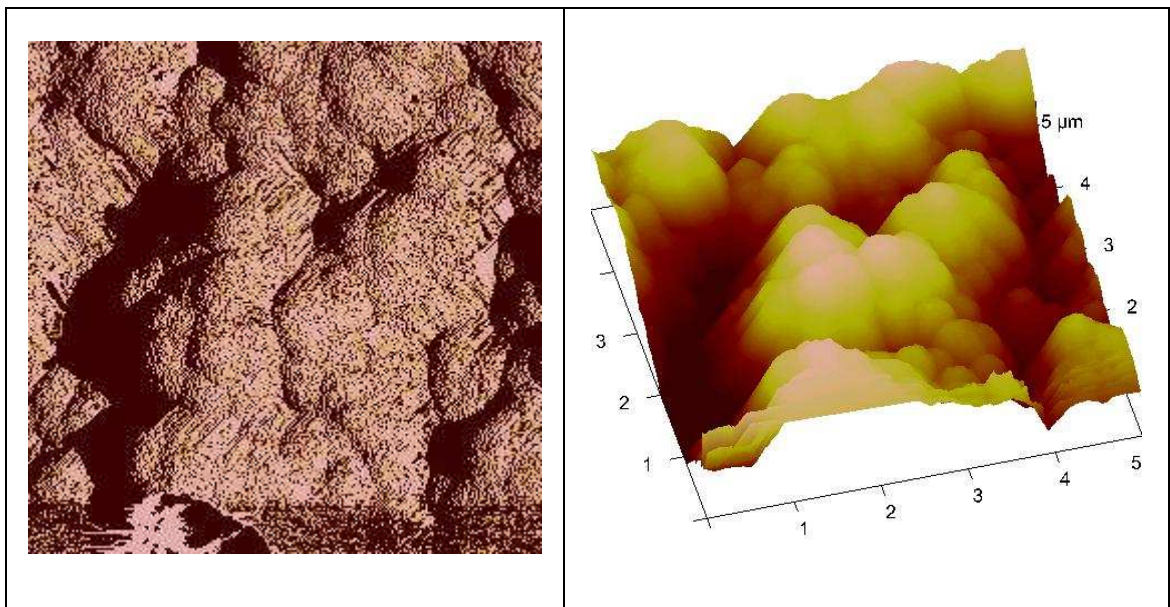


### 9.6.3. Multi-capa

Esta etapa se corresponde con la primera etapa de la formación del film de PEDOT a microescala (apartado 9.6.2. , Fig. 9.38 ), con la formación de series de bandas o bloques compactos alargados y casi unidos entre sí y sin picos estrechos que destaquen, formando conjuntos separados por depresiones pronunciadas. Su rugosidad media supera los 200 nm.

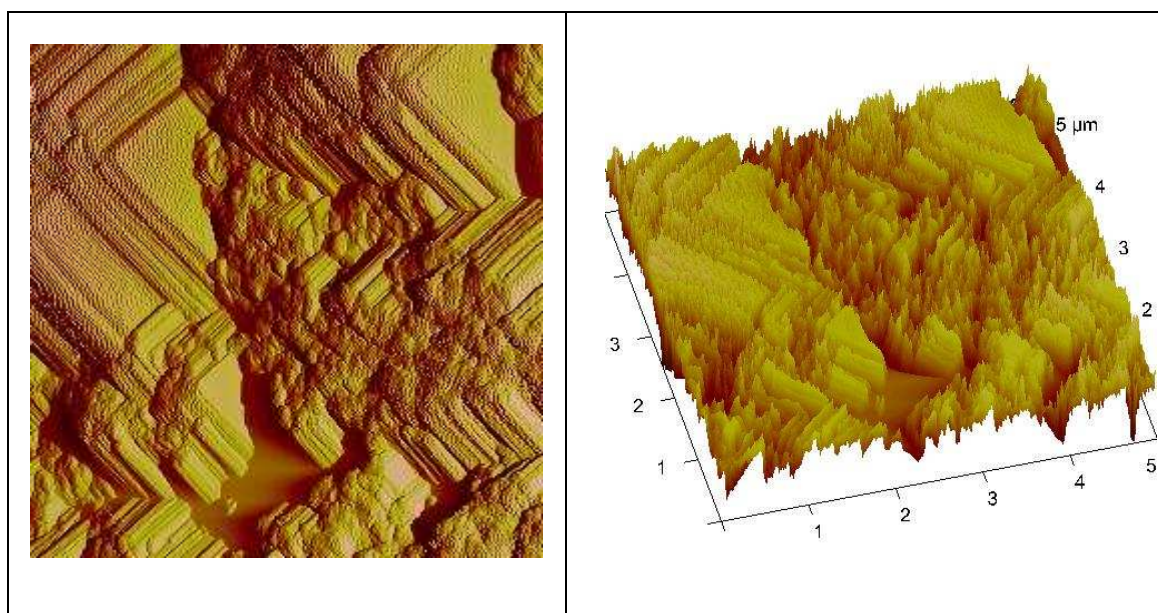
La micrografía AFM a los 200s de electrodeposición (Fig. 9.40) muestra una notable modificación de la superficie polimérica respecto al intervalo anterior: aparece formada por varios “macizos” de picos muy anchos, separados por depresiones también anchas y profundas respecto al plano general medio. Se constata la total ausencia de picos estrechos y de bloques lineales alargados. Los desniveles de este relieve son elevados, y su rugosidad media, de más de 180 nm, está cercana a la de la superficies de la primera capa de PEDOT (apartado anterior).

La interpretación del proceso que ha tenido lugar en esta etapa empieza de forma similar a la de la formación de la primera nanocapa de PNMPy sobre la de PEDOT (apartado 9.5.3., Fig. 9.32): el PNMPy ha crecido formando cadenas inicialmente lineales que parten de la posición  $\alpha$  de las moléculas terminales de EDOT, muy estratificadas en el sustrato base, tal como se ha visto en el apartado anterior. Pero al avanzar el proceso de electropolimerización el PNMPy ramifica, y las cadenas crecen de forma gradualmente más dispersa al avanzar los 100 s. El resultado es el perfil ancho y poco escarpado de los picos observados.



**Fig. 9.40.** Micrografía AFM de la superficie de la capa de PNMPy, correspondiente a los 200s de la generación de la multicapa (Rugosidad media = 182 nm)





**Fig. 9.41.** Micrografía AFM de la superficie de la capa de PEDOT, correspondiente a los 300s de la generación de la multicapa (Rugosidad media = 199 nm)

La micrografía AFM que representa a esta etapa (Fig. 9.41) muestra de nuevo algunas de las características morfológicas generales de la superficie de las capas de PEDOT descritas en los apartados 9.5.2. y 9.6.2 : bloques formando líneas, ángulos agudos y depresiones profundas entre bloques. Aunque aquí cabe también destacar la presencia de una pequeña proporción de picos estrechos cortos y que algunas de las líneas de agrupaciones de picos son también más estrechas y en relación a las de las Figs. 9.39 y 9.40, y están más separadas entre sí. El número de depresiones es aquí mayor, están más repartidas y son también más estrechas. El relieve presenta una elevada rugosidad media, casi de 200 nm.



## 10. Evaluación del Impacto Ambiental

La Evaluación del Impacto Ambiental (EIA) es el proceso destinado a identificar, interpretar y prevenir las consecuencias que acciones o proyectos públicos o privados puedan causar al equilibrio ecológico, al mantenimiento de la calidad de vida y a la preservación de los recursos naturales.

El principal impacto ambiental en la realización de este proyecto es la generación de residuos, básicamente disoluciones cloradas y residuos sólidos poliméricos. Por lo tanto, se tendrá que centrar en la gestión de estos residuos.

En el laboratorio de Polímeros Conductores se hace una clasificación de los residuos recogiendo cada uno de ellos en bidones de 5 litros. Todos los medios de generación, una vez utilizados, se han desechado en el depósito o desagüe correspondiente a sus características, ya sea orgánico clorado o no clorado, productos inorgánicos, ácidos, básicos, etc. En el caso de los residuos del lavado con mezcla crómica, éstos van al desagüe de inorgánicos ácidos, donde la mayor parte se reciclará. Estos se almacenan temporalmente, hasta ser enviados a un gestor de residuos, indicado por la Universidad Politécnica de Cataluña.

Para retirar los residuos de cada bidón deben ir acompañados de una solicitud, además de un informe en el que se detalla el contenido del mismo y el volumen.



## 11. Presupuesto

### Material

Material	Unidades	€/unidad	€ (total)
Computadora	1	1200	1200
Software	1	2100	2100
Potenciostato VersaStat II	1	4600	4600
Tarjeta PCI GPIB	1	2500	2500
Celda electrolítica	2	1000	2000
Bombona de nitrógeno	1	20,74	20,74
Manoreductor	1	87,04	87,04

### Reactivos

Monómeros	Unidades	Cantidad	€/unidad	€ (total)
NMetilPirro 1	1	1	15,3	15,3
EDOT	1	1	49,3	49,3

### Disolventes

Disolventes	Unidades	Cantidad	€/unidad	€ (total)
Acetonitrilo	3	2,5 l/unidad	67	201
Acetona	1	5 l/unidad	29,9	29,9
4 metil 2 pentanona	1	1 l/unidad	24,9	24,9

### Dopantes

Dopantes	Unidades	Cantidad	€/unidad	€ (total)
Perclorato de litio	2	100 g/unidad	94,2	188,4





**Métodos instrumentales**

Instrumentación	Cantidad (h)	€/hora	€ (total)
Microscopía AFM	30	50	1500
Microscopía electrónica de barrido	8	40	320
Análisis elemental	4	40	160

**Recursos humanos**

Recursos humanos	Horas	€/hora	€ (total)
Búsqueda bibliográfica	20	24	480
Estudio bibliográfico	20	24	480
Realización experimental (técnico de laboratorio)	350	24	8400
Tratamiento de datos	50	24	1200
Confección memoria	120	24	2880

**Servicios generales**

Servicios Generales	Total (€)
Agua y electricidad	100
Nitrógeno	70

<b>TOTAL</b>	<b>28606, 58 €</b>
<b>TOTAL + IMPREVISTOS</b>	<b>31106,58 €</b>
<b>IVA (16 %)</b>	<b>4977,05 €</b>
<b>SUMA TOTAL</b>	<b>36083,63 €</b>



## Conclusiones

Entre las principales conclusiones que se pueden extraer una vez realizado el proyecto radican en las enormes diferencias y variaciones que existen para un mismo material en relación a sus propiedades en función de la escala de su estructura a la cuál se estudia. En este caso, se ha estudiado la escala submicrométrica y la nanométrica.

Respecto a una de las propiedades físicas estudiadas, la electroactividad y la estabilidad temporal se muestra que:

- Los resultados del estudio del comportamiento electroquímico de los sistemas multi-capas a escala submicrométrica son muy buenos: su estabilidad electroquímica y ambiental es comparable con la del Pedot homopolímero y, lo que es más importante, su electroactividad es mayor que la del Pedot. Su capacidad de almacenamiento de carga aumenta con el número de capas, la electroactividad se encuentra incrementada a medida que el número de capas aumenta y por consiguiente el espesor medio de cada una de las capas decrece. Se ha determinado como óptimos los blends de 3 y 5 capas, para los que el incremento relativo de la electroactividad es mayor
- A escala nanométrica, de forma análoga, a la escala submicrométrica se observa que los sistemas multi-capa presentan una electroactividad mayor que el componente puro PEDOT y que su electroactividad es mayor respecto a la escala submicrométrica, presentando una mayor presencia de picos de oxidación y reducción lo que pone de manifiesto la importancia atribuida a las interacciones establecidas entre las capas consecutivas.
- La estabilidad electroquímica de los sistemas multi-capas estudiados en este proyecto es comparable a la del PEDOT homopolímero, lo que no ocurre con el PNMPy, cuya capacidad de almacenamiento de carga decrece considerablemente con el tiempo en escala submicrométrica.
- Los estudios electroquímicos llevados a cabo en este proyecto permiten concluir que la estabilidad electroquímica es una propiedad que depende de la microestructura del material obtenido. Los sistemas generados en escala nanométrica poseen elevada electroactividad pero esta capacidad de almacenamiento de carga no es estable en el tiempo. En cambio, en escala micrométrica esta electroactividad es capaz de mantenerse en el mismo intervalo de tiempo. Este resultado pone de manifiesto la importancia de los espesores medios de cada una de las capas y su reactividad.



Otro de los parámetros físicos que se ha estudiado en el presente proyecto se encuentra relacionado con la conductividad. En este aspecto los valores de la conductividad para los sistemas estudiados en función de su escala muestran enormes diferencias respecto a su valor cuantitativo. Entre las principales conclusiones a destacar se encuentra que:

- El valor de la conductividad de los sistemas citados a nivel macroscópico muestra que el PEDOT puro es el polímero que presenta mayor conductividad seguido de los sistemas multi-capa (3,5, y 7 capas) y finalmente del PNMPy a escala micrométrica.
- Los valores de la conductividad a escala nanométrica medida a través de la técnicas de fuerzas atómicas muestra unos valores con un ordenes de magnitud de diferencia respecto a la escala submicrométrica, dado que el paso de corriente se realiza por el camino más corto, es decir, a través del espesor, por lo que se trata de un trayectoria perpendicular, mientras que a escala micrométrica es longitudinal, sin embargo dado que se trata de una técnica que presenta muchos impedimentos técnicos para constatar los valores cuantitativos, si se puede valorar de forma cualitativa, en la que se observa que la nanoconductividad del PEDOT sigue siendo mayor que para el PNMPy y próximas a valores de los sistemas multi-capa.

Finalmente el estudio morfológico y topográfico que se ha llevado a cabo para los homopolímeros (PEDOT y PNMPy), así como para los sistemas multi-capa, nos han permitido comprender su comportamiento químico y reactividad. En el caso del PNMPy se observa un crecimiento lineal perpendicular a la superficie del sustrato para los primeros tiempos de polimerización estudiados, observando un aumento de la rugosidad. Posteriormente se observa un descenso de la rugosidad debido a la formación de cross-linking que posee el PNMPy entre sus ramificaciones y las cadenas principales formando un entramado que provoca la disminución de la rugosidad. Finalmente se observa un crecimiento sobre el entramado formándose nuevas ramificaciones. Este comportamiento se observa de forma análoga en ambas escalas.

Para el caso del PEDOT puro se observa un crecimiento lineal para los primeros tiempos de generación de polímero, sugiriendo un crecimiento preferente de las posiciones 2, 5 de la molécula, por lo que se observa una mayor rugosidad que para el caso del PNMPy puro. Para tiempos de reacción posteriores se obtiene un aplanamiento de la estructura debido a que el nuevo crecimiento de la capa tiende a ocupar los espacios huecos generados en los tiempos previos. Finalmente el crecimiento favorecido por las posiciones 2 y 5 de la molécula genera “aglomerados” aumentando su rugosidad de nuevo.

Para el caso de los sistemas multi-capas se observa un crecimiento perpendicular de las cadenas de PNMPy sobre la superficie del PEDOT, de manera que el acoplamiento se produce sobre los enlaces



$\alpha$  -  $\alpha$  de la molécula de tiofeno. La nueva capa de PNMPy sobre la superficie de PEDOT tiende a ramificar y crecer tapando los huecos generados durante el crecimiento preferencial del PEDOT generando una nueva malla con menor rugosidad. En las capas siguientes, el PEDOT vuelve a crecer en forma de “aglomerados” sobre la nueva malla.

A partir de estos resultados y conclusiones extraídas se ha intentado determinar las propiedades de los polímeros conductores PEDOT y PNMPy desde dos perspectivas a nivel estructural (micro y nano) combinado con una nueva forma de generar polímeros basado en el sistema multi-capas de ambos polímeros, todo ello de forma electroquímica. Los resultados ponen de manifiesto el enorme interés de estos polímeros en campos tan importantes como la microelectrónica donde el uso de microcomponentes en aspectos vinculados con el paso de corriente podrían ser regulados mediante polímeros a escala nanométrica.



## Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer a la directora del proyecto la Sra. Elaine Armelin toda su dedicación y atención durante la realización del proyecto. Por otro lado quisiera agradecer también al grupo de *Innovació en Materials i Enginyeria Molecular (IMEM)* por haberme acogido en su grupo y haber puesto a mi disposición todo lo que he necesitado para la realización de este proyecto.

En segundo lugar quisiera agradecer a l'Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona (EUETIB) por haberme dejado utilizar sus equipos e instalaciones durante la realización de mi proyecto, así como al Sr. Francesc Estrany y al Sr. Oliver por haber estado siempre disponibles para ayudarme y atender mis consultas, además de eficazmente, siempre de forma amable y cercana.

Finalmente quisiera compartir en estas breves líneas mi agradecimiento a mi familia por haberme apoyado en todo momento tanto a nivel emocional, personal y afectivo, en especial a mis padres y a mi hermano. A todos ellos quiero expresar mis más sinceras gracias porque sin ellos este proyecto no hubiera sido posible. Muchas gracias a todos.

*“Nada es imposible, los sueños del ayer son la esperanza de hoy y la realidad del mañana”*

DAVID ARADILLA ZAPATA





## Bibliografía

### Referencias bibliográficas

- [1] **ARMELIN, E. IRIBARREN, J.I., CASANOVAS, J., LIESA, F., ALEMÁN, C.** *Polímeros conductores con aplicaciones biomédicas y biotecnológicas*. Química e Industria 2004, 51, p 13-20.
- [2] **OLIVER R., MUÑOZ A., OCAMPO C., ALEMÁN C., ARMELIN E., ESTRANY F.** *Electrochemical characteristics of copolymers electrochemically synthesized from N-methylpyrrole and 3,4-ethylenedioxythiophene on steel electrodes: Comparison with homopolymers*. Chemical Physics, Vol 328, Issues 1-3, p 299-306
- [3] **RAIMOND B, SEYNOUR, CHARLES E.** *Introducción Química de los Polímeros*. Ed. Irwin, 1998, p. 237-242
- [4] **MICHAEL M. COLEMAN & PAUL C. PAINTER.** *Fundamentals of Polymer Science*. Ed. Iliffe Books Ltd. 1998, p 187-196
- [5] **L.H. SPERLING.** *Introduction to physical Polymer Science*. Ed. McGraw Hill. 1996, p 111-125
- [6] **JOEL R. FRIED.** *Polymer Science – Technology*. Ed. McGraw Hill. 1996. p 88-96
- [7] **OCAMPO C., ARMELIN E., LIESA F., ALEMÁN C., RAMIS X., IRIBARREN J.I.** *Application of a polythiophene derivative as anticorrosive additive for paints*. Progress in Organic Coatings, Volume 53, Issue 3, p 217 – 224
- [8] **CASANOVAS, J., ALEMÁN C.** *Introducción a la ciencia de los materiales*. Barcelona, Editorial Cálamo, 2002, p 241-249.
- [9] **STENGER-SMITH, J. D.** *Intrinsically electrically conducting polymers. Synthesis characterization, and their applications*. Progress in Polymer Science. Vol. 23, 1998, p. 57-58
- [10] **CARBAJAL, M. D.** *Plásticos que conducen la electricidad. Avance y Perspectiva*. Vol. 20, 2000, p. 43-45.
- [11] **M. PINGARRÓN, P. SÁNCHEZ.** *Química electroanalítica. Fundamentos y aplicaciones*. Ed. Síntesis 2000. p 137-146



- [12] **EDWARD DINTWA, ENGELBERT TIJSKENS, HERMAN RAMON.** *On the accuracy of the Hertz model to describe the normal contact of soft elastic spheres.* Granular Matter (2008) 10:209-221.
- [13] **ALEMAN C., CASANOVAS J., TORRAS J., BERTRÁN O., ARMELIN E., OLIVER R., ESTRANY F.** *Cross-linking in polypyrrole and poly(N-methylpyrrole): Comparative experimental and theoretical studies.* Polymer. Vol 49, Issue 7, p.1972-1980.

## Bibliografía complementaria

- **S. AKOUKAD, J. RONCALI** 'Modification of the electrochemical and electronic properties of electrogenerated PEDOT by hydroxymethyl and oligo(oxyethylene) substituents' Electrochemistry communications, Noviembre 1999.
- **ALONSO-VANTE** 'Electroquímica y electrocatálisis: Materiales, aspectos fundamentales, aplicaciones' (eBook).
- **J. AREIZEAGA, M. M. CORTÁZAR** 'Polímeros', Editorial Síntesis, San Sebastián 2002.
- **P. CHANDRASEKHAR** 'Conducting Polymers, Fundamentals and Applications. A practical Approach', Kluwer Academic Publishers, Boston 1999.
- **F. H. HAEGEL, J. SCHLÜPEN, J. W. SCHULTZE, S. WINKELS, C. STROMBERG.** "Anodic polymerization of thiophene derivatives from microemulsions and liquids crystals", Electrochimica Acta, Noviembre 2002.
- **K. KRISHNAMOORTHY, A. V. AMBADE, S. P. MISHRA** 'Dendronized electrochromic polymer based on PEDOT' Polymer, Septiembre 2002.
- **R. T. MORRISON, R. N. BOYD**, "Química orgánica", 5ª edición, Buenos Aires: Addison-Wesley Iberoamericana cop. 1990.
- **H. S. NALWA** 'Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers', Ed. John Wiley & Sons Ltd., New York 1997.
- **T. F. OTERO** 'A sensing muscle', Sensors and actuators, Junio 2003.





- **T. F. OTERO** ‘ *Polímeros conductores: Síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas*’ Revista iberoamericana de polímeros. Diciembre 2003.
- **J.M. PINGARRÓN, P. SÁNCHEZ** “*Química electroanalítica, Fundamentos y aplicaciones*” Ed. Síntesis.
- **J. M. PRINGLE, J. EFTHIMIADIS, P. C. HOWLETT.** “*Electrochemical synthesis of polypyrrole in ionic liquids*”, Polymer, Enero 2004.
- **S. SADKI, C. CHEVROT** “*Electropolymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene, N-ethylcarbazole and their mixtures in aqueous micellar solution*”, Electrochimica Acta, Noviembre 2002.
- **F. SUNDFORS, J. BOBACKA** ‘*EIS study of the redox reaction of  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$  at PEDOT electrodes: influence of dc potential and  $c_{OX}:c_{RES}$  ratio*’ Journal of electroanalytical Chemistry, Diciembre 2003

