

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA I



**POLIMEROS CONDUCTORES DE POLIFURANO. SINTESIS Y
CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA, ESTRUCTURA Y
MORFOLOGIA**

ISABEL CARRILLO RAMIRO

DIRECTORAS: DRA. DÑA. IRMINA HERNANDEZ FUENTES

DRA. DÑA. Mª JOSEFA GONZALEZ TEJERA



ARCHIVO

MADRID, 1996

A mi tía Carmen

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Física I de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección de las Dras. Dña. Irmina Hernández Fuentes y Dña. M^a Josefa González Tejera, a quienes expreso mi más sincero agradecimiento por haberme brindado la oportunidad de trabajar con ellas, por su ayuda y dedicación demostrada.

Así mismo, deseo expresar mi agradecimiento al Departamento de Química Física I, dirigido por el Dr. D. Javier Núñez Delgado, por todas las facilidades que me han sido dispensadas.

Mi gratitud al personal del Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid y, en especial a su director Dr. D. Carlos Barba Solana, cuyas sugerencias, dedicación e interés, han supuesto una gran aportación en la realización de este trabajo. Así mismo, a D. Jesús González y D. Juan Luis Baldonado, por su colaboración en la realización de la Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión, respectivamente. Al Dr. D. Nicolopulus Stavross por sus siempre acertados consejos y sugerencias.

A la Dra. Dña. Emilia Sánchez de la Blanca Camacho, no sólo por su ayuda en la realización de la Espectroscopía FTIR, sino por su amistad, comprensión y ánimo en todos los momentos difíciles de este trabajo. Y también a Dña. Carmen Barba por su inestimable ayuda.

Al Dr. D. Fernando Fernández Martín, Profesor de Investigación del Instituto del Frio del C.S.I.C., por su aportación en el análisis térmico de las muestras.

Al Dr. D. Eduardo Otero Soria, Investigador Científico del C.E.N.I.M., C.S.I.C., por su cariño y colaboración en la mejora del pulido del los electrodos de platino.

A los Dres. D. Tomás Rodríguez y D. Carlos González Bris por

permitirme la realización de las medidas de rugosidad de las muestras en el Departamento de Tecnología Electrónica de la E.T.S.I. de Telecomunicación.

Al Dr. D. Jacobo Santamaría y D. Carlos León del Departamento de Física Aplicada III de la Facultad de Ciencias Físicas de la U.C.M. por su ayuda en las realización de las medidas de conductividad.

A los Dres. D. Claudio Gutierrez de la Fe, Profesor de Investigación del Instituto de Química Física "Rocasolano" del C.S.I.C. y a D. Jose Manuel Pingarrón y Dña. Araceli García por sus acertadas recomendaciones.

A D. Angel González González por la rápida y perfecta ejecución de los trabajos de delineación.

A los Dres. D. Fernando Acción, D. Miguel Angel Raso y D. José Tortajada por sus consejos y sugerencias.

Al Dr. D. Wolfram Göpel del Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Tübingen, Alemania, por permitirme realizar una inolvidable estancia en su grupo de investigación. Así mismo, a los Dres. D. Dieter Schmeisser y D. Dieter Oeter y demás miembros del Departamento, por su ayuda y amistad durante mi estancia.

De forma muy especial quiero mencionar a todos mis compañeros de laboratorio:

A las Dras. Dña. Cristina Abradelo de Usera, Dña. M^a José Fabre González y Dña. Fernanda Rey-Stolle Valcarce y a D. Pablo Bello Casais, por su cariño, ánimo y apoyo desde el primer momento.

A los Dres. Dña. Eugenia Matueeva, D. Luiz Marques y Dña. Sonia Alejandre, por su apoyo y estímulo desde que se incorporaron a nuestro laboratorio.

Así mismo, quiero recordar a todas las personas que forman parte

del Grupo Experimental de Polímeros por su continuo interés.

A la Dra. Dña. Carmen Gordillo Bargueño por su amistad y ánimo durante estos años.

A mis compañeros del Departamento de Química Física I y a todas las personas que de una u otra forma han contribuido a la realización de este trabajo, deseo expresarles mi sincero agradecimiento en especial a Dña. Susana Cancho, Dña. Ana Martín, Dña. Trinidad Rojo, Dña. Carolina Martín, Dra. Dña. Macarena Garay y Dr. D. Enrique Verdasco.

Mi agradecimiento muy especial a Ricardo Latorre Dardé quien ha compartido de manera muy estrecha las alegrías e incidencias que todo trabajo lleva consigo, por su ánimo, cariño y apoyo en todo momento.

De forma muy especial quiero agradecer a mis padres y a toda mi familia, su cariño, ánimo y ayuda sin la cual nunca hubiera llegado a la realización de esta Memoria.

Finalmente, quiero agradecer a la Universidad Complutense de Madrid la concesión de una Beca de Formación de Personal Investigador, así como al Ministerio de Educación y Ciencia y a la Comunidad de Madrid por haber subvencionado este trabajo a través de los proyectos de Investigación PB-89-0089 y PB-92-0188, y CAM. C076/91, respectivamente.

INDICE

INDICE

	PÁGINAS
I. INTRODUCCION	1
II. SINTESIS Y CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA	9
II.1. FUNDAMENTO TEORICO	9
II.1.1. Síntesis electroquímica. Ventajas	9
II.1.2. Mecanismo de electropolimerización	10
II.1.3. Conductividad	12
II.1.3.1. Solitones, polarones y bipolarones	12
II.1.4. Técnicas experimentales electroquímicas	15
II.1.4.1. Cronoamperometría	16
II.1.4.2. Voltametría cíclica	18
II.1.5. Teoría de la electrocristalización	19
II.1.5.1. Metodo potencioestático	23
II.1.5.2. Cinética de nucleación	24
II.1.5.2.1. Efecto del solapamiento en los nucleos de crecimiento	26
II.1.5.3. Control por difusión	30
II.1.6. Medidas eléctricas en materiales conductores	33
II.1.6.1. Medidas en corriente alterna	34
II.2. EXPERIMENTAL	36
II.2.1. Materiales	36
II.2.2. Equipos de medida	37
II.2.3. Método operativo	38
II.3. RESULTADOS Y DISCUSION	41
II.3.1. Síntesis de las películas de PFu/ClO ₄	41
II.3.1.1. Efecto del sobrepotencial de electropolimerización a t_p y relación de concentraciones constantes	46
II.3.1.2. Efecto de las concentraciones de monómero y de electrolito a η_p y t_p constantes	54

II.3.1.3. Efecto del tiempo de electropolimerización a sobrepotencial y concentraciones constantes	59
II.3.2. Discusión de la electropolimerización de películas de PFu/ClO ₄	66
II.3.3. Análisis y discusión del mecanismo de nucleación	70
II.3.4. Caracterización de las películas de PFu/ClO ₄ por voltametría cíclica	82
II.3.4.1. Descripción de los voltamogramas	82
II.3.4.1.1. Caracterización de las películas A _{1,7} y A _{1,9} de PFu/ClO ₄	83
II.3.4.1.2. Caracterización de las películas B _{1,7} y B _{1,9} de PFu/ClO ₄	85
II.3.4.1.3. Caracterización de las películas A _{2,1} , A _{2,3} , B _{2,1} , B _{2,3} de PFu/ClO ₄	85
II.3.4.1.4. Caracterización de las películas D _{2,1} , D _{2,3} de PFu/ClO ₄	90
II.3.4.2. Diferentes potenciales finales positivos en el estudio voltamperométrico	92
II.3.4.2.1. Películas de PFu/ClO ₄ con relación de [Fu]/[NaClO ₄] = 1	92
II.3.4.2.2. Películas de PFu/ClO ₄ con relación de [Fu]/[NaClO ₄] = 2	102
II.3.4.3. Influencia del potencial inicial de los voltamogramas	106
II.3.4.4. Influencia de la velocidad de barrido de potenciales	113
II.3.4.4.1. Películas formadas con relación de [monómero]/[electrolito] = 1 (A _{2,1} , A _{2,3} y B _{2,1})	113
II.3.4.4.2. Películas formadas con relación de [monómero]/[electrolito] = 2 (D _{2,1} y D _{2,3})	128
II.3.4.5. Efecto del ciclado continuado sobre las películas de PFu/ClO ₄	144
II.3.5. Efecto de la temperatura y de la humedad en la conductividad de las películas de PFu/ClO ₄	150

III. ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD TERMICA DE LAS PELICULAS DE PFu/ClO₄

III.1. FUNDAMENTO TEORICO	156
III.1.1. Espectroscopia infrarroja en polímeros	156
III.1.1.1. Análisis vibracional y frecuencias de grupo	157
III.1.1.2. Influencia del dopado	158

III.1.2. Análisis térmico	159
III.1.2.1. Transiciones térmicas de polímeros	160
III.1.2.2. Análisis termogravimétrico	161
III.1.2.3. Calorimetría diferencial de barrido	162
III.2. EXPERIMENTAL	163
III.2.1. Materiales	163
III.2.2. Equipos de medida	164
III.2.3. Método Operativo	165
III.3. RESULTADOS Y DISCUSION	167
III.3.1. Espectros FTIR del Fu, NaClO ₄ y MeCN	167
III.3.2. Espectros FTIR de las películas de PFu/CLO ₄	172
III.3.2.1. Asignación de bandas	172
III.3.2.2. Efecto del sobrepotencial de electropolimerización y de las concentraciones de monómero y electrolito	183
III.3.2.3. Efecto del tiempo de electropolimerización	187
III.3.3. Película de polifurano reducida	191
III.3.4. Estructura del depósito producido sobre el contaelectrodo en la electrogeneración de las películas A _{2,8} a t _p grandes	193
III.3.5. Evolución de la estructura de las películas con el transcurso del tiempo	194
III.3.6. Análisis termogravimétrico	200
III.3.7. Análisis por calorimetría diferencial de barrido	201
III.3.8. Influencia del tratamiento térmico en la estabilidad de las películas de PFu/CIO ₄	203
III.3.8.1 Tratamiento térmico por termogravimetría	203
III.3.8.2 Tratamiento térmico por DSC	205
IV. MORFOLOGIA DE LAS PELICULAS DE PFu/CIO₄	207
IV.1. FUNDAMENTO TEORICO	207
IV.1.1. Morfología de polímeros	207
IV.1.2. Microscopía óptica	208

IV.1.2.1. Microscopía de luz polarizada	209
IV.1.3. Microscopía electrónica	209
IV.1.3.1. Interacción de los electrones con la muestra	209
IV.1.3.2. Microscopía electrónica de barrido	211
IV.1.3.3. Microanálisis	211
IV.1.3.4. Microscopía electrónica de transmisión	212
IV.2. EXPERIMENTAL	214
IV.2.1. Materiales	214
IV.2.2. Equipos de medida	215
IV.2.3. Método operativo	216
IV.2.3.1. Microscopía óptica y de luz polarizada	216
IV.2.3.2. Microscopía electrónica de barrido	217
IV.2.3.2.1. Metalizado	220
IV.2.3.2.2. Cálculo del tamaño de los nódulos	221
IV.2.3.3. Microscopía electrónica de transmisión	221
IV.3. RESULTADOS Y DISCUSION	223
IV.3.1. Microscopía óptica	223
IV.3.2. Microscopía de luz polarizada	225
IV.3.3. Microscopía electrónica de barrido de las películas de PFu/CIO ₄	229
IV.3.3.1. Influencia del sobrepotencial de electropolimerización	253
IV.3.3.2. Influencia de las concentraciones de electrolito y monómero	254
IV.3.3.3. Influencia del tiempo de electropolimerización	256
IV.3.3.4. Efecto de la aplicación de un sobrepotencial de reducción en la morfología de las películas	273
IV.3.3.5. Morfología del depósito producido sobre el contraelectrodo en la generación de las películas A _{2,8} a t _p grandes	273
IV.3.3.6. Influencia de la temperatura en la morfología de las películas de PFu/CIO ₄	278
IV.3.4. Microscopía electrónica de transmisión	282
IV.3.4.1. Microscopía electrónica de transmisión del perclorato de sodio	282

IV.3.4.2. Microscopía electrónica de transmisión de las películas de PFu/ClO ₄	288
V. RESUMEN Y CONCLUSIONES	306
VI. BIBLIOGRAFIA	311

I. INTRODUCCION

I. INTRODUCCION

En las últimas décadas se ha producido un desarrollo espectacular en el campo de los materiales orgánicos conductores y en especial de los polímeros conductores, por la posibilidad que brindan de combinar en un único material las propiedades de los polímeros tradicionales con algunas de los metales, como es la conductividad eléctrica.

La existencia de los materiales poliméricos conductores se remonta al siglo pasado. La primera síntesis electroquímica fue llevada a cabo en 1862, Letheby¹ publicó que la oxidación anódica de la anilina en disolución de ácido sulfúrico diluido sobre un electrodo de platino producía un depósito de color azul-negro, brillante e insoluble en agua, alcohol y otros disolventes orgánicos. Posteriores experimentos, incluyendo estudios analíticos, llevaron a Goppelsroeder a postular en 1876 que en la oxidación de la anilina se formaban compuestos de bajo peso molecular².

En 1960 se produjo un primer avance cuando Garland³ al dispersar partículas conductoras (povos o fibras metálicas, negro de carbón, etc) en un polímero obtuvo materiales conductores de la electricidad. Sin embargo, es en 1964 con la publicación de Little⁴ sobre la posibilidad teórica de obtener superconductores orgánicos a temperatura ambiente cuando se impulsó la idea de sintetizar los llamados polímeros conductores intrínsecos. Hasta el momento no se ha verificado experimentalmente dicha posibilidad, aunque han surgido otras teorías que pretenden justificar las ideas de Little^{5,6}.

En 1968 Dall'Olio y col.⁷ observaron la formación de películas brillantes de polipirrol (PPy) negro sobre un electrodo de platino durante la oxidación de pirrol (Py) en ácido sulfúrico diluido, dichas películas poseían una conductividad de $\sigma = 8 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Además, en el espectro de resonancia de spin electrónico presentaban una señal intensa, lo que indicaba una abundancia de spines libres. Anteriormente, en 1961 Lund había publicado que el PPy se podía sintetizar por polimerización electroquímica⁸.

En 1970 Shirakawa y col.⁹ obtuvieron películas plateadas y flexibles de poliacetileno (PA) sobre la superficie de un catalizador. Estas láminas de PA se trataron con yodo y observaron que se producía un aumento notable de la conductividad del polímero, alcanzándose un valor de $\sigma \approx 10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, el PA incorporaba iones I_3^- (dopantes)¹⁰. A este proceso se le denominó dopado por

analogía al proceso de dopado en los semiconductores inorgánicos. Así mismo, comprobaron que se podían incorporar otros dopantes^{11,12}.

En 1979, Díaz y col.^{13,14} obtuvieron la primera película de PPy fuertemente adherida al electrodo de platino, estable y flexible, con una conductividad de $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Después, en 1982 Tourillon y Garnier¹⁵ propusieron la oxidación anódica de monómeros homo y heteroaromáticos para la generación de politiofeno (PTh), polifurano (PFu), políndol (PIn) y poliazuleno (PAz).

Ante las expectativas surgidas de estos trabajos, que ponen de manifiesto que ciertas estructuras poliméricas en las que existen sistemas π -electrónicos muy extendidos pueden, bajo la acción de agentes oxidantes o reductores, transformarse y dar lugar a la creación de complejos poliméricos de alta conductividad, se produce un gran desarrollo en el estudio de estos materiales poliméricos y en la búsqueda de polímeros conjugados de alta estabilidad y fácil procesado. Así mismo, se inicia el desarrollo de teorías que intentan explicar la formación, propiedades y comportamiento de estos materiales.

La formación de un polímero conductor tiene lugar mediante el proceso de creación de un polión (policación o polianión) por vía química o electroquímica, con la inserción simultánea de contraiones que mantengan la electroneutralidad local de la cadena. El proceso de dopado de un polímero lleva implícito la generación de estados energéticos en la zona prohibida que permitan el salto de electrones que provoca la creación de estructuras polarónicas y bipolarónicas.

Dado que por lo general las propiedades mecánicas de los polímeros conductores son deficientes, con el fin de facilitar su procesado, se están ensayando métodos diversos en esta dirección. Entre ellos se encuentran los resultantes de la polimerización electroquímica, por ejemplo, del pirrol, anilina y tiofeno sobre electrodos modificados con matrices de polímeros no electroactivos¹⁶⁻¹⁸ o la utilización de polielectrolitos como agentes dopantes¹⁹⁻²³.

Llegados a este punto es necesario indicar que pese a la similitud entre la estructura química del PFu y del PPy o del PTh, los estudios concernientes a la posible transformación del PFu en polímero conductor se han desarrollado más lentamente. Y la causa de ello radica en las dificultades experimentales que plantea su síntesis, debido al alto potencial de oxidación del monómero. De ahí que apenas haya referencias a él en la bibliografía.

El primer estudio experimental sobre la síntesis electroquímica del polifurano se debe a Tourillon y Garnier¹⁵, en él establecieron que el PFu dopado con perclorato de tetrabutilamonio alcanza una conductividad entre 10 y 80 S·cm⁻¹ a temperatura ambiente y se comporta como material insoluble en los disolventes orgánicos más comunes, siendo resistente hasta temperaturas superiores a 300-400 °C. Su espectro IR muestra las bandas correspondientes a la unidad monomérica junto con las características del anión perclorato. En cuanto a la morfología superficial de las películas la describen como homogénea y regular, aún cuando no presentan micrografías de la misma.

Otros autores como Ohsawa y col.²⁵ no consiguieron reproducir en el mismo tipo de películas de PFu los valores de conductividad aportados por Tourillon y Garnier, sino que obtuvieron valores muy inferiores ($\sigma = 10^{-5}$ S·cm⁻¹), atribuyendo y comprobando que esta discrepancia es debida a la dependencia entre el contenido en agua y la conductividad de las películas de PFu dopado, teniendo en cuenta este hecho y que su sensibilidad es similar a la de los sensores cerámicos, establecieron la posibilidad de utilizar el polifurano como sensor de humedad.

En cuanto a la síntesis química del polifurano Yoshino y col.²⁶ la han realizado combinando la polimerización catiónica oxidativa del furano y el proceso de dopado químico, obteniendo resultados de conductividad similares a los aportados por Ohsawa y col.²⁵ por vía electroquímica. Desgraciadamente, no comparan la homogeneidad de las películas obtenidas química y electroquímicamente. Sin embargo, otros autores indican que se produce un polímero con pequeño grado de conjugación al que es imposible llevar hasta el estado de conducción más alto²⁷

Pons y col.²⁸ han realizado un amplio estudio de la polimerización por oxidación aniónica de furano y derivados en presencia de 1,4 naftoquinona, estableciendo la pérdida de dos electrones y un protón en el proceso.

Zotti y col.²⁹ han sintetizado polifurano conjugado por medio del acoplamiento anódico del furano puro o a partir de furano 0,2 M en acetonitrilo y reducción de 2,5 dibromofurano en presencia de Ni(bipy)²⁺ como catalizador, procedimiento que asegura el acoplamiento $\alpha\alpha'$ y reduce el potencial utilizado. Las cadenas de polifurano obtenidas por el primer procedimiento, empleando como agente dopante perclorato o tetrafluoroborato de tetrabutilamonio, presentaban alteraciones frecuentes de manera que el polímero formado no era activo electroquímicamente, siendo su grado de conjugación pequeño. Sin embargo, las películas obtenidas catódicamente eran

más conjugadas como muestran los estudios espectroscópicos comparativos realizados sobre ellas y el polifurano neutro³⁰⁻³², siendo su conductividad de $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Con la intención de evitar el alto potencial de oxidación necesario para la síntesis del polifurano, Glenis y col.³³ han sustituido el monómero de partida por un oligómero, el terfurano, cuyo potencial de oxidación es menor y han ensayado con distintos aniones dopantes, obteniendo láminas de polifurano de mejor calidad.

Recientes estudios sobre oligofuranos y polifurano han permitido profundizar en el conocimiento de la distribución π -electrónica de los mismos. Se ha procedido al análisis de muestras de polifurano fotoinducidas por espectroscopía infrarroja y Raman observando que el espectro era diferente del correspondiente al material dopado con I_2 y más complicado³⁴. Estos estudios sugirieron que o bien la películas de polifurano presentaban una distribución de longitud de conjugación bimodal o el portador de carga fotogenerado se encontraba altamente localizado sobre pocos anillos³⁵. Así mismo, se han estudiado los espectros infrarrojo y Raman de oligofuranos y el espectro Raman del polímero, comprobándose que este material presenta una elevada longitud de deslocalización, si bien la estabilidad total al aire y temperatura ambiente del polímero es grande³⁶.

En el campo teórico se han realizado cálculos semiempíricos sobre la estructura electrónica de oligómeros de Fu extrapolando los resultados al polímero³⁷⁻³⁹ y sobre las conformaciones y propiedades electrónicas del PPy, PTh y PFu para compararlas entre sí⁴⁰. Así mismo, se han realizado cálculos sobre copolímeros en los que interviene el furano^{24,41} no encontrándose diferencias significativas en cuanto al valor de la banda prohibida con respecto al obtenido al extrapolar los resultado de los cálculos *ab initio* con oligómeros de una a cinco unidades³⁹, sin embargo, los valores de ambos discrepan bastante del experimental.

Antes de establecer los objetivos concretos perseguidos en esta Memoria, sólo una breve referencia a las aplicaciones más importantes de los polímeros conductores.

Su electroactividad (propiedad relacionada con la capacidad de ceder o tomar electrones en los procesos de reducción y de oxidación) y, por tanto, su capacidad de doparse o desdoparse reversiblemente hace que presenten conductividades considerablemente diferentes y que estos materiales tengan un gran número de aplicaciones tecnológicas. Otras características de gran aplicación en estos materiales es su electrocromismo.

La aplicación más conocida de los polímeros conductores es su uso como acumuladores de energía en baterías recargables, aprovechando la reversibilidad del proceso electroquímico de dopado⁴²⁻⁵³. Otra de sus posibles aplicaciones es como membranas selectivas⁵⁴. Por ejemplo, el PPy en forma neutra presenta menos resistencia al paso de iones que el PPy en estado oxidado. Sin embargo, su aplicación como sensores⁵⁵ está basada en el cambio de conductividad por interacción del sistema π -electrónico con ciertas sustancias, por ejemplo, el polifurano tiene en este campo su mayor potencialidad como sensor de humedad, debido a la variación que experimenta su conductividad con el contenido en agua^{25,56}. Con polímeros conductores se han fabricado otros tipos de sensores entre los que están los detectores de gases tóxicos (PPy como detector de NO, NO₂, CO y NH₃)^{57,58}, detectores de radiaciones⁵⁹.

En la actualidad se está investigando la aplicación de los polímeros conductores en sistemas ópticos de comunicación⁵⁹⁻⁶³ y en el desarrollo y reproducción de imágenes⁶⁴. Otros usos de los polímeros conductores que se perfilan con gran interés son: electrodos con propiedades catalíticas⁶⁵⁻⁶⁷, protectores electromagnéticos^{68,69} y electrostáticos y en el campo de la aeronáutica los polímeros conductores ofrecen unas características inmejorables con respecto a los semiconductores extrínsecos^{70,71} para su utilización como revestimientos invisibles al radar.

Una propiedad muy interesante de algunos polímeros conductores es la fotoconductividad, el aumento de la conductividad eléctrica mediante irradiación que les hace aislantes en la oscuridad y semiconductores cuando son iluminados. Los transportadores de carga, electrones o huecos son generados por acción de la luz⁷². Esto ha permitido que polímeros como el poli(N-vinilcarbazol) sean utilizados en electrofotografía⁷². Las aplicaciones de estos polímeros se dirigen a su utilización en las fotocopiadoras⁷⁴, impresoras laser⁷³, y como platos de impresión electrofotográficos⁷².

Las controversias suscitadas por los distintos autores en relación a las posibilidades reales de síntesis de los polímeros conductores derivados del polifurano y sus potenciales aplicaciones tecnológicas han sido las razones impulsoras del proyecto de investigación que se resume en esta Memoria. En ella se estudia la electrogeneración de películas de polifurano dopadas con perclorato sódico, PFu/ClO₄, su caracterización electroquímica, así como se analiza la estructura y estabilidad térmica de las mismas y se examina su morfología superficial e interna.

Para cubrir estos objetivos, en el Capítulo II de esta Memoria se ha procedido a la síntesis

electroquímica a sobrepotencial constante de películas de PFu/ ClO_4 , utilizando distintos sobrepotenciales de electropolimerización, diversas concentraciones de monómero y electrolito, así como distintos tiempos de electropolimerización. Seguidamente, se ha analizado el tipo de crecimiento de las películas obtenidas utilizando para ello la teoría de electrocristalización. Posteriormente, se ha analizado el comportamiento electroquímico de las películas mediante la técnica de voltametría cíclica, modificando tanto los potenciales finales anódicos como iniciales catódicos en el trazado de los voltamogramas, la velocidad de barrido de potenciales y el número de ciclos de carga y descarga sucesivos. La influencia que la temperatura y la humedad tienen sobre la conductividad de las películas sintetizadas se ha estudiado por medio de la técnica de espectroscopía de admitancia compleja.

Un segundo objetivo, desarrollado en el Capítulo III de esta Memoria, ha sido el establecimiento de la estructura de estos polímeros en conexión con las condiciones de síntesis, con el fin de establecer las más adecuadas para conseguir sistemas con el mayor grado de aromaticidad. Para ello, se ha utilizado la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, FTIR. Como se ha indicado con anterioridad, el proceso de dopado de un polímero provoca la creación de estructuras polarónicas y bipolarónicas, pero también se generan dominios con estructuras quinónicas dentro de la estructura aromática. La espectroscopía vibracional permite obtener información muy valiosa de la estructura de un polímero para poder explicar las posibles propiedades de estos materiales. El estudio de la estabilidad térmica de los polímeros sintetizados es necesario para delimitar el intervalo de aplicación tecnológica. Esto se ha llevado a cabo por medio de dos técnicas de análisis calorimétrico: termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido. Investigando, seguidamente, por FTIR las características estructurales de los materiales tratados.

En el capítulo IV se ha abordado el estudio de la morfología superficial y estructura interna de las películas de polifurano utilizando diversas técnicas de microscopía óptica, de luz transmitida y de luz polarizada. Así como microscopía electrónica de barrido y transmisión y difracción de electrones. Las técnicas de microscopía óptica en campo claro y luz polarizada han permitido obtener información de la morfología y poner de manifiesto la cristalinidad de algunas zonas de las películas de PFu/ ClO_4 , respectivamente. Por microscopía electrónica de barrido, se ha analizado la influencia que determinados parámetros del proceso de electrogeneración

(concentraciones tanto de monómero como electrolito, sobrepotencial de electropolimerización y tiempo de electropolimerización) tienen sobre la morfología superficial e interna de las mismas. Análogamente, se ha examinado el efecto que sobre la morfología tiene el someter a las películas de PFu/ClO₄ a un proceso prolongado de reducción o a distintos tratamientos térmicos por las técnicas de termogravimetría, y calorimetría diferencial de barrido. Las técnicas de microscopía electrónica de transmisión y difracción de electrones se han utilizado para aclarar no sólo la morfología de las mismas, sino también la estructura interna de estos polímeros, determinando la existencia o ausencia de cristalinidad en las mismas.

En el Capítulo V, se resume el trabajo realizado destacando las conclusiones más relevantes. Y, finalmente, las referencias bibliográficas se recogen en el Capítulo VI.

II. SINTESIS Y CARACTERIZACION ELECTROQUÍMICA

II. SINTESIS Y CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA

II.1 FUNDAMENTO TEORICO

II.1.1 Síntesis electroquímica. Ventajas

Para la síntesis de los polímeros conductores existen tres procedimientos:

- Síntesis química y su posterior dopado químico con un dopante aceptor o dador de electrones.
- Síntesis química seguida de dopado electroquímico.
- Polimerización electroquímica y simultáneo dopado.

La síntesis electroquímica consiste en la aplicación de una intensidad o potencial constantes, o la variación de ambos en función del tiempo en un sistema electrolítico que provoca la descarga, y por tanto, la oxidación o reducción del monómero comenzando la reacción de polimerización. Esta reacción según unos autores tiene lugar en la superficie del electrodo, mientras que para otros se produce a partir de la difusión de los oligómeros a través del medio electrolítico.

Ahora bien, cabe destacar que el método electroquímico de síntesis es mucho más ventajoso que el método químico, por diversas razones: la síntesis electroquímica se realiza a temperatura ambiente, el dopado del polímero con el ión deseado se hace *in situ* durante la electrooxidación o electroreducción de los monómeros, el grosor de las películas se puede controlar variando el sobrepotencial de electropolimerización o la intensidad en función del tiempo o manteniendo la intensidad o el sobrepotencial constante, las películas de polímero se forman directamente sobre la superficie electródica, se obtienen películas homogéneas y, además, se pueden obtener copolímeros^{42,43,75}. Por el contrario, la vía química permite la síntesis de polímeros en forma de polvo, y el dopado se debe realizar posteriormente.

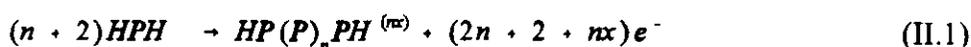
La síntesis electroquímica de sistemas heterocíclicos aromáticos y de copolímeros se realiza fundamentalmente mediante la oxidación del monómero, se forma en el ánodo una película insoluble de polímero conductor que lleva incorporado el ion dopante. Esencialmente, es debida al acoplamiento de los radicales catiónicos y no al ataque del monómero por los radicales derivados de las sales que constituyen el electrolito.

Las propiedades de las películas obtenidas por medio de la síntesis electroquímica se ven influenciadas por los parámetros que afectan al proceso^{42,74}, tales como disolvente, electrolito, electrodo de trabajo, parámetros electroquímicos (potencial, intensidad,...), temperatura de la polimerización, posibles sustituyentes del monómero, etc.

II.1.2 Mecanismo de electropolimerización

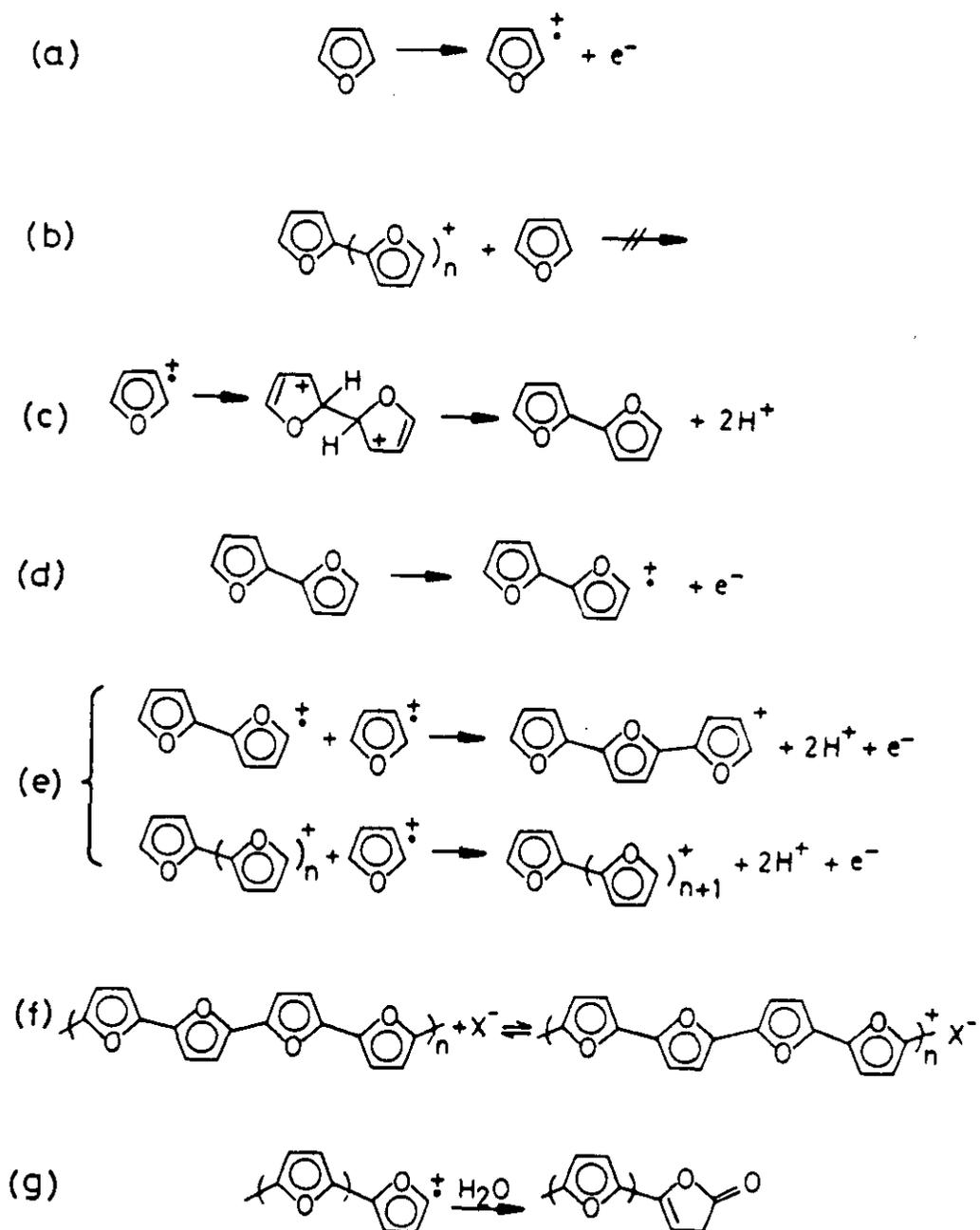
Los monómeros aromáticos pueden producir películas oxidadas electroactivas y conductoras a muy bajos potenciales positivos menores de 2,1V, siendo además estos compuestos susceptibles a la sustitución electrófila. Estas son las características principales que determinan que las reacciones de polimerización para formar polímeros conductores sean por vía radical catión. Los polímeros así formados suelen consistir en unidades aromáticas unidas en las posiciones 2,5 como en el caso del furano, pirrol, tiofeno,... mientras que en el caso del azuleno en las posiciones 1,3.

La estequiometría de la reacción se recoge en la ecuación (II.1):



donde HPH representa el anillo aromático con los hidrógenos sobre los dos centros de los carbonos activos⁴², (2n+2) electrones utilizados para la reacción de polimerización, mientras que la carga adicional de la películas de polímero requiere nx electrones. En general, x oscila entre 0,25 y 0,4, ésto significa una carga positiva sobre cada tres o cuatro unidades monoméricas en la película.

El mecanismo de electropolimerización y particularmente la iniciación del proceso no ha sido completamente explicado. De entre los mecanismos propuestos el de mayor aceptación es el dado por Diaz y col.⁷⁶, que se representa en el esquema II.1. La etapa inicial es la oxidación del monómero obteniéndose el catión radical (ver (a)). La reacción de polimerización sólo prosigue si el potencial es lo suficientemente alto para poder oxidarlo (ver (b)). Por lo tanto, en la superficie del ánodo, la concentración radical/catión de monómeros y oligómeros es alta, y la concentración de especies neutras es baja. Estas condiciones favorecen el proceso de dimerización



Esquema II.1. Mecanismo de electropolimerización de heterociclos.

cación/radical en posición α . El producto de la combinación inicial de dos cationes/radicales es un dicación dímero el cual elimina el protón para recuperar la aromaticidad (ver (c)). A continuación, el dímero es oxidado y se produce la unión de los cationes/radicales así obtenidos con los cationes/radicales del monómero (que es la especie más abundante) y su posterior desprotonación para obtener un trímero (ver (d) y (e)). La reacción continúa y finalmente se obtiene el polímero lineal (estructura ideal). Durante la formación del polímero tiene lugar el proceso de oxidación y dopado simultáneo del mismo, siendo el potencial de oxidación del polímero menor que su potencial de polimerización (ver (f)). Este proceso de dopado es reversible. El paso final de la reacción no está todavía definido, pero se cree que consiste en la oxigenación del material en presencia de humedad (ver (g))⁷⁶⁻⁷⁸. No obstante existen reacciones colaterales que dificultan la formación del polímero^{79,80}.

II.1.3 Conductividad

Los materiales atendiendo a su resistividad al paso de la corriente eléctrica pueden clasificarse en aislantes, semiconductores y conductores. Para explicar su conductividad eléctrica se han desarrollado la teoría de electrones libres y la de bandas⁸¹, sin embargo, ninguna de estas teorías consigue explicar completamente el mecanismo de conducción eléctrica de los polímeros conductores o distintos fenómenos observados sobre su conductividad, tales como la disminución exponencial de la conductividad con la temperatura⁸². Con este fin se ha desarrollado una teoría basada en los conceptos cuánticos de solitón, polarón y bipolarón².

II.1.3.1. Solitones, polarones y bipolarones

Para explicar estos conceptos se va a utilizar el trans-poliacetileno como ejemplo^{44,83,84}. Este polímero presenta un estado fundamental degenerado de orden dos, correspondiente a las dos estructuras de la cadena (enlace sencillo y doble). Durante el proceso de dopado del polímero se produce una distorsión de los niveles de energía, provocando la aparición de dos niveles energéticos en la zona prohibida, es decir, entre la banda de valencia y la de conducción. Los

solitones son estados del sistema mediante los cuales se pasa de un mínimo de potencial al otro, pudiéndose asemejar a pliegues o nudos de la cadena que se extienden sobre varios enlaces y que se propagan de un segmento a otro (Figura II.1)⁴². El solitón lleva consigo la creación de un enlace solitario de energía que se genera en un punto de la cadena y se traslada a través de ella. La existencia de este defecto conjugacional lleva consigo la creación de un nivel en la zona de energía prohibida ("gap"). Este nivel puede estar vacío u ocupado por uno o dos electrones, dependiendo de la carga del defecto generado: positivo, neutro o negativo^{2,84} (ver Figura II.2).

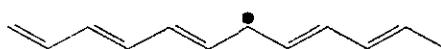


Figura II.1. Esquema de un solitón en el trans-poliacetileno⁸³.

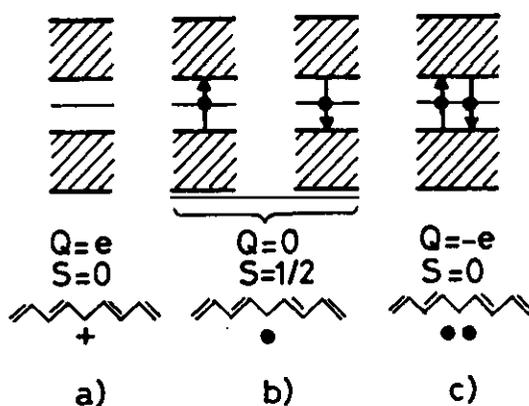


Figura II.2. Inversión de la carga y el spin en un defecto conjugacional. Los solitones cargados carecen de spin, mientras que los neutros tienen momento magnético. a) Solitón positivo, b) neutro y c) negativo⁸⁴.

Sin embargo, el descubrimiento de una alta conductividad en el polipirrol y en el politiofeno, cuyos estados fundamentales son no degenerados lleva consigo la introducción de nuevos términos como son el polarón (cationes/radicales) y el bipolarón (dicationes).

Dos solitones de cadenas cercanas con fase invertida, se pueden mover juntos, luego pueden interactuar entre sí. Si ambos son neutros se anulan, mientras que si uno de ellos está cargado no se anulan porque no existe un camino para deshacerse de la carga eléctrica. Estos se aproximan uno a otro tan cerca como sea posible formando un defecto común, que tiene spin y carga y que distorsiona la red (Figura II.3). Este defecto se llama polarón (ver Figura II.4). Por tanto, un polarón se puede definir también como la interacción entre un solitón neutro y otro cargado positivamente, dependiendo la separación entre los niveles enlazantes o antienlazantes del mismo de la separación física entre ambos solitones⁴⁴.

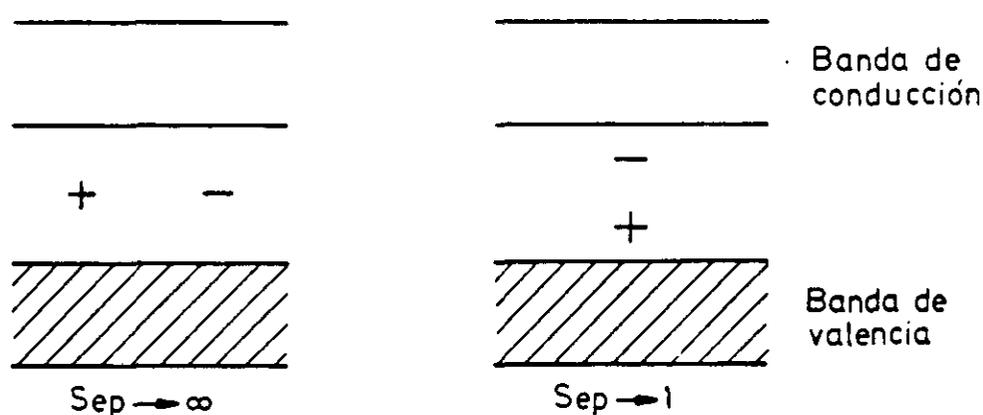


Figura II.3. Interacción entre un solitón neutro y otro con carga positiva en el poliacetileno (formación del polarón)⁴².

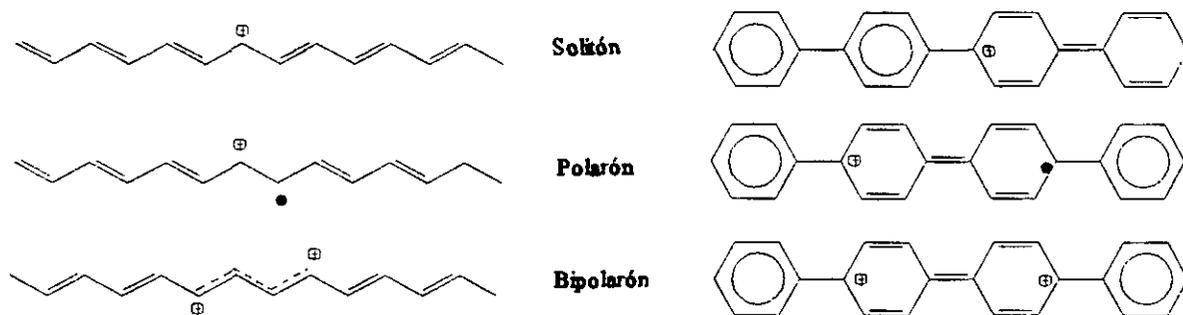


Figura II.4. Representación esquemática de un solitón, polarón y bipolarón.

Cuando ambos solitones tienen cargas opuestas se anulan, pero si las cargas son iguales éstos se estabilizan por fuerzas repulsivas de Coulomb, la interacción entre cadenas tiende a unirlos mientras que las fuerzas electrostáticas los separan. La entidad que se forma recibe el nombre de bipolarón (Figura II.4). Los bipolarones están doblemente cargados, pero carecen de spines. Por tanto, la disociación de un bipolarón da como resultado dos especies cargadas y aisladas, solitones (Figura II.5).

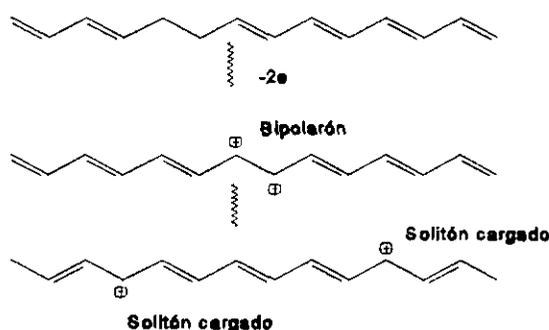


Figura II.5. Representación esquemática de la rotura de los bipolarones en solitones cargados para un sistema degenerado (el trans-poliacetileno)⁸⁵.

Cuando se aplica un campo eléctrico, los bipolarones se desplazan provocando el aumento de la conductividad, así mismo al aumentar el dopado de un polímero se incrementa la concentración de bipolarones y, por ello, fuertemente su interacción.

A pesar de esto, la conductividad de estos materiales no está entendida del todo. En estos últimos años se están desarrollando una gran cantidad de trabajos experimentales y teóricos que tratan de explicar la conductividad de estos materiales a través de la migración de esas especies en los polímeros conjugados dopados^{86,87}.

II.1.4. Técnicas experimentales electroquímicas

Un proceso electródico en general y de síntesis en particular, representa el conjunto de cambios que tienen lugar en la superficie del electrodo durante la aplicación de un valor constante

de uno de los parámetros eléctricos que intervienen en la síntesis. Así, las técnicas electroquímicas de formación de depósitos sobre un electrodo son: galvanostática (intensidad constante), potencioestática (potencial constante) y potenciodinámica (variación de la intensidad y potencial con el tiempo) que se detallarán más adelante en esta Memoria.

La mayor parte de las técnicas que se utilizan en el estudio de las reacciones del electrodo y de la interfase electrodo-disolución pueden ser divididas en tres grupos: medidas del equilibrio, medidas del estado de reposo (ésto indica que la función de medida no cambia con el tiempo, pero que el sistema no está en equilibrio), y medidas transitorias (la función de medida cambia rápidamente con el tiempo). En este grupo se incluyen técnicas como la cronoamperometría, cronovoltametría y voltametría cíclica.

II.1.4.1. *Cronoamperometría*

La cronoamperometría consiste en la aplicación de un impulso de potencial constante al electrodo y registro de la corriente resultante en función del tiempo. Una vez cargada la doble capa electroquímica la densidad de corriente media disminuye, de acuerdo con la variación de concentración de la especie electroactiva junto al electrodo^{88,89}.

Al aplicar un impulso de potencial en $t = 0$ s desde un valor de potencial E_1 , donde no existe reacción electródica, hasta un valor de potencial E_2 , se produce una variación de la corriente en función del tiempo. Esta variación en función del tiempo es debida al proceso de carga de la doble capa, intensidad capacitiva, I_c , y a la reacción de transferencia de carga, intensidad faradéica, I_f . Ambas contribuciones se hallan representadas en la Figura II.6.

El impulso de potencial ocasiona un aumento de la corriente capacitiva, I_c que desciende exponencialmente con el tiempo, tendiendo a cero en menos de 50 μ s, luego puede ser despreciada para tiempos más largos, y viene dada por la ecuación:

$$I_c = \frac{\Delta E}{R} \exp(-t/RC_d) \quad (\text{II.2})$$

donde, R es la resistencia de la disolución, independientemente del área del electrodo, y C_d es la

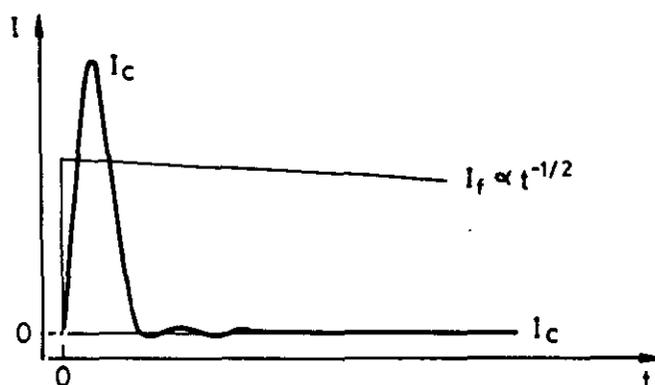


Figura II.6. Variación de la intensidad de corriente con el tiempo al aplicar un salto de potencial a un electrodo, siendo I_f la intensidad de corriente faradámica e I_c la corriente capacitiva⁹⁰.

capacidad de la doble capa que depende directamente del área del electrodo.

Así mismo, al aplicar el salto de potencial interviene otra contribución en la intensidad de corriente, la intensidad faradámica, I_f , que es sólo debida al proceso de transferencia electrónica. La reacción de transferencia electrónica en la superficie del electrodo de trabajo es suficientemente rápida, luego la velocidad de reacción total está determinada por el transporte de productos o reactivos, desde o hacia la superficie del electrodo. Este transporte de masa al electrodo puede ser debido a migración, convección o difusión. De estos fenómenos se puede despreciar la migración si el electrolito es fuerte, y análogamente, la convección si se mantiene la disolución sin agitación a temperatura constante. En este caso el proceso de transferencia electrónica está controlado por el fenómeno de transporte por difusión. Esto es lo que sucede en la síntesis de polímeros conductores. El proceso de difusión está regulado por la segunda ley de Fick, que resuelta con las condiciones iniciales de contorno y para un electrodo plano conduce a la ecuación de Cottrell:

$$I_f = - \frac{nFAD^{1/2} c_{\infty}^{\circ}}{(\pi t)^{1/2}} \quad (\text{II.3})$$

donde c_{Ox}^0 es la concentración en el seno de la disolución de la especie oxidante, Ox , I_f es la corriente (catódica) de difusión de la reducción de la especie Ox , D es el coeficiente de difusión de la especie Ox , y n el número de electrones transferidos. Por tanto, la intensidad faradéica es proporcional a la concentración de la especie que mantiene el proceso electroquímico e inversamente proporcional a $t^{1/2}$ (ver Figura II.6)⁹¹.

Por tanto, en los primeros instantes del transitorio, la intensidad resultante de la aplicación del impulso de potencial es correspondiente a la carga de la doble capa, pero a medida que el tiempo aumenta empieza a tener más importancia la reacción de transferencia de carga, I_p , siendo despreciable I_c , se invierte toda la intensidad en la reacción de transferencia de carga.

II.1.4.2. Voltametría cíclica

La voltametría cíclica es la técnica electroanalítica más versátil para el análisis y la investigación de mecanismos electroquímicos. Básicamente esta técnica consiste en someter a un electrodo, inmerso en una disolución no agitada, a una diferencia de potencial que varía con el tiempo entre el electrodo de trabajo y un electrodo de referencia cuyo potencial es constante por constituir una interfase ideal no polarizable. La corriente resultante se mide y se representa en función del potencial aplicado, las curvas obtenidas reciben el nombre de voltamogramas, barridos de potencial o voltamperogramas.

Por convenio, se denomina barrido anódico (o de intensidades positivas) cuando los potenciales impuestos al electrodo de trabajo, con respecto a uno de referencia aumentan con el tiempo en sentido positivo teniendo lugar el proceso de oxidación, en caso contrario se habla de barrido catódico y tiene lugar el proceso de reducción. Los límites negativos y positivos del barrido de potencial se seleccionan previamente.

La voltametría cíclica es una técnica muy utilizada en el estudio de polímeros conductores, ya que proporciona una información muy valiosa sobre su electroactividad y sobre sus posibles aplicaciones en la acumulación de energía eléctrica.

La intensidad de la corriente en un experimento voltamperométrico es debida a las

componentes ya mencionadas, la intensidad farádica, I_f , debida a la reacción del electrodo, y a la contribución capacitiva, I_c , ya que al variar el potencial con el tiempo la estructura de la doble capa cambia. Ambas contribuciones cambian al aumentar la velocidad de barrido. Por tanto, la intensidad total es:

$$I = I_c + I_f = C_d \frac{dE}{dt} + I_f = vC_d + I_f \quad (\text{II.4})$$

siendo I_c proporcional a la velocidad de barrido, v , e I_f a $v^{1/2}$. Los valores de C_d son generalmente pequeños^{90,91}, siendo I_c en muchos casos despreciable en comparación con I_f , por lo que nos referiremos a I_f . Sin embargo, si la velocidad de barrido es muy alta la intensidad de corriente capacitiva comienza a tener importancia, distorsionando el voltamograma por lo que debe ser sustraída para obtener los valores de las constantes^{90,92}. Si además la concentración de especies adsorbidas varía durante el barrido es necesario incluir la contribución de la intensidad de adsorción I_{ads} en el ecuación anterior.

Por integración gráfica de las áreas comprendidas entre la curva y la línea base ($I = 0$), se calcula la carga eléctrica Q empleada en las distintas etapas del proceso electródico.

La aparición de un pico o máximo de corriente en una curva potenciométrica es reflejo de la velocidad máxima del proceso electródico al potencial correspondiente, y es función de la cinética de dicho proceso. El método es aplicable tanto a las reacciones rápidas (reversibles) como a las irreversibles o lentas⁸⁸⁻⁹⁴.

II.1.5. Teoría de la electrocristalización

Electrocristalización es un término que se utiliza para describir las reacciones electródicas que llevan consigo la formación de una fase sólida metálica, como resultado de una reducción de los iones en la disolución (por ejemplo, la deposición de metales), o por oxidación del electrodo y posterior reacción de los aniones para formar una película sobre él⁹¹. La formación y crecimiento de una fase electrodepositada es un proceso complejo tanto si se forma un depósito metálico sobre un sustrato de igual naturaleza como si tiene lugar sobre un sustrato inerte de naturaleza

diferente.

Las etapas que lleva consigo la electrocristalización son:

- Difusión de los iones de la disolución a la superficie del electrodo.
- Transferencia electrónica
- Pérdida completa o parcial de la esfera de solvatación de los iones sobre la superficie del electrodo, formándose los átomos adsorbidos o ad-átomos.
- Difusión superficial de los ad-átomos a lo largo del plano del electrodo para alcanzar la posición más estable.
- Agrupamiento de los ad-átomos para formar los núcleos críticos o primeros núcleos de crecimiento sobre la superficie perfectamente lisa.
- Incorporación de los ad-átomos a las posiciones o centros de la red.
- Desarrollo de las características cristalográficas y morfológicas del depósito.

Estas etapas están recogidas en la Figura II.7.

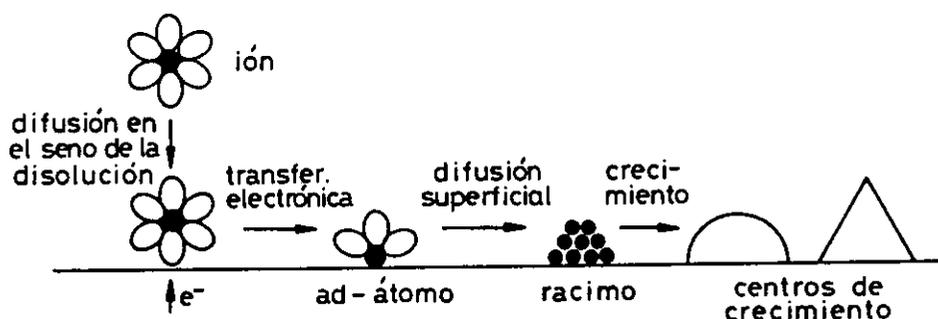


Figura II.7. Etapas de la electrocristalización de un metal sobre la superficie de un material diferente.

Para el estudio de la electrocristalización Thirsk y Harrison⁹⁵ han establecido relaciones intensidad tiempo cuando se aplica al sistema un sobrepotencial constante y tiene lugar la formación de centros discretos, aislados y cuando éstos al crecer interaccionan entre sí, solapándose. Para el primer caso han estudiado los crecimientos uni-dimensionales, de formación de agujas; bi-dimensionales, de formaciones cilíndricas y crecimientos tridimensionales, esféricos o hemiesféricos.

Estas diferentes morfologías pueden tener lugar bajo dos regímenes diferentes. Uno, cuando el proceso está controlado por la velocidad de incorporación del metal en el punto de crecimiento y otro cuando la transferencia de masa, ya sea por difusión o por migración de los iones a depositar en centros de crecimiento, es la que controla el proceso.

El proceso de nucleación, es decir la formación de los primeros núcleos cristalinos sobre la superficie electródica constituye la primera etapa en la producción del electrodepósito. Depende del potencial aplicado y del tiempo de polarización, aunque también influyen otros factores experimentales, tales como la composición de la disolución, la temperatura, la naturaleza del sustrato y del electrolito y el estado superficial del metal electródico.

Experimentalmente, la nucleación sólo se observa cuando la incorporación del nuevo material a los centros de crecimiento es lenta en comparación con la velocidad de otras reacciones parciales, tales como la difusión en la disolución o en la superficie. Además, para que un núcleo de crecimiento se desarrolle como una entidad estable es necesario que su radio exceda un determinado valor denominado radio crítico cuyo valor se deduce al comparar este proceso con el de nucleación homogénea a partir de la fase vapor.

Ante la falta de un modelo teórico que explique la formación por vía electroquímica de un depósito polimérico conductor sobre un electrodo metálico, se utiliza la teoría de la electrocristalización establecida para metales con el fin de esclarecer el crecimiento de los polímeros sobre un electrodo teniendo en cuenta las diferencias estructurales entre ambos tipos de depósito. Esta teoría ha sido utilizada por numerosos autores para explicar el crecimiento electroquímico del polipirrol^{96,97}, polianilina⁹⁸ y politiofeno⁹⁹ entre otros polímeros conductores.

El proceso de crecimiento de la nueva fase, a nivel microscópico, lleva consigo la incorporación de átomos en los centros o posiciones de la red en la superficie del sólido según se ha comentado previamente. La superficie real de un cristal presenta una serie de centros diferenciados en los que un átomo puede ser incorporado, tales como escalones, recodos, huecos en el borde y agujeros, sólo en algunos casos raros, como son algunos monocristales, la superficie es perfectamente uniforme a nivel atómico. Es decir, el crecimiento de un cristal estará influenciado por esos defectos, existen unas posiciones que inicialmente son energéticamente más favorables que otras^{92,100}. En la Figura II.8. se muestran estas posiciones para el caso de una

coordinación cúbica, las más probables son aquellas en las que el átomo está rodeado por el mayor número de átomos vecinos, i.e., el número de coordinación, m , es mayor. Por tanto, el crecimiento electroquímico de una fase sólida lleva consigo estos defectos estructurales que además se trasladan a lo largo de la formación de la misma.

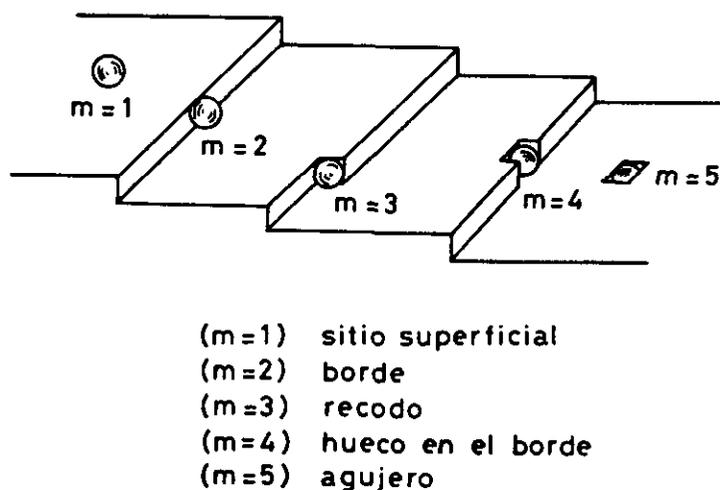


Figura II.8. Coordinación cúbica de centros o posiciones considerando la teoría de Kossel-Stranski. Las posiciones diferentes se distinguen por el número de coordinación, m^{92} .

La cinética de la electrocristalización, como todo proceso que se realiza en etapas, vendrá determinada por la velocidad parcial de cada uno de ellas. Dentro de las distintas etapas, citadas con anterioridad, la más lenta es la nucleación propiamente dicha, es decir, la formación de los núcleos críticos de crecimiento. Las etapas correspondientes a la transferencia electrónica y desprendimiento parcial o total de la esfera de solvatación se consideran rápidas y no determinantes de la velocidad del proceso. Por tanto, como la formación de los núcleos críticos es necesaria para que tenga lugar la fase de crecimiento, la velocidad de electrocristalización se puede determinar por la frecuencia con la que aparecen los nuevos centros de crecimiento^{95,100}.

II.1.5.1. Método potencioestático

Como ya se ha comentado anteriormente, la formación de un depósito electrolítico puede realizarse por aplicación de varias técnicas electroquímicas. Nos ocuparemos únicamente del método potencioestático por ser el que se ha utilizado para la síntesis de las películas de polifurano, que son el objetivo de esta Memoria. Según se ha indicado anteriormente, la etapa determinante de la velocidad de nucleación es la generación de los primeros núcleos críticos o nucleación propiamente dicha. Por tanto, la intensidad de corriente, I (A), dentro del área donde el material se deposita, S , (cm^2) es:

$$I = nFkS \quad (\text{II.5})$$

donde n es el número de electrones transferidos por molécula, F la constante de Faraday, $96487 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ y k es la constante de crecimiento del cristal expresada en $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, que contiene la dependencia existente entre el potencial y la concentración y es independiente del tiempo.

Si las dimensiones del núcleo aumentan un dr , entonces

$$dr = (Mk/\rho) dt \quad (\text{II.6})$$

donde M y ρ son la masa molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) y la densidad ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) del depósito, respectivamente. El radio, r , a un tiempo dado se obtiene integrando la ecuación anterior:

$$r(t) = Mkt/\rho \quad (\text{II.7})$$

La ecuación (II.5) nos proporciona la intensidad para un núcleo que incrementa su tamaño en una dimensión, por ejemplo, una aguja. Para centros de crecimiento en dos dimensiones o en tres (por ejemplo, cilindros o hemisferios) el área de la superficie se puede escribir en términos de la ecuación (II.7) asumiendo la geometría del núcleo. Por tanto,

- para dos dimensiones,

$$S = 2\pi Mkt/\rho \quad (\text{II.8})$$

donde h es la altura de los núcleos (cm). Sustituyendo en (II.5),

$$I = \frac{2\pi nFMhk^2}{\rho} t \quad (\text{II.9})$$

se deduce la corriente asociada al crecimiento de un núcleo con forma de disco aislado y es una función lineal del tiempo.

- para tres dimensiones

$$S = 2\pi M^2 k^2 t^2 / \rho^2 \quad (\text{II.10})$$

$$I = \frac{2\pi nFM^2 k^3}{\rho^2} t^2 \quad (\text{II.11})$$

para tiempos muy cortos.

Si la geometría del núcleo en crecimiento es más complicada que las formas anteriormente mencionadas será necesario introducir nuevas ecuaciones que describan el área. Si la constante k no es independiente del tiempo, el crecimiento de los núcleos no será uniforme y se debe sustituir la ecuación (II.7) por,

$$r = \frac{M}{\rho} \int_u^0 k(t) dt \quad (\text{II.12})$$

donde u es el tiempo que ha transcurrido desde su formación.

II.1.5.2. Cinética de nucleación

El estudio cinético electroquímico de la formación de un depósito se simplifica considerando como etapa determinante de la velocidad del proceso de electrocristalización la etapa en la que se forman los núcleos críticos ya que de las etapas que se han mencionado anteriormente la de transferencia electrónica y los subsiguientes cambios en la solvatación de los iones serán más rápidos.

La formación de núcleos críticos en el estudio de la nucleación homogénea depende de las fluctuaciones térmicas del sistema, la constante de velocidad de nucleación se relaciona con la barrera energética, ΔG_c , necesaria para esta formación:

$$A = F \exp \left(\frac{-\Delta G_c}{k_B T} \right) \quad (\text{II.13})$$

siendo k_B la constante de Boltzman y F un factor preexponencial⁹².

En la nucleación heterogénea, como es la formación de un depósito electrolítico, la velocidad de nucleación, en general, depende de esta barrera energética, de la naturaleza del sustrato y al producirse un proceso de electrocristalización también del potencial aplicado al electrodo.

En los instantes iniciales se puede suponer que los núcleos crecen independientemente en centros preferenciales del electrodo sin que exista solapamiento alguno entre ellos. Si definimos el número de centros activos iniciales como N_0 , la velocidad de aparición de los núcleos de crecimiento estables sigue una cinética de primer orden con respecto al tiempo siendo N el número de centros activos en el tiempo t dado por la expresión:

$$N = N_0 [1 - \exp(-At)] \quad (\text{II.14})$$

donde A es la constante de nucleación (s^{-1}).

Se pueden considerar dos casos:

- Si At es pequeña, la ecuación II.14 se puede reducir a:

$$N = AN_0 t \quad (\text{II.15})$$

teniendo lugar una nucleación progresiva.

- Si At es grande, la nucleación es instantánea, todos los centros activos están convertidos en núcleos de crecimiento y entonces:

$$N = N_0 \quad (\text{II.16})$$

Por tanto, las leyes de crecimiento anteriores (ecuaciones II.5, II.9, II.11) se pueden combinar con la apropiada ley de nucleación, instantánea o progresiva, dentro de un determinado tipo de crecimiento geométrico, así se obtiene que la densidad de corriente, j es:

- Crecimiento unidimensional y nucleación instantánea:

$$j = nFN_0 kS \quad (\text{II.17})$$

- Crecimiento unidimensional y nucleación progresiva:

$$j = nFAN_0 kSt \quad (\text{II.18})$$

- Crecimiento bidimensional (cilíndrico) y nucleación instantánea:

$$j = \frac{2\pi nFMhN_0k^2}{\rho} t \quad (\text{II.19})$$

- Crecimiento bidimensional y nucleación progresiva:

$$j = \frac{2\pi nFMhAN_0k^2}{\rho} t^2 \quad (\text{II.20})$$

- Crecimiento tridimensional (hemiesférico) y nucleación instantánea:

$$j = \frac{2\pi nFM^2N_0k^3}{\rho^2} t^2 \quad (\text{II.21})$$

- Crecimiento tridimensional y nucleación progresiva:

$$j = \frac{2\pi nFM^2AN_0k^3}{3\rho^2} t^3 \quad (\text{II.22})$$

Para confirmar los resultados experimentales obtenidos electroquímicamente y poder establecer la ley de nucleación en cada caso, en algunas ocasiones es muy útil la ayuda de otras técnicas experimentales entre las que se encuentra la microscopía óptica o electrónica.

II.1.5.2.1. Efecto del solapamiento en los núcleos de crecimiento

Hasta ahora, se ha considerado que en las primeras etapas los núcleos de crecimiento estaban aislados. A medida que el tiempo aumenta, la variación de la densidad de corriente en función del tiempo no sigue ninguna de las ecuaciones II.17-II.22 ya que en el caso de una nucleación progresiva, existe un cambio desde la ley inicial lineal (II.15) a una relación de primer orden (II.14), y además los centros no pueden crecer libremente en todas las direcciones debido a que el crecimiento de uno afectará a otro o a la superficie de los cristales de la fase inicial, llegando a producir incluso un efecto de solapamiento. En la formación de nuevas fases sólidas, el

crecimiento se detiene en los puntos de contacto entre dos núcleos, reduciéndose el borde del área disponible para la incorporación del material a la red (ver Figura II.9)^{92,101}

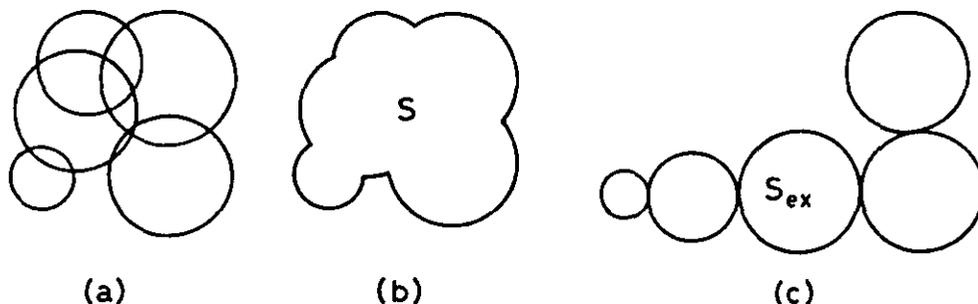


Figura II.9. Solapamiento de núcleos cilíndricos en crecimiento sobre la superficie: (a) muestra el solapamiento de núcleos en crecimiento, (b) el área real y (c) el área extendida⁹².

Para calcular la relación entre la densidad de corriente en función del tiempo en esta región es necesario estimar la extensión del solapamiento según el modelo elegido¹⁰⁰. Los tamaños se determinan por el solapamiento de la base de las áreas de los núcleos, pero pueden ser igualmente volúmenes de los centros o las longitudes de la periferia. Cabe destacar que el problema reside en formular las ecuaciones anteriores en términos de los tamaños "extendidos" de las regiones las cuales tienen más de un centro de solapamiento. Un desarrollo para el cálculo de este solapamiento fue realizado por M. Fleischmann et al.¹⁰⁰.

Sea S el área ocupada normalizada^{92,95} que podemos relacionarla con el área extendida normalizada, S_{ex} , por medio del teorema de Avrami:

$$S = 1 - \exp(-S_{ex}) \quad (\text{II.23})$$

Como S_{ex} puede ser muy grande, S tenderá hacia el valor 1, i.e., la superficie se recubrirá totalmente. La densidad de carga asociada con el área extendida, Q_{ex} ($\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$), vendrá dada por la ecuación:

$$Q_{ex} = \int_0^t j_{ex} dt \quad (\text{II.24})$$

donde j_{ex} se expresa por medio de las ecuaciones II.17-II.22 según el tipo de nucleación de que se trate. Q_{ex} se puede relacionar con la densidad de carga total requerida para formar una monocapa del depósito, Q_{mon} ,

$$Q_{ex} = S_{ex} Q_{mon} \quad (II.25)$$

La densidad de corriente asociada al área extendida viene dada por la ecuación:

$$j_{ex} = Q_{mon} \cdot \frac{dS_{ex}}{dt} \quad (II.26)$$

y también

$$j = Q_{mon} \cdot \frac{dS}{dt} \quad (II.27)$$

Como S y S_{ext} están relacionadas por el teorema de Avrami, se deduce

$$j = j_{ex} \exp(-S_{ex}) \quad (II.28)$$

Veamos a título de ejemplo el caso de una nucleación instantánea en dos dimensiones, Q_{ex} se puede obtener por integración de la ecuación II.26

$$Q_{ex} (instantánea) = \frac{\pi nFMh N_0 k^2 t^2}{\rho} \quad (II.29)$$

y como $Q_{mon} = nh\rho F/M$, el área extendida será en este caso:

$$S_{ex} (instantánea) = \frac{\pi N_0 k^2 M^2 t^2}{\rho^2} \quad (II.30)$$

la densidad de corriente se obtiene sustituyendo las ecuaciones II.26 y II.30 en la II.28:

$$j (instantánea) = \frac{2\pi nFMh N_0 k^2 t}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi N_0 M^2 k^2 t^2}{\rho^2}\right) \quad (II.31)$$

Para una nucleación progresiva en dos dimensiones:

$$j \text{ (progresiva) } = \frac{\pi n F M h N_0 A k^2 t^2}{\rho} \exp \left(- \frac{\pi N_0 M^2 A k^2 t^3}{3 \rho^2} \right) \quad (\text{II.32})$$

Para el caso de una nucleación en una o en tres dimensiones ya sea instantánea o progresiva el procedimiento es el mismo, tan sólo varía el área considerada.

El término exponencial introducido por el teorema de Avrami implica un máximo en el cronoamperograma, ya que para valores altos de tiempo la corriente se aproxima a cero.

Ambas ecuaciones se pueden reducir a una forma más conveniente utilizando las coordenadas respecto del máximo (t_m, j_m) para obtener expresiones en términos de variables reducidas. En el caso de nucleación instantánea:

$$\frac{j}{j_m} = \frac{t}{t_m} \exp \left[- \frac{(t^2 - t_m^2)}{2 t_m^2} \right] \quad (\text{II.33})$$

en el caso de nucleación progresiva:

$$\frac{j}{j_m} = \frac{t^2}{t_m^2} \exp \left[- \frac{2(t^3 - t_m^3)}{3 t_m^3} \right] \quad (\text{II.34})$$

Estas dos ecuaciones adimensionales representativas del crecimiento de una monocapa de depósito por ambos mecanismos de nucleación están representadas en la Figura II.10.

Los valores teóricos de la relación $j_m t_m / Q_m$ son independientes del sobrepotencial e indicativos para determinar el tipo de nucleación con que se ha desarrollado el depósito, siendo sus valores 1,0 ó 0,6 según la nucleación sea progresiva o instantánea, respectivamente.

Los modelos anteriormente expuestos varían si se consideran otras geometrías como puede ser el caso de centros hemisféricos, etc.^{92,95}, aunque siempre va a existir una relación $j \propto t^n$ para tiempos cortos, dependiendo el valor de n del tipo de nucleación, de la geometría de los núcleos críticos, del tipo y de las condiciones del crecimiento.

En toda el desarrollo anterior se ha supuesto que la etapa más lenta del crecimiento del

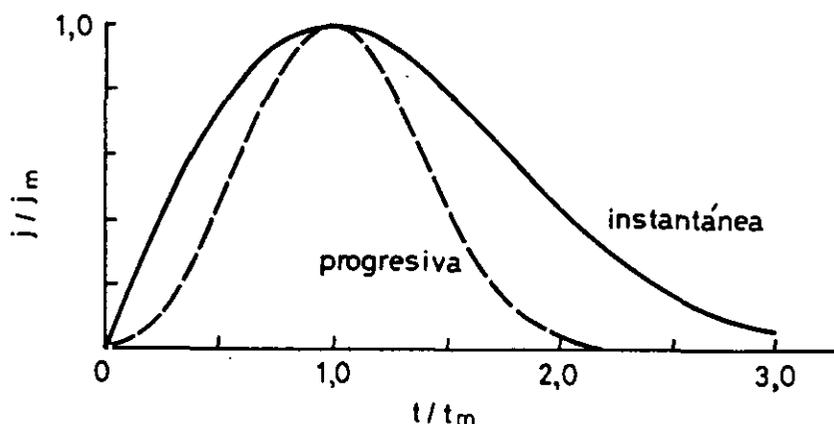


Figura II.10. Representación de las ecuaciones II.33 y II.34 para el crecimiento de una monocapa de depósito.

depósito es la que lleva consigo la incorporación del material a la red. A continuación vamos a estudiar el caso en el que la difusión controla el crecimiento, de los centros tridimensionales, considerando que los centros generados son hemisféricos¹⁰²

II.1.5.3. Control por difusión

El modelo que contempla la generación de centros hemisféricos implica una isotropía total en el modelo de crecimiento, sin considerar la formación según una dirección de crecimiento preferente. Partiendo de los mismos supuestos que en el planteamiento anterior y suponiendo que la materia se transporta hacia la superficie del electrodo por difusión plana, la intensidad viene dada por la ecuación:

$$I = 2\pi nFrDc^{\circ} \quad (\text{II.35})$$

siendo D , el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) y c° , la concentración del electrolito en el seno de la disolución ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)¹⁰². Esta intensidad es igual a la intensidad necesaria para el crecimiento

de una hemiesfera:

$$I = \left(\frac{nF\rho}{M} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right) \quad (\text{II.36})$$

siendo V el volúmen de una hemiesfera (cm³). De ambas ecuaciones se deduce el radio de la hemiesfera:

$$r^2 = \frac{2MDc^{\circ}t}{\rho} \quad (\text{II.37})$$

Por tanto, teniendo en cuenta las ecuaciones II.35 y II.37 y combinándolas con las leyes de nucleación adecuadas (ecuaciones II.15 y II.17) se puede deducir las expresiones para la intensidad en el caso de un crecimiento tridimensional hemiesférico de núcleos aislados, controlado por difusión, para una nucleación instantánea:

$$I(t) = \frac{\pi nFN_0(2Dc^{\circ})^{3/2}M^{1/2}}{\rho^{1/2}} t^{1/2} \quad (\text{II.38})$$

y para una nucleación progresiva

$$I(t) = \frac{4\pi nFAN_0(Dc^{\circ})^{3/2}M^{1/2}}{3\rho^{1/2}} t^{3/2} \quad (\text{II.39})$$

A medida que el tiempo aumenta, el número de centros que se forman sobre el sustrato se incrementa, empezando a solaparse. Luego, a tiempos mayores es necesario introducir el efecto del solapamiento en las ecuaciones II.38 y II.39, para poder explicar el crecimiento así como el cronoamperograma obtenido¹⁰³. Por medio de un tratamiento análogo al realizado en el apartado II.1.5.2 se obtiene para la nucleación instantánea:

$$J(t) = \frac{nFD^{1/2}c^{\circ}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp(-N_0\pi kDt) \right] \quad (\text{II.40})$$

siendo $k = (8\pi c^{\circ}M/\rho)^{1/2}$, y para la nucleación progresiva:

$$j(t) = \frac{nFD^{1/2}c^{\circ}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp \left(- \frac{AN_{\circ} \pi k' D t^2}{2} \right) \right] \quad (\text{II.41})$$

donde $k' = 4/3 (8\pi c^{\circ}M/\rho)^{1/2}$

La representación de las ecuaciones II.40 y II.41 presenta un máximo, cuyo tiempo e intensidad (t_m, j_m) vienen dados por las ecuaciones:

$$t_m = 1,26 / N \pi k D \quad (\text{instantánea}) \quad (\text{II.42})$$

$$j_m = 0,638 nFDc^{\circ} k^{1/2} N_{\circ}^{1/2} \quad (\text{instantánea}) \quad (\text{II.43})$$

y

$$t_m = (4,67 / AN_{\circ} \pi k D)^{1/2} \quad (\text{progresiva}) \quad (\text{II.44})$$

$$j_m = 0,462 nFD^{3/4} c^{\circ} k^{1/4} (AN_{\circ})^{1/4} \quad (\text{progresiva}) \quad (\text{II.45})$$

Las ecuaciones II.40 y II.41 son difíciles de manejar, por ello se utilizan las siguientes ecuaciones en términos de magnitudes adimensionales, utilizando las coordenadas del máximo (t_m, j_m):

$$\frac{j^2}{j_m^2} = \frac{1,9542}{t/t_m} \left[1 - \exp \left[-1,2564 \left(\frac{t}{t_m} \right) \right] \right]^2 \quad (\text{II.46})$$

para la nucleación instantánea, y

$$\frac{j^2}{j_m^2} = \frac{1,2254}{t/t_m} \left[1 - \exp \left[-2,23367 \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right]^2 \quad (\text{II.47})$$

para la nucleación progresiva.

En la Figura II.11 se han representado estas últimas ecuaciones para el crecimiento de una monocapa.

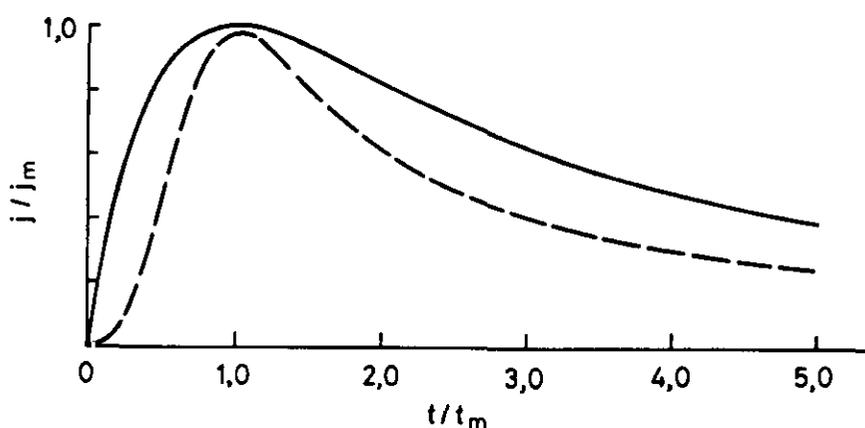


Figura II.11. Representación de las ecuaciones II.46 y II.47 para el crecimiento de un depósito de núcleos hemiesféricos con control difusional.

Resumiendo los tratamientos anteriores, siempre va existir una relación de proporcionalidad entre j y t^n para tiempos cortos y el valor del exponente n dependerá del tipo de nucleación, de la geometría de los núcleos críticos y del tipo y condiciones del crecimiento, como se ha dicho anteriormente. Ambas magnitudes, j y t se evalúan a partir de los cronoamperogramas obtenidos en la síntesis ya sea de un depósito metálico o de uno polimérico, se estudia igualmente la forma del transitorio $j-t$ y se completa el tratamiento con el estudio morfológico del depósito, sea cual sea su naturaleza, en función del tiempo de formación.

II.1.6. Medidas eléctricas en materiales conductores

Para caracterizar las propiedades de transporte de un material conductor iónico existen dos métodos, realizar medidas en corriente continua o en alterna. Las medidas en corriente alterna, son más completas pues proporcionan información tanto de la migración a largo alcance como de los fenómenos de polarización que ocurren dentro de la célula de medida. Así mismo, permiten determinar propiedades de volumen del material¹⁰⁴. Sin embargo, estas técnicas requieren tanto

equipos como teorías para interpretar las medidas más complejas.

II.1.6.1. Medidas en corriente alterna

Un experimento en corriente alterna, c.a., consiste en aplicar un voltaje sinusoidal, V , a una célula, y determinar la intensidad de corriente, I , también sinusoidal, que pasa a través de ella (ver Figura II.12). Ambas magnitudes están relacionados a través de dos parámetros: la oposición al flujo de carga, $V_{\text{máx}}/I_{\text{máx}}$ (similar a la resistencia en las medidas en corriente continua) y la diferencia de fase entre el voltaje y la intensidad, θ . La combinación de ambos parámetros se denomina impedancia del sistema y en consecuencia depende de ellos.

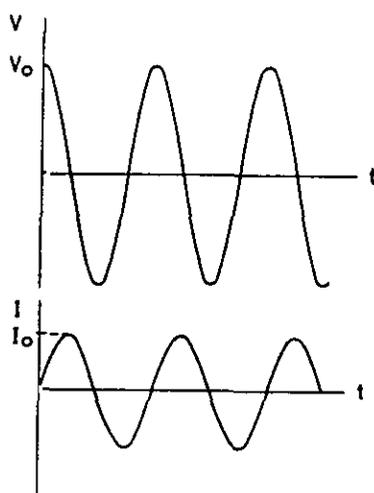


Figura II.12. Representación del voltaje, V , e intensidad, I , de corriente a una frecuencia dada.

La impedancia del material puede ser considerada como una magnitud vectorial y representada en un diagrama vector o Diagrama de Argand por medio de un punto, según se muestra en la Figura II.13. La magnitud y la dirección de un vector se puede escribir como un número complejo: $Z^* = Z' - jZ''$, siendo Z' y Z'' la componente real ($Z' = |Z| \cos \theta$) e imaginaria ($Z'' = |Z| \sin \theta$), respectivamente, y $j = \sqrt{-1}$.

La magnitud de la impedancia $|Z| = V_{\text{máx}}/I_{\text{máx}}$ y θ son función de la frecuencia aplicada, y la impedancia para cada frecuencia medida se representa por un punto en un diagrama vector. La

distancia desde el origen al punto corresponde a la magnitud de impedancia y el ángulo formado con el eje x corresponde a la diferencia de fase entre el voltaje y la corriente.

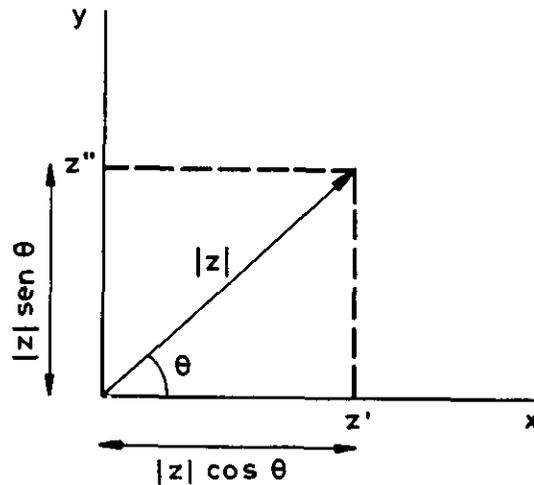


Figura II.13 Representación de la impedancia en un diagrama vector o Diagrama de Argand

La impedancia es, por tanto, una magnitud compleja y que solamente se hace real cuando $\theta = 0$, entonces $Z(\omega) = Z'(\omega) = 1/R$, teniendo un comportamiento puramente resistivo.

Un experimento en corriente alterna suele consistir en la determinación de la impedancia compleja en función de la frecuencia, sin embargo también es frecuente representar funciones relacionadas con la impedancia, denominadas inmitancias tales como: admitancia Y , permitividad, ϵ y módulo eléctrico, M^{104} .

Para la interpretación de los diagramas de impedancia o de cualquiera de las inmitancias complejas en términos de procesos eléctricos que ocurren en la célula se construyen modelos de circuitos equivalentes que nos proporcionen una representación realista de las propiedades eléctricas (físicas) de la célula en estudio. Estos circuitos equivalentes están constituidos principalmente por resistencias y condensadores, los cuales representan la migración de carga y polarización que ocurren dentro de la célula. Estos componentes son conectados en serie o en paralelo, es decir, tal y como ocurren los procesos físicos¹⁰⁴.

II.2. EXPERIMENTAL

En este Capítulo se describe la síntesis y caracterización electroquímica de las películas de polifurano dopadas con perclorato sódico, PFu/ClO₄, cuya estructura y morfología se estudiarán que posteriormente en esta Memoria. Se ha analizado la influencia que ciertos parámetros como las concentraciones de monómero y electrolito, sobrepotencial de electropolimerización y tiempo de electropolimerización tienen sobre la síntesis de las mismas y sobre el mecanismo de nucleación. Posteriormente, se ha procedido a la caracterización electroquímica por voltametría cíclica de las películas de PFu/ClO₄, analizando no sólo el voltamograma de caracterización inicial, sino también la influencia de la variación de uno de los límites de sobrepotencial manteniendo el otro y la velocidad de barrido de potenciales constante, la influencia de la velocidad de barrido y el efecto del ciclado continuado. Por último, se ha abordado mediante la técnica de espectroscopía de admitancia compleja el estudio del comportamiento eléctrico que presentan estos materiales.

II.2.1. Materiales

En la síntesis de las películas dopadas de polifurano se ha utilizado como monómero, furano (Fu, Aldrich Chemie, 99 %) destilado a vacío inmediatamente antes de su uso. Como disolvente se ha empleado acetonitrilo (MeCN, Carlo Erba, calidad HPLC) secado sobre tamices moleculares Merck de 3Å y como electrolito perclorato sódico (NaClO₄, Aldrich Chemie, 99%). Se ha elegido un agente dopante de tamaño relativamente pequeño para conseguir una difusión más fácil del mismo a través de las películas poliméricas. La selección de un disolvente orgánico aprótico ha tenido como finalidad evitar la presencia de protones, que provocarían la protonación del substrato antes de la transferencia de carga. Además, si se utilizara un disolvente prótico la oxidación del monómero tendría lugar a potenciales más positivos, disminuyendo la tendencia del monómero a formar cationes radicales. Dado que el acetonitrilo es un disolvente polar ($\epsilon = 35$) con un grupo electrófilo permite utilizar un intervalo amplio de potenciales de oxidación en reacciones anódicas, aunque dicho intervalo de potencial también dependerá del electrodo, electrolito y de la temperatura.

Como electrodos de trabajo se han utilizado láminas rectangulares de platino de 2,4 cm² de superficie total. Debido a la influencia que el estado superficial del electrodo tiene en la síntesis, para evitar la presencia de impurezas que puedan afectar al crecimiento de los depósitos poliméricos y tener una superficie lisa sin orientaciones preferentes, antes de su utilización fueron pulidos con alúmina (Buehler Micropolish) de 0.3 μm de diámetro, y con pasta de diamante (Struers) de 1 μm de diámetro. Posteriormente, se limpiaron con acetona en un baño de ultrasonido, lavándolos seguidamente con agua destilada y ácido sulfúrico concentrado caliente y, a continuación, con abundante agua ultrapura Milli-Q, secándoles antes de ser pesados.

Para el estudio de la conductividad, de todas las películas de PFu/ClO₄ se han seleccionado las sintetizadas a [Fu] = [NaClO₄] = 0,1 M a un sobrepotencial de electropolimerización, $\eta_p = 2,8$ V (ECS) y con un tiempo de electropolimerización, $t_p = 300$ s.

II.2.2. Equipos de medida

Se han utilizado dos equipos electroquímicos de medida. El primero estaba constituido por un potencióstato Wenking modelo 68FR 0.5 conectado a un generador de barrido Wenking VS G72 y a un registro gráfico X-Y Sefram tipo Yt-25. Tanto en la generación de películas como en la caracterización de las mismas se han utilizado células electrolíticas convencionales de vidrio, de un sólo compartimento y tres electrodos. Con el fin de evitar posibles contaminaciones en el seno de la disolución electrolítica, el electrodo de referencia, de calomelanos saturado (ECS), se mantuvo fuera de la misma, conectado a través de un puente salino mediante un capilar Luggin. Este equipo permite determinar el potencial y la densidad de corriente con un error del % y %, respectivamente.

El segundo equipo de medida estaba compuesto por un potencióstato-galvanostato Princeton Applied Research, PAR, modelo 273A conectado a un electrómetro diferencial, de la misma casa, que actuaba como interfase entre el potencióstato y el electrodo de referencia (en este caso de Ag/Ag⁺). Las células de medida utilizadas en este caso han sido células comerciales de vidrio, de un sólo compartimento y tres electrodos de la casa Methrom. El control del equipo se ha realizado por medio del programa de electroquímica PAR 270/250 versión 4.0. Este potencióstato-

galvanostato permite establecer valores de potencial en el intervalo ± 8 V con una precisión de 0,1 mV y de intensidad de corriente continua de 1 A a 100 nA, siendo la precisión del 0.2 % en el intervalo utilizado (10 μ A a 1 A). Este equipo se ha utilizado en el estudio de la influencia del tiempo de electropolimerización sobre la generación de películas de PFu/ ClO_4 por lograrse con él una mayor precisión a tiempos de depósito muy pequeños.

Como electrodo auxiliar o contraelectrodo se ha utilizado, para las síntesis una lámina de platino de 8 cm^2 de superficie y una malla de platino de gran superficie en la caracterización de las películas de PFu/ ClO_4 . En ambos casos, la superficie del contraelectrodo ha sido mayor que la del electrodo de trabajo para disminuir la polarización del mismo. La limpieza de estos electrodos se ha llevado a cabo de forma idéntica a la de los electrodos de trabajo.

Las medidas de conductividad mediante la técnica de espectroscopía de admitancia compleja se han realizado de forma automática utilizando un analizador de impedancia 4284-A Hewlett Packard, controlado por un ordenador compatible que está conectado al analizador a través de una interfase, IEEE. Este equipo permite medir en un intervalo de frecuencias comprendido entre 20 Hz y 1 MHz.

II.2.3. Método operativo

Antes de proceder a la síntesis de las películas se obtuvieron los voltamogramas de caracterización de los electrodos de trabajo en los correspondientes electrolitos de fondo. Es necesario mencionar que el acetonitrilo es estable en el intervalo de potenciales $-1.6 \leq E$ (ECS) ≤ 2.6 V, cuando se utiliza como electrolito NaClO_4 y platino como electrodo de trabajo y contraelectrodo^{77,105}.

Para proceder a la síntesis de las distintas películas de PFu/ ClO_4 se introdujo en la célula electrolítica 75 cm^3 de la disolución de $\text{NaClO}_4/\text{MeCN}$ de la concentración seleccionada, burbujeándose N_2 a través y por encima de ella durante 5 minutos aproximadamente. Seguidamente, se adicionó la cantidad necesaria de monómero según la concentración en estudio, y se burbujeó N_2 a través de la disolución con el fin de completar su desaireación. A continuación, se procedió a la electrogeneración potenciostática de la película registrando el cronoamperograma

de formación de la misma. Durante todo el proceso se mantuvo la circulación de nitrógeno por encima de la disolución. La síntesis de las películas de PFu/ ClO_4 se prolongó durante un tiempo de depósito, t_p , comprendido en el intervalo $1 \leq t_p \leq 6000$ s.

Una vez obtenidas las películas se lavaron, en primer lugar, con una disolución de $\text{NaClO}_4/\text{MeCN}$ de igual concentración que la empleada en la síntesis, con el fin de eliminar cualquier resto de Fu y, a continuación, con MeCN para eliminar los restos de NaClO_4 que pudieran quedar en las mismas. Finalmente, tras permanecer un cierto tiempo en un desecador con gel de sílice se pesaron, no siendo posible secarlas a vacío ya que se agrietaban, por ello, sus masas no se pudieron determinar con total exactitud (incertidumbre < 20 %).

La caracterización electroquímica por voltametría cíclica de las películas de PFu/ ClO_4 sobre los electrodos en los que fueron sintetizadas se realizó en una disolución de $\text{NaClO}_4/\text{MeCN}$ de la misma concentración que la empleada en la síntesis. El paso de nitrógeno por encima de la disolución se mantuvo durante toda la caracterización electroquímica y previamente a través del medio de trabajo durante un periodo de quince minutos para desoxigenar la disolución.

Los estudios electroquímicos por voltametría cíclica a los que se han sometido las películas de PFu/ ClO_4 han sido los siguientes: a) obtención de voltamogramas de caracterización manteniendo los límites del ciclo, b) estudio de la influencia de la variación de uno de los límites de potencial manteniendo el otro y la velocidad de barrido de potenciales constante, c) análisis de la influencia de la velocidad de barrido y d) efecto del ciclado continuado. Todos los estudios realizados fueron hechos a temperatura ambiente.

Las medidas de conductividad se han realizado sobre las películas de PFu/ ClO_4 sin despegarlas de los electrodos de platino utilizando éste como electrodo de medida para evitar problemas de malos contactos provocados por la rugosidad del material. Es interesante resaltar que medidas realizadas sobre películas despegadas ofrecían resultados no coherentes, es decir, las medidas estaban afectadas por un efecto de bloqueo debido al mal contacto del electrodo. Todas las medidas se han realizado utilizando dos electrodos. El segundo electrodo se ha situado sobre la película de PFu/ ClO_4 previo depósito sobre la misma de una gota de tintura de plata para favorecer el contacto eléctrico entre ambos. A continuación, el sistema completo se ha introducido en un dispositivo, cerrado herméticamente, a través del cual se hizo circular un flujo

continuo de nitrógeno. Las películas han sido medidas sin someterlas a ningún tratamiento previo.

La tensión de polarización se ha modificado desde -2 a 2 V para comprobar si los resultados dependían de la polarización, es decir, si existía algún efecto no lineal. Se observó un comportamiento lineal, por lo que todos los experimentos se han realizado sin polarización. Así mismo, se ha seleccionado la tensión de la señal de alterna de 100 mV con el fin de tener suficiente señal y disminuir el ruido hasta un nivel satisfactorio.

Para analizar la conductividad de estos materiales poliméricos se han realizado medidas de la variación de la conductividad en función de la temperatura en flujo de nitrógeno. El intervalo de temperaturas ha sido -57 - 149 °C. Con el fin de analizar su conductividad en función de la humedad se han realizado medidas también al aire y después de someter a la película a un flujo de nitrógeno durante a distintos intervalos de tiempo.

II.3. RESULTADOS Y DISCUSION

II.3.1. Síntesis de las películas de PFu/CIO₄

La polimerización electroquímica a sobrepotencial constante del furano está dificultada por la necesidad de utilizar un alto valor del potencial de oxidación^{29,33}. Según los datos obtenidos de la bibliografía¹⁵, el potencial de oxidación del furano es 1,85 V (ECS), mayor que el de otros monómeros heterocíclicos como el del pirrol cuyo valor es 0,8 V, ya que el potencial de oxidación aumenta con la electronegatividad del heteroátomo. Los sobrepotenciales de oxidación utilizados en las síntesis de las películas de polifurano en esta Memoria han sido $\eta_p = 1,7, 1,9, 2,1$ y $2,3$ V (ECS), para cada uno de estos valores se ha realizado un estudio en función de las concentraciones de perclorato sódico y de monómero. Se ha establecido que la relación entre ambas concentraciones fuera igual a la unidad, $[\text{monómero}]/[\text{electrolito}] = 1$, el doble $[\text{monómero}]/[\text{electrolito}] = 2$, o la mitad $[\text{monómero}]/[\text{electrolito}] = 0,5$. Además se han obtenido películas de PFu/CIO₄ a $\eta_p = 2,8$ (ECS) y distintos t_p con el fin de analizar la influencia de este parámetro en la electrogeneración de las películas.

En la Tabla II.1 se recopilan los parámetros electroquímicos de síntesis (sobrepotencial y tiempo de electropolimerización, η_p y t_p , respectivamente) que han sido utilizados para la obtención potencioestática de las diferentes películas de polifurano dopadas con perclorato de sodio (PFu/CIO₄) según la concentración del electrolito, [NaClO₄], y del monómero, [Fu]. La descripción del color de estas películas y la simbología con la que en esta Memoria las denominaremos viene indicado también en dicha tabla, en donde el subíndice representa el sobrepotencial de síntesis.

Con respecto al tiempo de polimerización, t_p , por razones inherentes a la dificultad de la síntesis, que se detallarán más adelante, no ha sido posible mantener un tiempo constante de depósito, pues una vez recubierto totalmente el electrodo en algunos casos comenzaba a desprenderse algún trozo de película. Por ello, como criterio para finalizar la síntesis se ha elegido que el electrodo estuviera totalmente recubierto, lo que implica que el tiempo de depósito varía de una películas a otras (ver Tabla II.1).

La electrodeposición de las películas de PFu/CIO₄ comienza en todos los casos estudiados

Tabla II.1. Parámetros de síntesis (sobrepotencial, η_p , y tiempo, t_p , de electropolimerización), color y simbología de las películas de PFu/ ClO_4 sintetizadas a diferentes concentraciones de Fu y NaClO_4 .

PELICULA	η_p (V)	t_p (s)	COLOR
[Fu] = [NaClO₄] = 0,1 M			
A _{1,7}	1,7	178	Amarillo
A _{1,9}	1,9	339	Amarillo
A _{2,1}	2,1	397	Negro
A _{2,3}	2,3	325	Negro
[Fu] = [NaClO₄] = 0.2 M			
B _{1,7}	1,7	319	Amarillo-pardo
B _{1,9}	1,9	353	Amarillo-pardo
B _{2,1}	2,1	266	Negro
B _{2,3}	2,3	348	Negro
[Fu] = 2[NaClO₄] = 0.1 M			
C _{1,9}	1,9	210	Marrón
C _{2,1}	2,1	150	Negro
C _{2,3}	2,3	204	Negro
[Fu] = 2[NaClO₄] = 0.2 M			
D _{1,7}	1,7	319	Marrón
D _{1,9}	1,9	304	Marrón
D _{2,1}	2,1	199	Negro
D _{2,3}	2,3	206	Negro
[NaClO₄] = 2[Fu] = 0.1 M			
E _{1,9}	1,9	314	Amarillo-pardo
E _{2,1}	2,1	130	Marrón-verdoso
[NaClO₄] = 2[Fu] = 0.2 M			
F _{2,3}	2,3	196	Pardo-verdoso
[NaClO₄] = 2[Fu] = 0.05 M			
G _{1,9}	1,9	213	Pardo-verdoso

por el borde de los electrodos y se extiende hacia el centro de los mismos con un crecimiento irregular como veremos más adelante. Se observa un crecimiento más rápido a medida que la concentración de furano la célula electrolítica aumenta. Un ejemplo de este tipo de recubrimiento del electrodo se presenta en la micrografía de la Figura II.14.



Figura II.14. Micrografía electrónica de barrido de un depósito de PFu/ClO₄ obtenido en los instantes iniciales sobre un electrodo de platino. [Fu] = [NaClO₄] = 0,1 M, $\eta_p = 2,8$ V (ECS), $t_p = 1$ s.

Durante la síntesis de las películas de polifurano el burbujeo de nitrógeno se mantuvo muy suave por encima de la disolución electrolítica con el fin de obtener una atmósfera inerte y poder trabajar en ausencia de oxígeno. Así mismo, no se agitó la disolución para evitar problemas convectivos y el alejamiento de la superficie electródica de las especies oligoméricas intermedias necesarias para que se inicie la nucleación y el crecimiento^{106, 107}.

Únicamente, en el caso de la formación de películas de PFu/ClO₄, negras o marrones se observa un proceso de desprendimiento de oligómeros de color marrón-negro que caen como hilos desde el electrodo y colorean la disolución, dando a ésta una tonalidad amarilla-marrón. Este

proceso, que ha sido descrito en la formación electroquímica de otros polímeros conductores^{96,97,107-109}, tiene lugar al mismo tiempo que se produce la nucleación y crecimiento de las películas de PFu/CIO₄ sobre el electrodo de trabajo. Por este motivo, para mantener la uniformidad en el método operativo y poder reproducir las síntesis, cada experimento potencioestático se llevó a cabo con una disolución nueva con furano recién destilado. Este procedimiento sistemático nos ha permitido reproducir los resultados.

Cabe destacar que los oligómeros desprendidos son solubles en este medio (MeCN + NaClO₄ + Fu), no así el polímero, ya que cuando se sacan las películas de PFu/CIO₄ del medio de síntesis, se lavan y se introducen en la disolución correspondiente de NaClO₄ en MeCN para su caracterización electroquímica, no se observa solubilización. La disolución permanece incolora incluso en el caso del estudio del ciclado continuado en el que se somete la película a ciclos sucesivos durante varias horas.

Durante la síntesis de las películas se observó un desprendimiento gaseoso claro y abundante en el contraelectrodo cuando el sobrepotencial aplicado era 2,1 ó 2,3 V, sin embargo a η_p menores el desprendimiento es más leve.

Los cronoamperogramas que generalmente se obtienen, Figura II.15, en la síntesis de las películas de PFu/CIO₄ sobre un electrodo limpio de platino muestran a tiempos próximos a cero un máximo de densidad de corriente, que denominaremos **I**, como consecuencia del salto de potencial aplicado entre el de reposo del electrodo y el establecido para la síntesis. Las causas que provocan este aumento de densidad de corriente son la carga de la doble capa, la posible oxidación del metal electródico producida por la existencia de moléculas de agua, que en nuestro caso serían impurezas, y la oxidación del monómero¹¹⁰. A continuación, en la mayoría de los casos, existe un descenso brusco de la densidad de corriente que da lugar al mínimo **II**, atribuido al comienzo de la nucleación del polímero sobre el electrodo cuyas coordenadas son t_0 y j_0 ^{99,100,103,}

110-112

La nucleación y el crecimiento continúan a medida que la densidad de corriente va aumentando hasta alcanzar el máximo de corriente **V** a tiempos mayores, de coordenadas, t_m y j_m . La presencia de ambos máximos indica las diferentes etapas en la formación del polímero. Este máximo según diversos autores^{79,98,110} representa, bien el proceso de difusión del monómero hacia

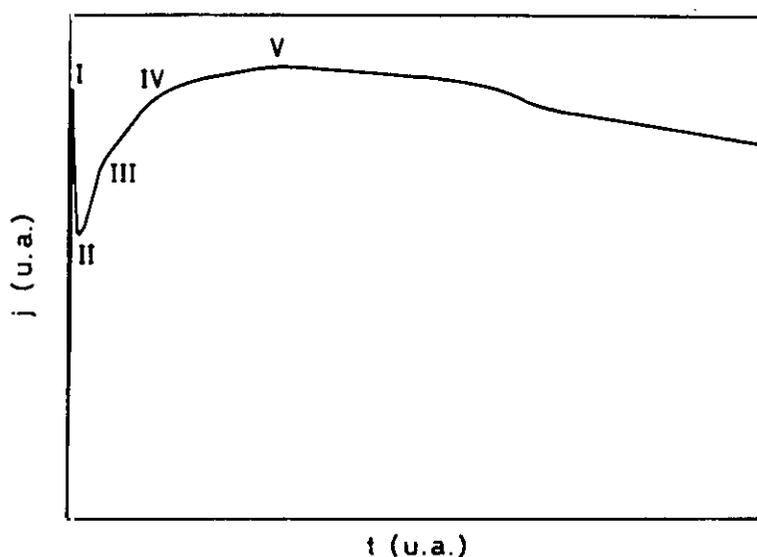


Figura II.15. Cronoamperograma tipo en la obtención de películas de PFu/ClO₃.

el electrodo o bien reacciones paralelas a la oxidación del monómero o ambos procesos a la vez. Todos estos procesos solapan entre sí dando un hombro amplio ligado a una relación exponencial entre la densidad de corriente y el tiempo, como se ha explicado en el fundamento teórico (apartado II.1.2) de esta Memoria. En estos casos, por norma, para separar la contribución de las diferentes etapas se sustrae la densidad de corriente correspondiente a las etapas iniciales, anteriores a t_0 . En el tramo II-V existen dos puntos de inflexión, que vamos a denominar puntos III y IV. Estos cambios de pendiente son atribuidos^{99,100} a una modificación en el mecanismo de la nucleación y al comienzo del solapamiento de los núcleos, considerados como independientes hasta ese momento, lo que supone una disminución de la superficie reactiva de las capas de polímero formadas. A tiempos mayores, la densidad de corriente va decayendo lentamente provocando un aumento igualmente lento de la masa del polímero^{43,79,110}. A tiempos largos el comportamiento de los sistemas que desarrollan una nucleación progresiva se aproxima al de los que tienen una nucleación instantánea. Esto se comprende si se considera que a medida que las zonas de difusión de los núcleos crecen, la fracción de área del electrodo sin cubrir va siendo cada vez menor y por tanto, la generación de un núcleo dentro del perímetro de una zona de difusión no participa en la corriente registrada y el transitorio densidad de corriente-tiempo inevitablemente se aproxima al correspondiente a una nucleación instantánea¹⁰³. No obstante,

también se han obtenido cronoamperogramas en los que las etapas 0-I y I-II-III no existen, como los que se mostrarán más adelante en la Figura II.17.b, que son muy semejantes a los que se obtienen en la nucleación de metales, como es el caso del níquel en un crecimiento tridimensional¹¹³.

Para la síntesis electroquímica de las películas de PFu/ClO₄ se han modificado las tres variables que hemos mencionado: el sobrepotencial, η_p , las concentraciones de monómero (Fu) y de electrolito (NaClO₄) y el tiempo de electropolimerización, t_p . A continuación se va a estudiar el efecto de la variación de cada una de ellas manteniendo las otras dos constantes.

II.3.1.1 *Efecto del sobrepotencial de electropolimerización a t_p y relación de concentraciones constantes*

Como se ha indicado los sobrepotenciales constantes con los que se han realizado las síntesis de las películas de PFu/ClO₄ han sido $\eta_p = 1,7, 1,9, 2,1$ y $2,3$ V (ECS). En este apartado se analiza el efecto que tiene el sobrepotencial cuando la polimerización se realiza en unas condiciones de concentraciones de monómero y electrolito constantes. Se ha fijado el valor del tiempo de polimerización a 20 s para hacer el análisis comparativo de la evolución de los valores de la densidad de carga de polimerización, Q_p , en todos los casos (ver Figuras II.16 y II.17). En las Figuras II.16.a y II.16.b se muestran los cronoamperogramas de obtención de las películas A y B, respectivamente, al aplicar los valores de sobrepotencial indicados anteriormente, y en la Figura II.17.a y II.17.b para las películas C y D.

En la Tabla II.2. se recogen las coordenadas de cada uno de los puntos finales de los respectivos tramos en los que el cronoamperograma tipo se ha dividido, correspondientes a las Figuras II.16 y II.17, para el punto II (t_o, j_o), para el final del tramo II-III (t^{III}, j^{III}), para el final del tramo III-IV (t^{IV}, j^{IV}), y para el máximo V (t_m, j_m). También se encuentra incluida una columna que corresponde al tiempo del mínimo II calculado teóricamente y que se comentará más adelante.

La ausencia de algunos datos en la Tabla II.2 relativos a los transitorios de las películas A_{1,7}, A_{1,9}, B_{1,7} y B_{1,9} se debe a que en las curvas no están presentes los tramos II al V, como se

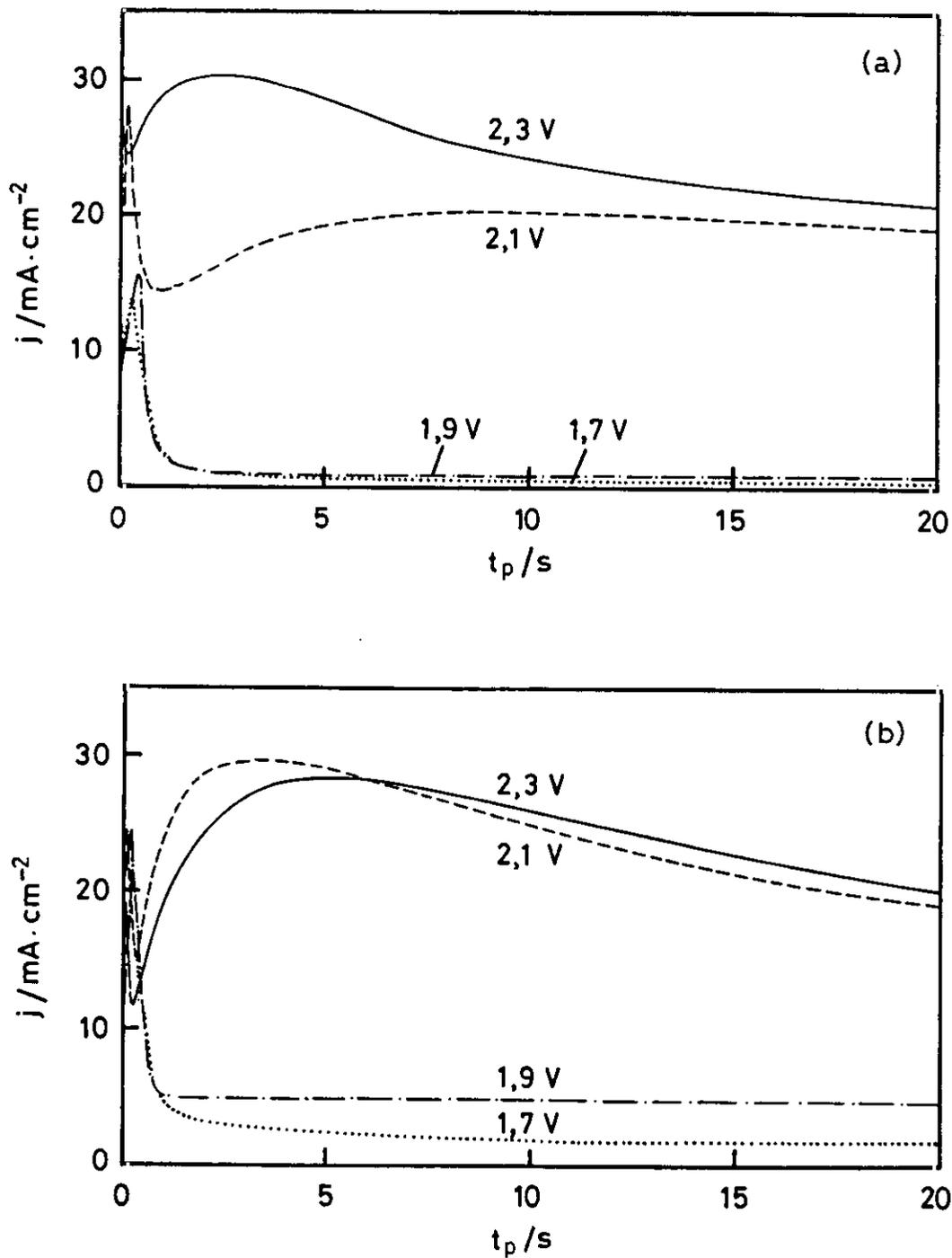


Figura II.16. Cronoamperogramas de síntesis de las películas de Pfu/ClO₄ a distintos sobrepotenciales de polimerización: (a) $[\text{Fu}] = [\text{NaClO}_4] = 0,1 \text{ M}$ (películas A); (b) $[\text{Fu}] = [\text{NaClO}_4] = 0,2 \text{ M}$ (películas B).

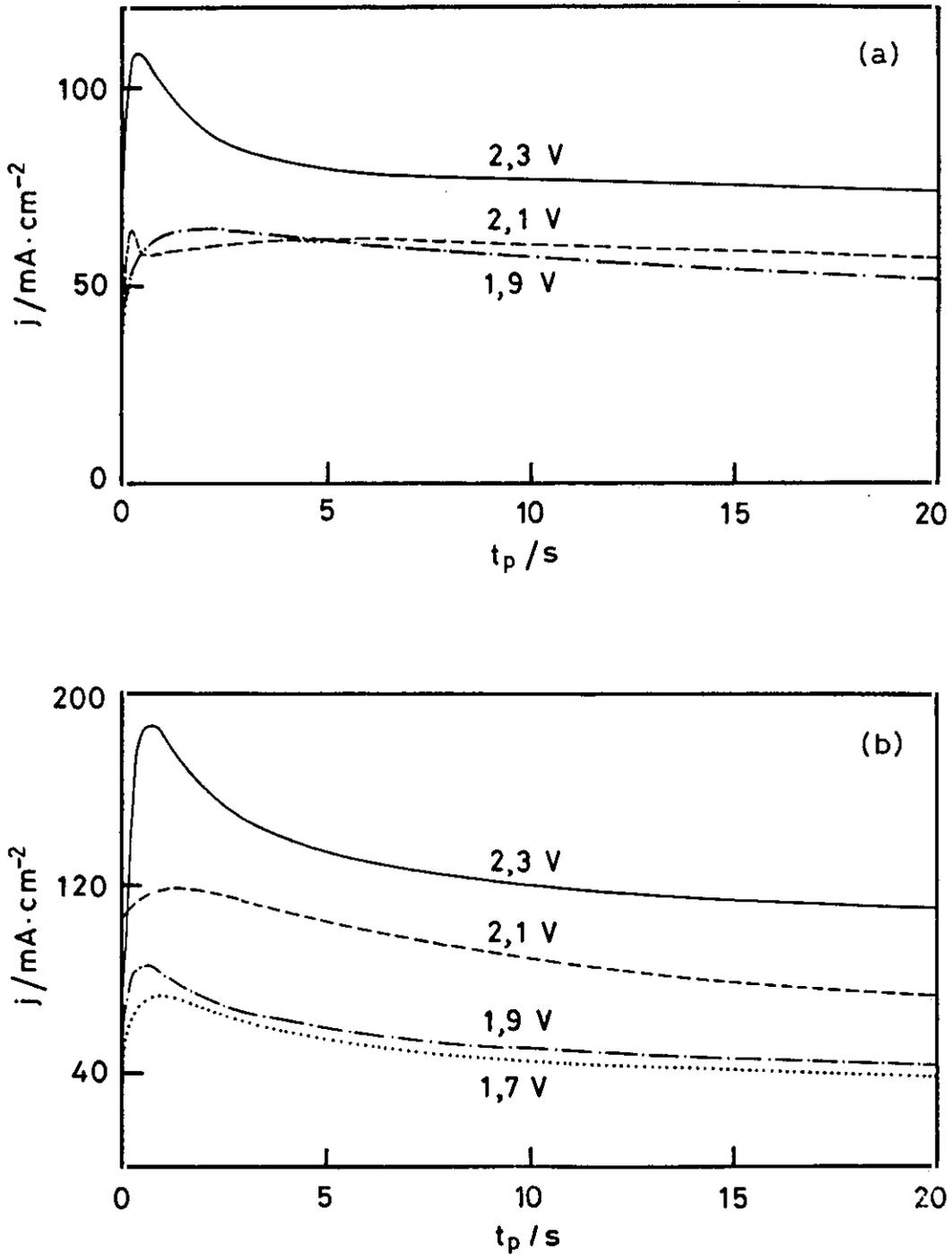


Figura II.17. Cronoamperogramas de síntesis de las películas de PFu/ ClO_4 a distintos sobrepotenciales de polimerización: (a) $[\text{Fu}] = 0,2 \text{ M}$, $[\text{NaClO}_4] = 0,1 \text{ M}$ (películas C); (b) $[\text{Fu}] = 0,4 \text{ M}$, $[\text{NaClO}_4] = 0,2 \text{ M}$ (películas D).

Tabla II.2. Coordenadas del punto II (t_o , j_o y t_o^{teor}), final de los tramos III (t^{III} , j^{III}), IV (t^{IV} , j^{IV}) y máximo V (t_m , j_m) de los cronoamperogramas de síntesis de las películas de PFu/ ClO_4 .

Película	t_o (s)	t_o^{teor} (s)	j_o $mA \cdot cm^{-2}$	t^{III} (s)	j^{III} $mA \cdot cm^{-2}$	t^{IV} (s)	j^{IV} $(mA \cdot cm^{-2})$	t_m (s)	j_m $mA \cdot cm^{-2}$
A _{1,7}	1,20	-	1,17	-	-	-	-	-	-
A _{1,9}	0,80	-	1,67	-	-	-	-	-	-
A _{2,1}	0,70	0,74	14,33	3,20	17,67	4,85	19,17	9,00	20,33
A _{2,3}	0,22	0,20	24,5	0,50	26,67	0,90	28,67	2,30	30,34
B _{1,7}	0,90	-	5,0	-	-	-	-	-	-
B _{1,9}	0,60	-	6,67	-	-	-	-	-	-
B _{2,1}	0,35	0,35	15,0	0,45	17,5	0,85	23,33	3,50	29,67
B _{2,3}	0,32	0,32	11,7	0,85	17,83	2,25	25,83	5,60	28,33
C _{1,9}	0,00	-	11,7	-	-	0,50	58,33	1,75	64,17
C _{2,1}	0,60	0,60	57,5	1,00	58,33	2,80	61,17	4,35	62,17
C _{2,3}	0,00	-	25,0	-	-	0,10	88,0	0,3-0,4	108,33
D _{1,7}	0,00	-	41,7	-	-	0,15	55,83	1,05	73,0
D _{1,9}	0,00	-	25,0	-	-	0,05	51,67	0,59	85,0
D _{2,1}	0,00	-	105,8	-	-	0,45	113,83	1,3-1,5	120,0
D _{2,3}	0,00	-	55,0	-	-	0,25	150,0	0,75	188,3

comprueba en las Figuras II.16.a y II.16.b; y en relación con las películas C_{1,9}, C_{2,3} y todas las D (Figura II.17), a que los procesos que tienen lugar hasta el final del tramo III transcurren en un período de tiempo tan sumamente pequeño (0-0,05 s) que la sensibilidad del registro X-Y utilizado no ha permitido detectarlos. Sin embargo, las etapas 0-I y I-III han tenido lugar dada

la textura y la calidad de las películas que se obtuvieron (ver Capítulo IV).

La densidad de carga consumida durante la síntesis, Q_p , calculada por integración de los transitorios $j-t_p$ corresponde a dos procesos electroquímicos, uno la generación de la película de polifurano dopado adherida al electrodo y otro la formación de oligómeros. Siempre que se ha evaluado Q_p ha sido en la aproximación de considerar únicamente la contribución que se puede cuantificar, es decir, la que corresponde a la formación de la película sobre el electrodo. En la Figura II.16 se observa que cuando $\eta_p = 1,7$ y $1,9$ V la forma de los cronoamperogramas es completamente distinta a la descrita en la Figura II.17. Una vez aplicado el salto de potencial y registrado el máximo I , la densidad de corriente decae bruscamente manteniéndose en un valor estacionario y muy próximo al cero de densidades de corriente. Este descenso indica una disminución del área superficial electroactiva tal que el crecimiento del polímero se para o continua en una cantidad inapreciable. Estas películas son aislantes, resulta imposible crecerlas una vez que el electrodo se recubre de esta capa de polímero de color amarillo. Sin embargo, cuando $\eta_p = 2,1$ ó $2,3$ V el consumo de densidad de carga crece por efecto del potencial aplicado como queda reflejado en las Figuras II.18.a y II.18.b. en las que se ha representado la variación lineal de Q_p frente a η_p a dos tiempos distintos. Para el caso de las películas B (Figura II.16.b) se observa un hecho contradictorio en los primeros 6 segundos, cuando el potencial aplicado es el mayor ($2,3$ V) el valor de Q_p es menor que cuando $\eta_p = 2,1$ V, como queda reflejado en la relación lineal entre Q_p y η_p (Figura II.18.a). Así mismo, cuando el tiempo de síntesis es 5 s la pendiente de Q_p frente a η_p es menor ($0,18$) que si se consideran 20 s, en que vale $0,8$. Es decir, a tiempos cortos la generación del polímero se ve retardada en las condiciones de concentración de las películas B.

En las Figuras II.17.a y II.17.b, se representan los transitorios $j-t_p$ para las condiciones de concentración correspondiente a las películas C y D, respectivamente, (ver Tabla II.1). En ellas las primeras etapas de la síntesis no se han podido registrar, sólo se ha registrado a partir del mínimo II. Igualmente a medida que η_p aumenta también lo hace Q_p manteniéndose la relación lineal entre ambas magnitudes al aumentar el tiempo (Figuras II.18.a y II.18.b). Para las películas C cuando $\eta_p = 2,1$ V vuelve a presentarse una ligera disminución en la carga de polimerización respecto de la registrada a $1,9$ V para un tiempo algo menor (4 s) que en el caso de las películas B. En la Figura II.18.b se observa un mayor valor de la pendiente no sólo cuando la relación

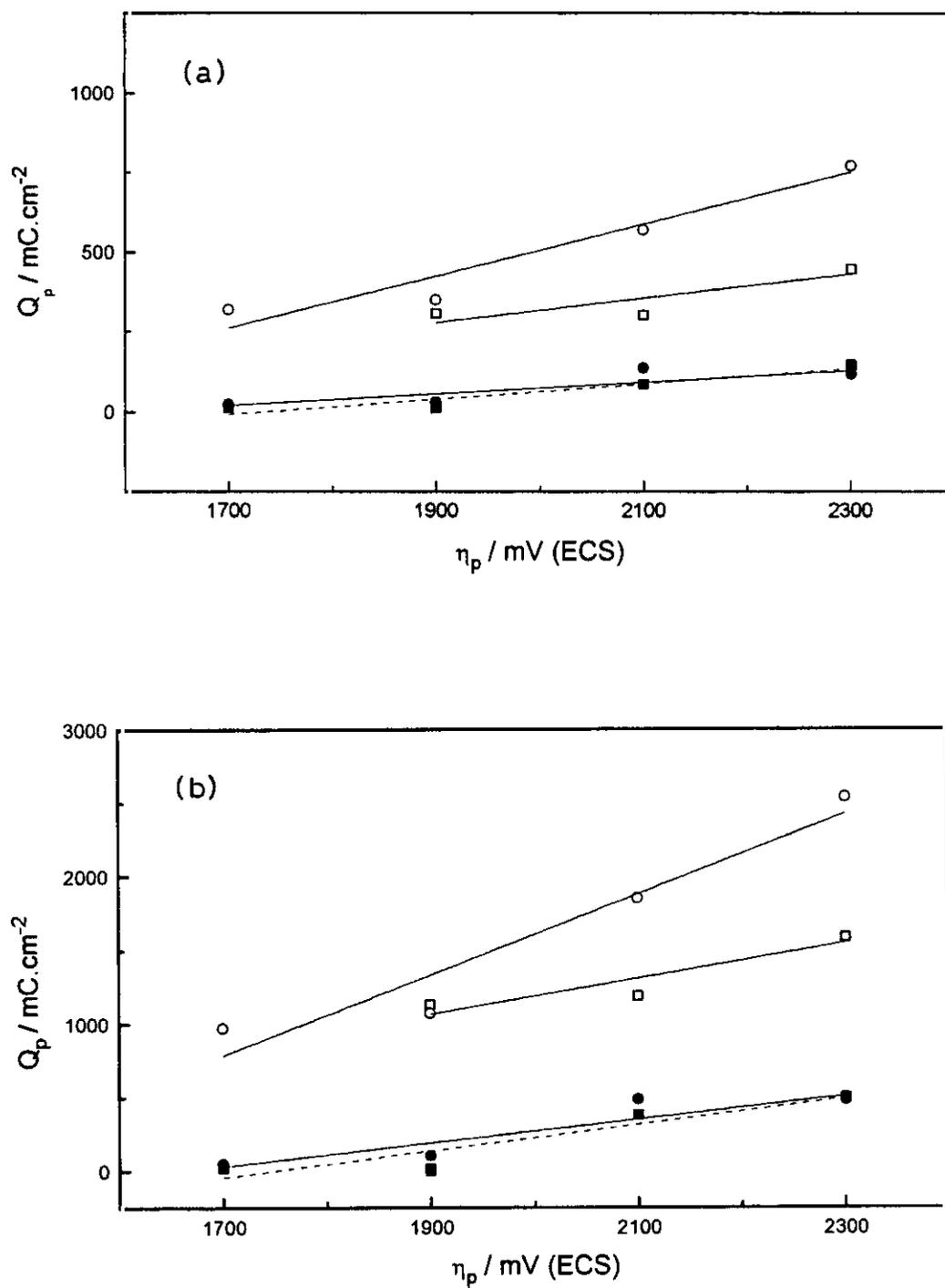


Figura II.18. Variación de la densidad de carga de polimerización con el sobrepotencial de polimerización: (a) $t_p = 5$ s; (b) $t_p = 20$ s. Películas A(■), B (●), C (□) y D (○).

Con respecto al electrocromismo de las películas se observó que para los valores de $\eta_p = 1,7$ y $1,9$ V cuando la concentración de furano es igual que la de perclorato sódico (películas A y B), se forman sobre la superficie del electrodo unas películas de color amarillo muy delgadas de carácter aislante, como ya se ha dicho anteriormente, confirmándose lo establecido por Kaneto y col.²⁵. No fue posible crecerlas ni aumentado considerablemente el tiempo, ni el sobrepotencial de depósito o la concentración de monómero.

En las Figuras II.19 se muestra la secuencia de colores que se obtuvieron al aplicar sobre un mismo electrodo diferentes sobrepotenciales de polimerización ($1,7$, $1,9$ y $2,0$ V) a $[Fu] = [NaClO_4] = 0,1$ M y aumentar, posteriormente, la concentración de furano desde $0,1$ a $0,2$ M durante un tiempo total de síntesis de 20 minutos en la misma célula electrolítica. Se pueden apreciar distintas tonalidades desde el borde hacia el centro del electrodo que varían desde el marrón y verde oscuro, pardo, amarillo hasta el verde azulado descritas. La micrografía de barrido electrónico correspondiente a la formación de este depósito se presenta en la Figura II.20.

Sin embargo, si se aumenta el potencial de depósito a valores de $2,1$ ó $2,3$ V se obtienen unas películas de PFu/ ClO_4 ($A_{2,1}$, $A_{2,3}$ y $B_{2,1}$, $B_{2,3}$) completamente diferentes en cuanto a su textura y color. Son homogéneas, rugosas, de color negro y más compactas (ver Tabla II.1) cuya morfología se estudiará en el Capítulo IV de esta Memoria.

En el caso de las películas C y D, ocurre algo similar, aunque la concentración de furano sea el doble de la del electrolito en ambos casos, a sobrepotenciales de electropolimerización de $1,7$ y $1,9$ V no es posible obtener películas de PFu/ ClO_4 dopadas adherentes al electrodo. A estos dos sobrepotenciales las películas formadas son marrones con poca adherencia al mismo, por lo que no es posible su posterior caracterización electroquímica. Mientras que a η_p superiores se obtuvieron películas negras y adherentes al electrodo.

Por tanto, el sobrepotencial aplicado en la electropolimerización se muestra como un factor decisivo a la hora de obtener películas de PFu/ ClO_4 adherentes sobre el electrodo de platino. Los sobrepotenciales $1,7$ y $1,9$ V no son buenos, por ser el primero inferior al de oxidación del monómero referenciado en la bibliografía para el furano en acetonitrilo y perclorato de

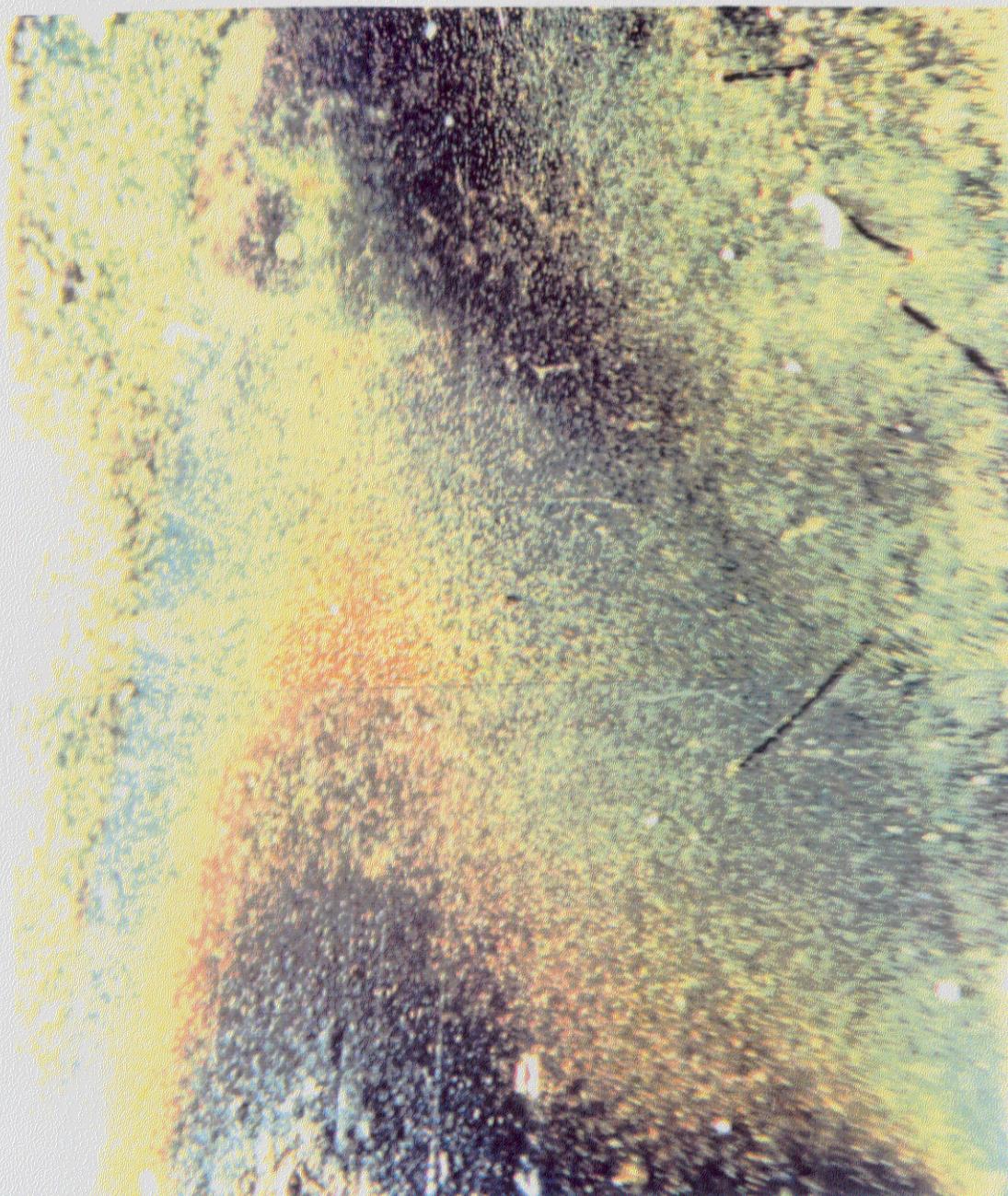


Figura II.19. Efecto electrocrómico de una película de PFu/ClO₄ obtenida con una variación del sobrepotencial de polimerización de 1,7, 1,9 y 2,0 V y [Fu] = 0,1 M en 840 s e igual a 0,2 M en los 360 s siguientes. [NaClO₄] = 0,1 M. t_p = 20 minutos.

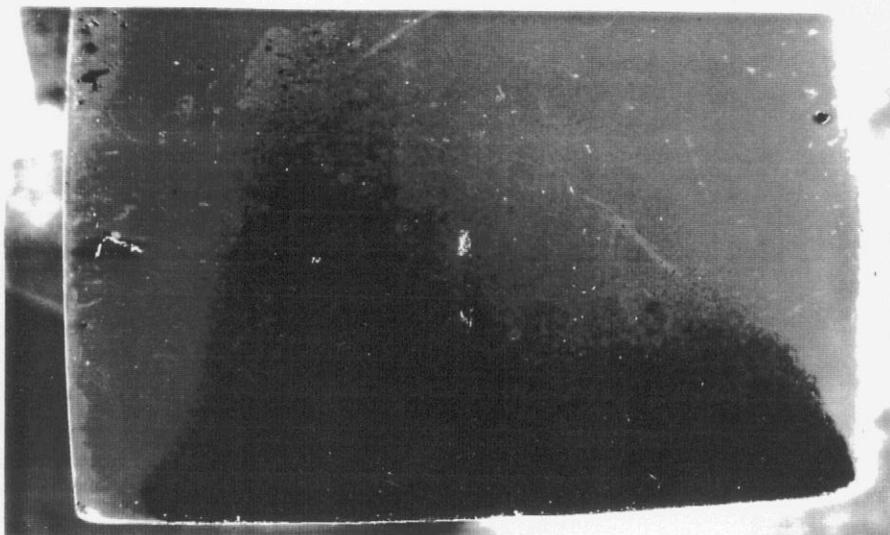


Figura II.20. Micrografía electrónica de barrido correspondiente a la película representada en la Figura II.19.

tetrabutylamonio y el segundo ligeramente superior, pero no suficientemente alto, como para lograr la formación de películas de PFu/CIO₄.

II.3.1.2. Efecto de las concentraciones de monómero y de electrolito a η_p y t_p constantes

Se ha estudiado la influencia de la variación de las concentraciones de monómero y de electrolito manteniendo el sobrepotencial de electropolimerización constante en cada uno de los valores mencionados en el apartado II.3.1.1 y a un tiempo de polimerización aproximado de 300 s sobre las características de las películas de PFu/CIO₄.

Se ha detectado un efecto de dichas concentraciones en el cromismo de las películas estudiadas. Cuando $\eta_p = 1,7$ ó $1,9$ V, las películas denominadas A_{1,7} y A_{1,9}, eran de color amarillo y de carácter aislante, según ya se ha comentado. Un aumento de la concentración de monómero y de electrolito a 0,2 M provoca la obtención de unas películas amarillas-marrones (películas B_{1,7} y B_{1,9}). Sin embargo, el mayor efecto se obtiene cuando la concentración de furano es el doble de

la de NaClO_4 . Estas películas ($C_{1,9}$, $D_{1,7}$ y $D_{1,9}$) son de color marrón y de textura poco consistente, se rompen con facilidad. Cabe destacar que generalmente al extraerlas de la disolución se desprenden del electrodo. Estas películas son menos aislantes que las sintetizadas a los mismos potenciales y con relación de concentraciones igual a la unidad, ya que pudieron crecerse con el tiempo hasta tener una masa de polímero apreciable, pero su comportamiento electroquímico no pudo analizarse dada su escasa adherencia a la superficie electródica comentada anteriormente.

Por otra parte, la películas obtenidas a $\eta_p = 2,1$ y $2,3$ V son en todas las concentraciones estudiadas negras, y las obtenidas con la relación de concentraciones 2 (películas $C_{2,1}$, $C_{2,3}$, $D_{2,1}$ y $D_{2,3}$) presentan aparentemente una mayor consistencia. El recubrimiento del electrodo en estas condiciones es mucho más rápido de ahí que el valor de t_p incluido en la Tabla II.1 sea inferior.

Cuando la concentración de monómero es inferior a la de electrolito, películas de las series E, F y G (Tabla II.1) es imposible obtener películas enteras y homogéneas. Su aspecto es el de láminas muy frágiles de color marrón-verdoso (tan finas que en algunas zonas permiten ver una capa amarilla-marrón anterior). Cabe destacar que incluso en algunos casos se desprenden del electrodo durante su formación por lo que ha sido imposible recuperarlas para determinar su masa y caracterizarlas electroquímicamente. Tampoco fue posible crecerlas a pesar de aumentar el tiempo de electropolimerización.

Una consecuencia a extraer de estos experimentos es que la obtención de buenas películas de PFu/ClO_4 requiere que la concentración de monómero sea por lo menos igual o mayor que la de electrolito.

En la Figura II.21 se muestran los cronoamperogramas de obtención de las películas de PFu/ClO_4 con valores del sobrepotencial igual a $1,7$ y $1,9$ V (Figura II.21.a) y $2,1$ y $2,3$ V (Figura II.21.b) mantenidos constantes para las dos relaciones de concentraciones durante los primeros 5 s de la síntesis.

Si evaluamos la densidad de carga en los primeros segundos de la síntesis, en la Figura II.21.a, es fácil deducir que la relación de concentraciones igual a 2 proporciona mejores películas de PFu/ClO_4 . Son marrones (ver Tabla II.1). Cuando la relación de concentración es uno, películas A y $\eta_p = 1,7$ V (Figura II.21.a) la densidad de carga consumida en los primeros cinco segundos es el 4% de la necesaria para la formación de las películas D. Si este mismo porcentaje

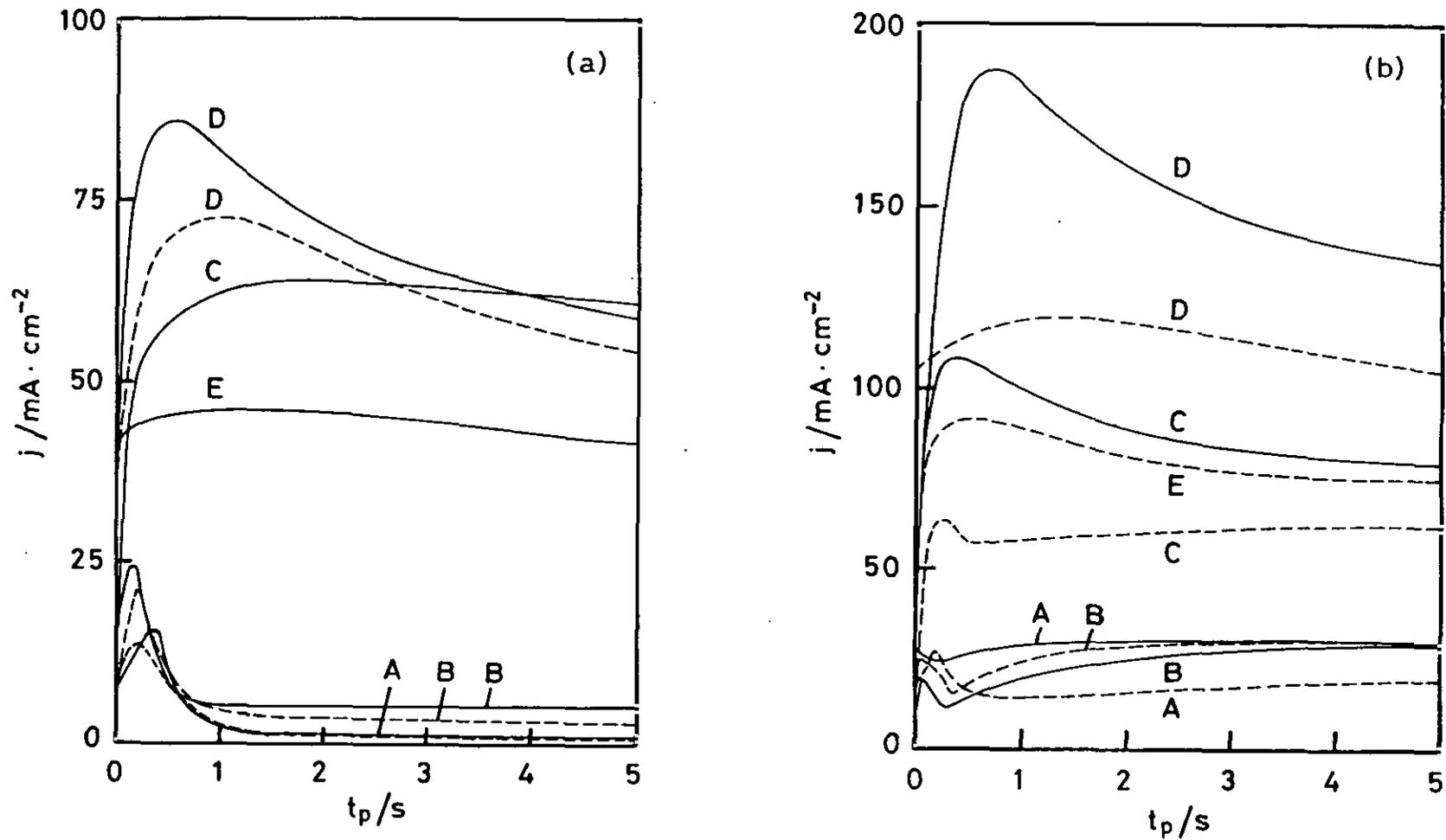


Figura II.21. Cronoamperogramas de obtención de películas de PFu/ ClO_4 a η_p constante y $t_p = 5 \text{ s}$ y con relación de [monómero]/[electrolito] = 1/2 (Películas E), 1 (Películas A y B) y 2 (Películas C y D). (a) $\eta_p = 1,7 \text{ V}$ (- - -) y $\eta_p = 1,9 \text{ V}$ (—); (b) $\eta_p = 2,1 \text{ V}$ (- - -) y $\eta_p = 2,3 \text{ V}$ (—).

relativo se establece a 10 y 20 s, se obtienen unos valores de 2,8 y 2,3 %, respectivamente. Una disminución similar resulta en las películas B (Tabla II.3).

Cuando $\eta_p = 1,9$ V (Figura II.21.a) también se observa que la densidad de carga empleada en formar las películas de PFu/ ClO_4 cuando la relación $[\text{monómero}]/[\text{electrolito}] = 2$ (películas C y D) es mayor con respecto a la necesaria para formar las películas A y B. A medida que se considera un tiempo mayor (10 y 20 s), si se establece la proporción relativa entre las densidades de carga de las películas A y B respecto de las películas D, igualmente hay una disminución en el proceso de polimerización en las condiciones de concentración de las películas A y B. Si se compara la densidad de carga consumida para la formación de las películas A a $t_p = 5$ s a los dos valores de η_p (1,7 y 1,9 V), entre sí, es decir, 13 y 12 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ y la de las películas B a $\eta_p = 1,7$ y 1,9 V entre sí, es decir, 24 y 32 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ (ver Tabla II.3) se observa que para las primeras (películas A) los valores son muy semejantes a los dos valores de sobrepotencial, mientras que para las segundas ha aumentado ligeramente cuando $\eta_p = 1,9$ V. Esto puede atribuirse al aumento en el valor de η_p puesto que las concentraciones de monómero y de electrolito son las mismas para ambos valores de η_p .

Comparando la densidad de carga de las películas B con la de las películas A para los mismos dos valores de η_p , se ve que es mayor en las películas B. En este caso ha habido un aumento de las concentraciones de monómero y electrolito, siendo atribuible la mejor formación de las películas B al efecto de las concentraciones.

En esta misma figura está incluido el transitorio j - t_p de formación de las películas E, cuya relación de concentraciones es igual a 1/2 y que se han descrito como difíciles de conseguir y con una peor calidad. Si se evalúan los valores de Q_p y de la densidad de corriente para estas películas en todo el intervalo de tiempos, los valores aunque son inferiores a los correspondientes de las películas C, son, sin embargo, bastante superiores a los de las películas B cuya homogeneidad, compacidad y adherencia al electrodo es mucho mayor.

Para $\eta_p = 2,1$ y 2,3 V (Figura II.21.b) se comprueba de nuevo que la relación $[\text{monómero}]/[\text{electrolito}] = 2$ favorece la síntesis de las películas de PFu/ ClO_4 y sobretodo cuando $[\text{Fu}] = 0,4$ M. Si como se ha hecho en el caso anterior se establece la proporción relativa entre las densidades de carga de polimerización para la formación de las películas A y B con las

Tabla II.3. Densidades de carga de polimerización obtenidas de la integración directa de los cronoamperogramas a 5, 10 y 20 s del comienzo de la formación de las películas de PFu/ ClO_4 .

Película	Q (5 s) (mC·cm ⁻²)	Q (10 s) (mC·cm ⁻²)	Q (20 s) (mC·cm ⁻²)
A _{1,7}	13	16	23
A _{1,9}	12	16	23
A _{2,1}	86	186	384
A _{2,3}	146	277	450
B _{1,7}	24	34	51
B _{1,9}	32	57	107
B _{2,1}	122	272	489
B _{2,3}	119	256	486
C _{1,9}	306	598	1134
C _{2,1}	300	605	1188
C _{2,3}	445	834	1585
D _{1,7}	317	560	972
D _{1,9}	349	625	1074
D _{2,1}	568	1053	1851
D _{2,3}	769	1396	2540
E _{1,9}	220	421	796
E _{2,1}	400	774	1516

películas D, se observa que hay un aumento de un orden de magnitud respecto de la misma proporción a los otros dos sobrepotenciales inferiores (Figura II.21.a).

Dado que las concentraciones son las mismas que cuando se aplican los valores de $\eta_p = 1,7$ y $1,9$ V en la formación de las películas A y B se puede deducir que la variación de las concentraciones es menos determinante para la obtención de las películas de PFu/ ClO_4 que los valores más altos del sobrepotencial. Queda así diferenciado el valor del sobrepotencial de electropolimerización como el factor más decisivo en la formación de las películas de polímero con óptimas características.

También se señala aquí que el valor de la densidad de corriente para la formación de las películas E en el máximo del transitorio $j-t_p$, correspondiente a un tiempo de 5 segundos y el valor de la densidad de carga de polimerización para este mismo tiempo no justifican la mala calidad de estas películas. La explicación está en el efecto inhibitor que la mayor concentración del electrolito tiene en la electropolimerización como se discutirá más adelante.

II.3.1.3. *Efecto del tiempo de electropolimerización a sobrepotencial y concentraciones constantes*

El tiempo de electropolimerización, t_p , en los procesos de electrólisis es un parámetro tan importante como el sobrepotencial aplicado, ambos están relacionados con el proceso de nucleación y crecimiento de la nueva fase, con la longitud de la cadena en el caso de las electropolimerizaciones, el nivel de ruptura del anillo en monómeros heteroaromáticos y con la relación orden/desorden en la estructura polimérica.

La influencia del tiempo de electropolimerización se ha estudiado, por un lado sintetizando diferentes películas de PFu/ ClO_4 utilizando concentraciones de monómero y electrolito constantes e iguales a $0,1$ M y un sobrepotencial igual a $2,8$ V (ECS). El tiempo de electropolimerización se ha variado adoptando los siguientes valores $t_p = 1, 5, 10, 358, 600, 1800, 4400, \text{ y } 6000$ s. Estas películas se denominarán, por analogía con las anteriores, $A_{2,8}$. Por otro lado, se ha evaluado la densidad de carga a diferentes tiempos en los cronoamperogramas de obtención de las películas recogidas en la Tabla II.1.

Con respecto a las películas $A_{2,8}$ desde el primer instante de la formación del PFu/ClO_4 existe el mismo desprendimiento gaseoso en el contraelectrodo descrito anteriormente. Cabe destacar que en el caso de las películas obtenidas a $t_p = 1, 5$ y 10 s el electrodo de trabajo no se recubre totalmente, tan sólo las esquinas, si bien se observan formaciones en ambas caras del electrodo que son más numerosas en la cara situada frente al contraelectrodo. Es necesario alcanzar un t_p próximo a 300 s para que ambas caras del electrodo de trabajo estén completamente recubiertas.

Para todos los tiempos existe desprendimiento de oligómeros desde el electrodo a la disolución, coloreándola. Este desprendimiento es menor en los primeros instantes, pero continúa durante todo el proceso de electropolimerización. A t_p altos la coloración de la disolución se incrementa adquiriendo un color amarillo-pardo que se hace más intenso según t_p aumenta, por lo que hay un contenido mayor de oligómeros presentes en la disolución. Estos llegan a descargarse en el cátodo cubriéndolo de una película fina del mismo color que la disolución.

A partir de 1200 s se desprenden algunos trozos de película de PFu/ClO_4 del electrodo de trabajo, que son difíciles de recoger y pesar debido a su poca consistencia. Por este motivo no se ha relacionado el valor de Q_p con la masa de la película de PFu/ClO_4 formada.

En la Figura II.22 se ha representado la variación lineal de la masa de la película en función del tiempo de electropolimerización en los primeros 600 s, tiempo al cual aun no se ha iniciado el desprendimiento, mencionado anteriormente, de trozos de polímero desde el electrodo a la disolución.

En la Figura II.23 se muestra el aumento lineal de la densidad de carga total de electropolimerización en función del tiempo para las distintas películas de PFu/ClO_4 obtenidas a los tiempos de electropolimerización que se indican en la Tabla II.4. Se obtiene una relación lineal de primer orden entre Q_p y t_p , siendo el valor de la pendiente, j_p , $3,3 \pm 0,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Este valor de la velocidad de consumo de carga es un orden de magnitud menor que el dado por Zinger y col.¹¹¹ para la electropolimerización del polipirrol en presencia de antraquinona monosulfonada en un intervalo de tiempo entre 30 y 120 s.

Como ya se ha indicado a partir de las etapas de las etapas iniciales de la electropolimerización de las películas A, B, C y D, obtenidas a los cuatro valores de sobrepotencial, $\eta_p = 1,7, 1,9, 2,1$ y $2,3$ V, se ha hecho una valoración de la evolución de la

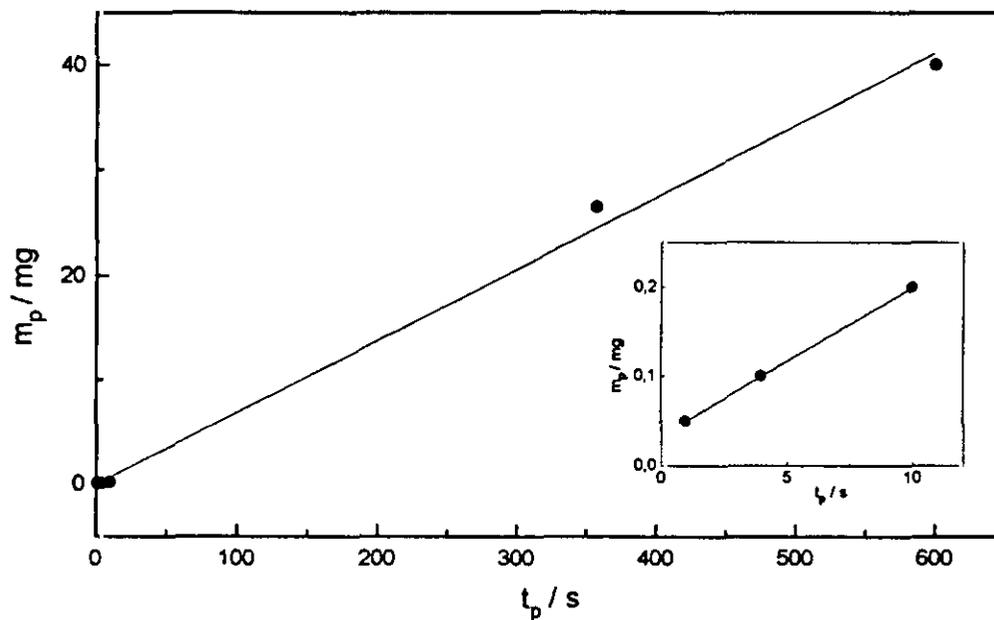


Figura II.22. Variación de la masa de polímero obtenida durante los primeros 600 s a un $\eta_p = 2,8$ V. Recuadro, en los primeros 10 s.

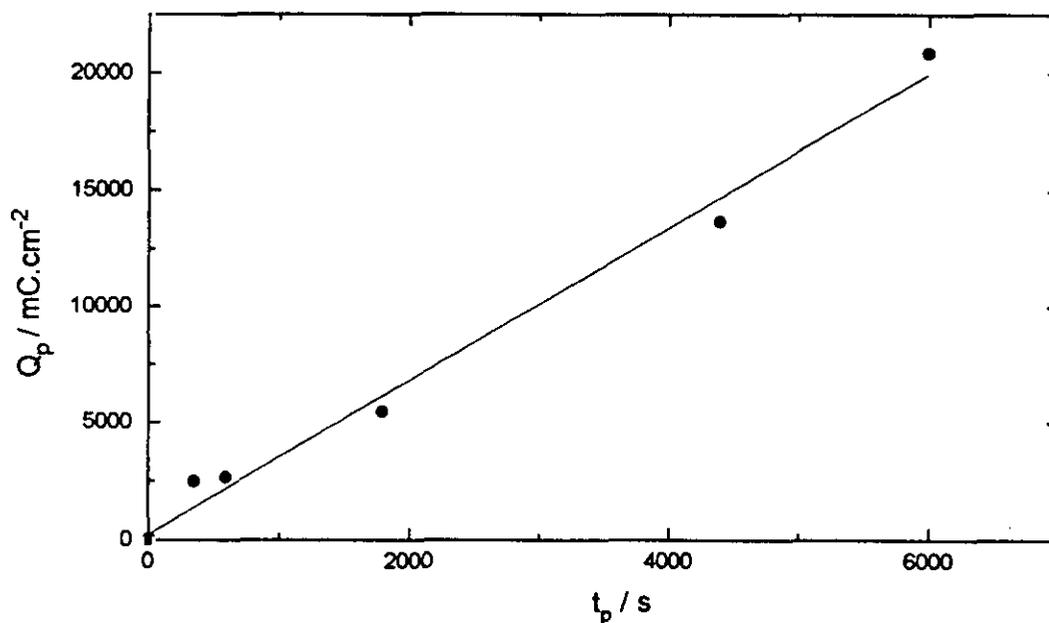


Figura II.23. Variación de la densidad de carga total con el tiempo de electropólimerización de diferentes películas $A_{2,8}$ de PFu/ ClO_4 .

Tabla II.4. Densidad de carga y masa de diferentes películas $A_{2,8}$ de PFu/ ClO_4 obtenidas a distintos tiempos de electropolimerización.

t_p (s)	m_p (mg)	Q_p (mC·cm ⁻²)
1	0,05	10,72
4	0,1	30,65
10	0,2	55,36
358	26,5	2485
600	40,0	2613
1500	33,9	7897
1800	29,1	5453
4400	19,5	13654
6000	25,3	20834

densidad de carga que cubren los cronoamperogramas de las Figuras II.16 y II.17 en los períodos de tiempo asociados a los tramos en los que la curva tipo fue dividida, Figura II.2.

La primera dificultad que se presenta es tomar para cada una de las películas obtenidas a los distintos sobrepotenciales valores de tiempo semejantes para evaluar la correspondiente velocidad de consumo de carga, según los tramos **0 - I - II - III - IV - V**.

Globalmente hemos tomado como intervalo de tiempos cortos, valores de $t_p < 0,8$ s para las películas A y B (Figuras II.16.a y II.16.b). En este intervalo están comprendidas las etapas **0-I, I-II**. Según aumenta el sobrepotencial el valor de las pendientes de la representación Q_p vs t_p va en aumento en el caso de las películas A y de las B (Figuras II.24.a y II.24.b). Para estas últimas películas el valor correspondiente al sobrepotencial de 2,3 V es menor (Figura II.24.b), como se ha resaltado en el apartado anterior II.3.1.1. Por tanto, en general se puede decir que en este intervalo de tiempos cortos, para las condiciones de concentración de las películas A y B

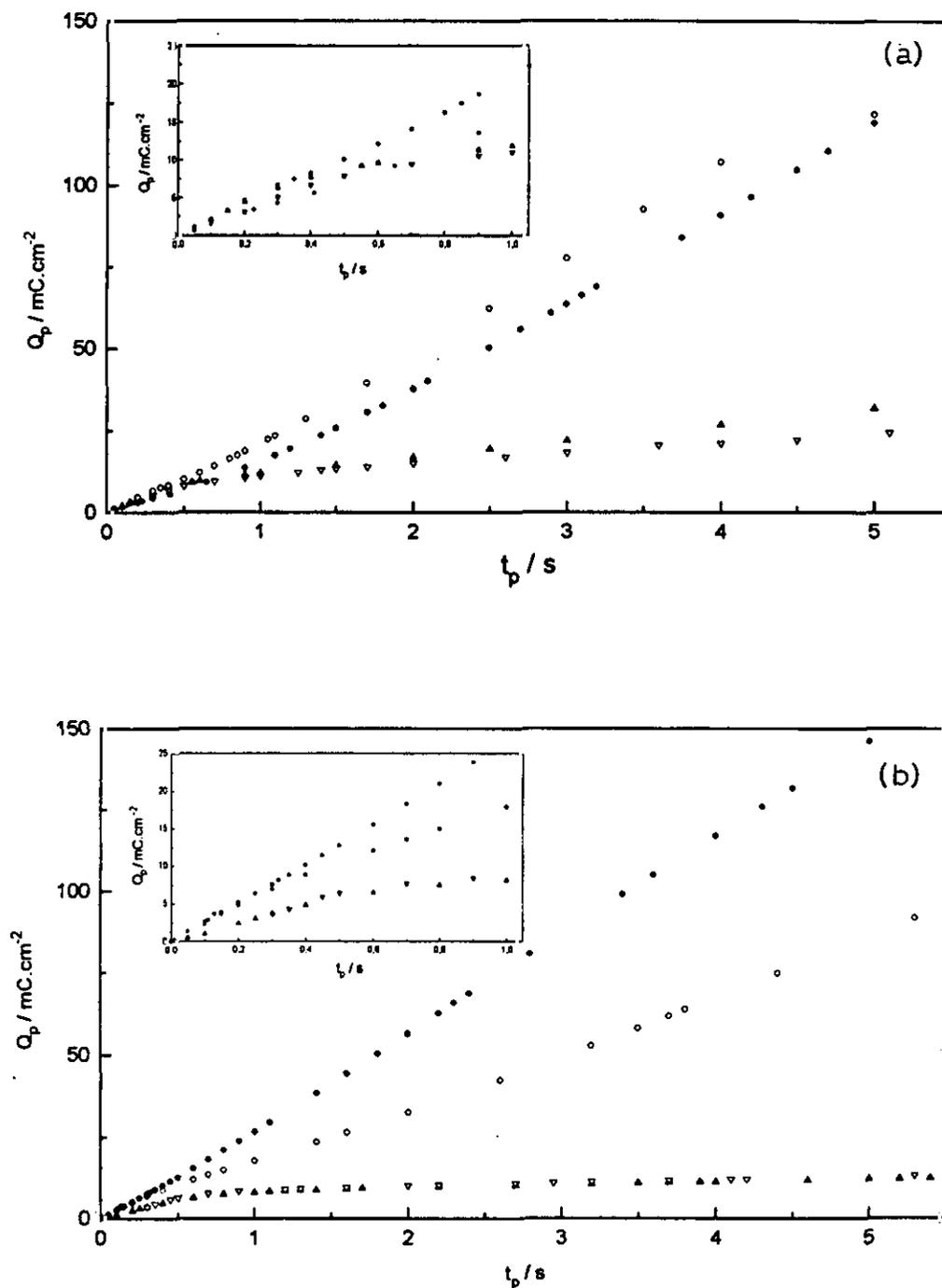


Figura II.24. Variación de la densidad de carga con el tiempo de polimerización para las películas con $[\text{monómero}]/[\text{electrolito}] = 1$ a $t_p = 5$ s y distintos sobrepotenciales $\eta_p = 1,7$ (∇), $1,9$ (\triangle), $2,1$ (\circ) y $2,3$ (\bullet). (a) Películas A, (b) Películas B. Recuadro $t_p < 1$ s.

([monómero]/[electrolito] = 1) la velocidad de consumo de carga en las etapas iniciales que el proceso de síntesis engloba al aplicar el salto de potencial (carga de la doble capa, posible oxidación del electrodo y oxidación del monómero), siguen una relación lineal. En un intervalo a tiempos mayores, entre 0,8 y 3,0 s, para ambos tipos de películas cuando $\eta_p = 1,7$ y $1,9$ V no existen los tramos II a V (Figuras II.16.a y II.16.b, II.17.a y II.17.b) en los cronoamperogramas, lo que indica el comienzo de la nucleación del depósito de forma imprecisa y aleatoria. Cuando $\eta_p = 2,1$ y $2,3$ V, en las películas A la velocidad de consumo de carga aumenta linealmente con el sobrepotencial. En las películas B pasa lo mismo para $\eta_p = 2,1$ V, pero para las sintetizadas a $\eta_p = 2,3$ V y hasta 5 s el valor de la pendiente es menor.

Para las películas C y D, cuya relación [monómero]/[electrolito] = 2, en el intervalo de tiempos cortos hay un crecimiento lineal de la velocidad de consumo de carga con la aplicación de todos los valores de η_p (Figuras II.25.a y II.25.b). Los datos anteriormente comentados se encuentran recogidos en la Tabla II.5. A partir de tiempos superiores a 4 s, se aprecian menores valores de velocidad de consumo de carga, es decir, existe un cambio de pendiente lo que apunta la posibilidad de un cambio de mecanismo en las etapas de nucleación de la nueva fase.

Tabla II.5. Velocidad de consumo de carga, $\Delta Q_p/\Delta t_p$, de las películas de PFu/ ClO_4 con $[\text{Fu}]/[\text{NaClO}_4] = 1$ ó 2 , obtenidas $\eta_p = 1,7, 1,9, 2,1$ y $2,3$ V.

PFu/ ClO_4 Serie	$\Delta Q_p/\Delta t_p$			
	$\eta_p = 1,7$ V	$\eta_p = 1,9$ V	$\eta_p = 2,1$ V	$\eta_p = 2,3$ V
A	10,3	9,5	18,3	28,4
B	15,8	16	22,5	27,3
C	-	59,7	59,7	103,1
D	68,4	75,1	117,2	176,4

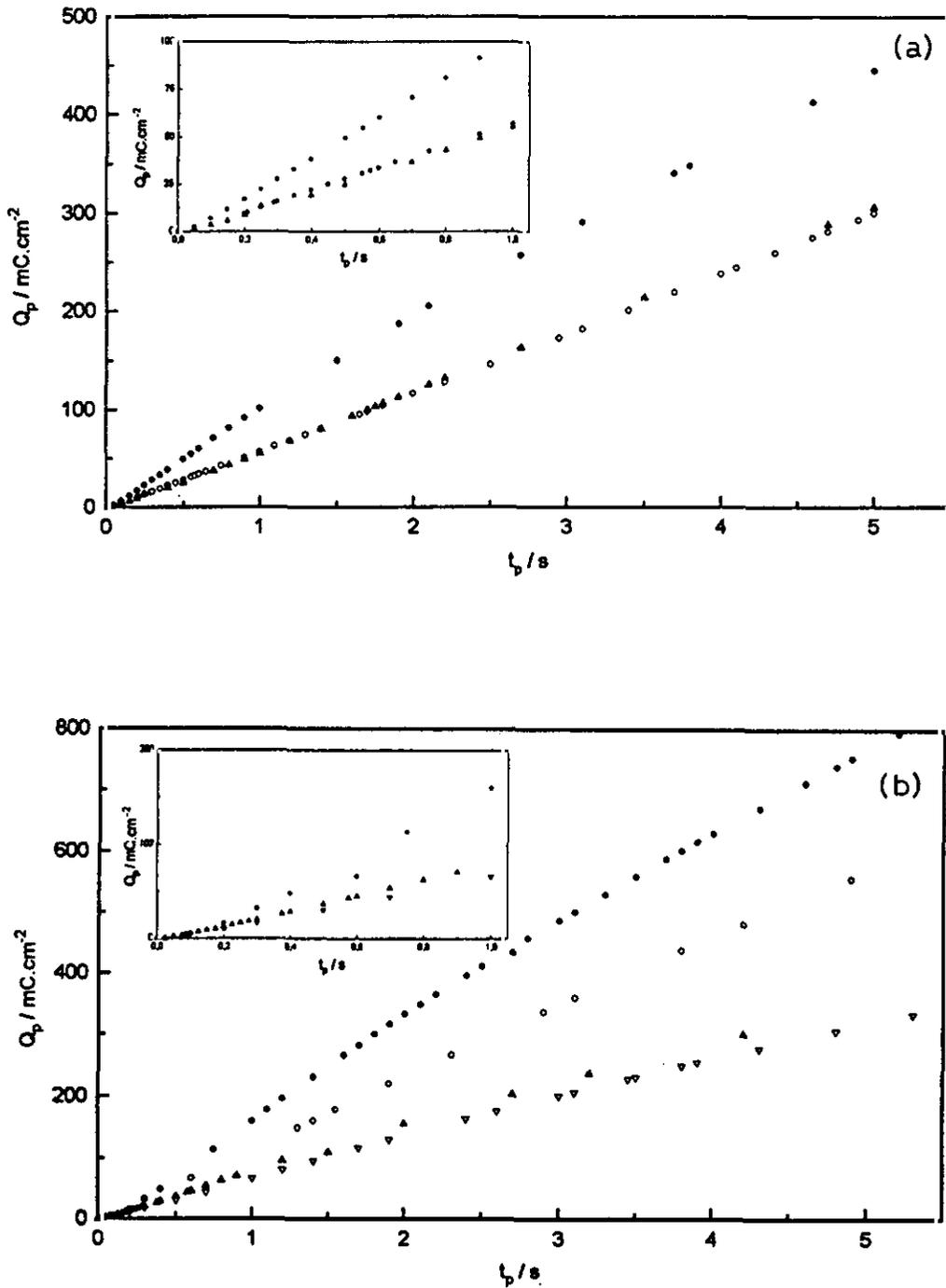


Figura II.25. Variación de la densidad de carga con el tiempo de electropolimerización para las películas de PFu/ClO₄ con [monómero]/[electrolito] = 2 a t_p = 5 s y distintos sobrepotenciales η_p = 1,7 (▽), 1,9(▲), 2,1(○) y 2,3 (●). (a) Películas C, (b) películas D. Recuadro t_p < 1 s.

II.3.2. Discusión de la electropolimerización de películas de PFu/ClO₄

En la búsqueda de explicaciones para el hecho de la poca adherencia al electrodo de las películas de PFu/ClO₄, incluso de las electropolimerizadas utilizando una relación [Fu]/[NaClO₄] = 2, se ha encontrado en la bibliografía información contradictoria con respecto a las condiciones de síntesis de otros polímeros conductores.

Con respecto a la electropolimerización del politiofeno en medio no acuoso de acetonitrilo, Downard y col.⁷⁹ describen que la presencia de agua en el medio electrolítico en cantidades inferiores al 1 % es perjudicial, ya que la película obtenida no es conductora, está completamente pasivada y apenas recubre la superficie del electrodo. Por otro lado, con respecto al polipirrol¹¹⁴ se ha descrito que aunque no es esencial la presencia de agua, si se añade a la célula electroquímica un 1 % se obtienen películas más lisas y adherentes al electrodo de platino aunque Fernández Otero y col.¹¹⁵ obtienen una mejor electropolimerización del polipirrol en medio acetonitrilo con un 2 % de agua. Omastova y col.¹¹⁶ afirman que cantidades de agua en el medio de polimerización mayores del 1 % tienen un efecto nocivo para la síntesis electroquímica del polipirrol.

Como se ha descrito en la parte experimental, en nuestro estudio, no sólo se ha desaireado la célula antes y durante las síntesis a efecto de evitar la presencia del oxígeno, sino que se ha secado el acetonitrilo con tamices moleculares. Sin embargo, es razonable sospechar de que exista un pequeño porcentaje de agua en el medio, Yan y col.¹¹⁷ comentan que incluso el acetonitrilo secado con P₂O₅ y bidistilado puede contener hasta 90 p.p.m. de agua. Esta pequeña cantidad se ha comprobado que es suficiente para provocar la degradación lenta del polipirrol dopado¹¹⁸. Asumimos que un pequeño contenido en agua del sistema puede influir negativamente sobre la electropolimerización de las películas de PFu/ClO₄, a esto se une que según los resultados presentados los valores de sobrepotencial de 1,7 y 1,9 V no son los más adecuados para la electrogeneración de buenas películas de PFu/ClO₄.

Por consiguiente, para la síntesis de películas de polifurano dopadas con perclorato sódico es necesario aplicar valores de sobrepotencial mayores que 2,0 V y en las condiciones experimentales descritas se pueden conseguir películas de este polímero. Los cronoamperogramas registrados son comparables a los publicados para la síntesis de otros polímeros

conductores^{43,79,99,108,110,119}, es decir, curvas características de procesos de nucleación y crecimientos cinéticos o bien controlados por difusión. En la literatura científica^{29,33} se habían hecho constar las dificultades que este sistema, la electropolimerización del furano, presenta. Zotti y col.²⁹ optan por sintetizarle a partir de un derivado dibromado utilizando un complejo de níquel como catalizador. Glenis y col.³³ parten del terfurano como monómero debido a su menor potencial de oxidación para conseguir el polímero. Con anterioridad a estos trabajos, se habían publicado ya otros sobre la síntesis del polifurano^{15,25} poco precisos y difíciles de reproducir.

Así, pues, apoyados en los escasos trabajos que sobre la síntesis de polifuranos dopados habían publicado, se planteó en el que se ha abordado de forma sistemática y meticulosa la variación de parámetros tanto electroquímicos y físicos como químicos, en el proceso de electropolimerización del Fu con el fin de obtener películas de PFu/ClO₄ de buena calidad.

Con respecto a los parámetros electroquímicos, se han tenido en cuenta las experiencias publicada por Zotti²⁹, quien aplicando el valor del sobrepotencial de oxidación publicado por Tourillon¹⁵ (1,85 V) obtuvo resultado negativo en la formación de películas y por Oshawa y col.²⁵ quienes obtuvieron buenas películas aplicando un intervalo de sobrepotenciales mayor, entre 1,85 y 2,5 V. Con respecto al tiempo de electropolimerización no hay información en la bibliografía, así como tampoco sobre el tipo de cronoamperograma que se registra cuando se aplica un salto de potencial desde el de reposo del electrodo de trabajo en el medio utilizado en esta Memoria (MeCN + NaClO₄) hasta el valor del sobrepotencial seleccionado para su síntesis.

Cuando se habla de parámetros físicos nos estamos refiriendo al tratamiento mecánico de pulido con el que sistemáticamente se preparó la superficie del electrodo de trabajo y que se ha detallado en la parte experimental de este Capítulo. Con respecto a los parámetros químicos como se ha indicado en el apartado II.3.1.2 se han utilizado tres tipos de relaciones [Fu]/[NaClO₄] ya sea igual a 1/2, a 1 ó a 2, y en cada uno de los casos se ha estudiado el efecto de esta relación en la calidad, electrocromismo de las películas (Tabla II.1) y en el cronoamperograma de síntesis.

El efecto de los diferentes sobrepotenciales de electrodeposición y tiempos aplicados así como la variación de la carga consumida en la formación de una determinada película con el tiempo han quedado descritos en el apartado II.3.1.1 y II.3.1.3, respectivamente.

En relación al hecho que se ha mencionado como anómalo en la formación de las películas

B (Figura II.16.b) con el aumento del sobrepotencial de electropolimerización a $t < 5$ s para $\eta_p = 2,3$ V, se considera producido por el predominio del efecto inhibitor sobre la superficie del electrodo de platino del anión ClO_4^- . En el caso que estamos considerando, películas B, el perclorato sódico está presente con una concentración 0,2 M y puede ser atraído electrostáticamente por el electrodo ocupando parte de su superficie electroactiva y así provocar que el proceso de la oxidación del monómero sobre la superficie electródica disminuya.

A medida que el tiempo aumenta y se han formado las primeras capas de polímero, el factor que predomina en la reacción de electropolimerización es la mayor facilidad que tiene la descarga del monómero, ahora ya sobre las primeras capas del polímero formado, y el valor de Q_p aumenta ligeramente. Esto se ha comprobado con otros polímeros^{43,96}.

Este efecto inhibitor de la superficie del electrodo se ha constatado en otras ocasiones. Así, en la Figura II.17.a, en la formación de las películas C se ha comentado previamente que en los primeros segundos ($t_p < 4$ s) la densidad de carga, cuando se aplica un valor de sobrepotencial de 2,1 V, es menor que cuando es igual a 1,9 V. Para estas películas en las que la concentración de monómero es el doble de la de electrolito y la de éste la mitad que para la síntesis de las películas B, se favorece que la oxidación del monómero tenga lugar antes en el tiempo por lo que el valor de Q_p empieza a aumentar a $t_p > 4$ s. Esto se aprecia más fácilmente comparando las Figuras II.16.a y II.17.a.

Si se compara el valor de Q_p para la formación de las películas $B_{1,9}$ con el valor obtenido en la síntesis de las películas $C_{1,9}$ a $t_p = 20$ s, teniendo en cuenta que la concentración de Fu de las películas C es igual a la de las películas B, pero la concentración de electrolito es menor (0,1 M), se tiene que la densidad de carga de polimerización para las películas $C_{1,9}$ es 10,5 veces mayor que la necesaria para la formación de las películas $B_{1,9}$. La formación del polímero aumenta considerablemente al estar el perclorato sódico con una concentración menor, ver Tabla II.3.

En relación con la variación de las concentraciones de monómero y electrolito presentes en el medio, el hecho de que la densidad de carga encerrada en el transitorio $j-t_p$ para las películas A (Figura II.21.a) sea un 4 % y un 3 % para $A_{1,7}$ o $A_{1,9}$, respectivamente, de la necesaria para obtener las películas D a estos valores de sobrepotencial, en el mismo intervalo de tiempo, y de un 7 % y un 8 % a 1,7 y 1,9 V, respectivamente, para las películas B, hace destacar como

determinante en la obtención del polímero a estos dos valores de sobrepotencial el parámetro de la concentración del monómero y de electrolito y el valor de la relación existente entre ambas. Sin embargo, para los valores más altos de sobrepotencial utilizados, la densidad de carga de las películas A es un 15 % de la necesaria para formar las películas D a $\eta_p = 2,1$ V y del 19 % a $\eta_p = 2,3$ V y para las películas B a $\eta_p = 2,1$ V es el 24 % y el 16 % a 2,3 V de la empleada en formar las películas D. Este aumento en un orden de magnitud de la densidad de carga de formación de las películas A y B, cuya relación de concentraciones es la misma, que para el caso de los sobrepotenciales más bajos es sólo debido al efecto del mayor valor del sobrepotencial aplicado.

Con respecto a la variación del tiempo de electropolimerización se ha descrito un desprendimiento gaseoso que tiene lugar en el contraelectrodo. El gas producido es hidrógeno producto del propio proceso de electropolimerización en sí. Al aplicar el salto de potencial hay una generación de cationes radicales a partir del monómero, según el mecanismo general de electropolimerización^{76,120} desarrollado en el apartado II.1.5, que aplicado al furano:



el acoplamiento de dos radicales cationes produce la dimerización, paso considerado más lento en la generación de la cadena por Beck y col.¹²¹.



simultáneamente tiene lugar el desprendimiento de dos protones del dímero dicación, que pasan a la disolución, y de dos electrones que se transfieren al electrodo, según el esquema:



la posterior oxidación del dímero se realiza más fácilmente y va teniendo lugar al mismo tiempo que las primeras etapas del proceso, ecuaciones (II.48) y (II.49) con lo que se realiza la polimerización por dos vías, vía electroquímica y vía química, esta última catalizada por los protones.

Como consecuencia en las proximidades del electrodo habrá un gradiente de pH, dando lugar no sólo a que las capas de electrolito cercanas al electrodo tengan un carácter más ácido que el seno de la disolución, sino también que estos protones se descarguen en el contraelectrodo provocando un desprendimiento gaseoso. Este fenómeno ha sido descrito por Pletcher y col.⁹⁶

para la electrodeposición del polipirrol. En los trabajos realizados por Beck¹²² y Fernández Otero¹⁰⁹ se analiza la presencia de esta mayor concentración de protones en el microentorno de la superficie del electrodo. Tanto Kim y col.¹¹² como Zinger¹¹¹ han comprobado que la adición de protones al medio utilizado en la síntesis del polipirrol favorece la polimerización, tanto si se realiza por vía electroquímica como por vía química. La polimerización vía química del pirrol en un medio ácido fuerte produce de forma alternativa anillos de pirrol insaturados y saturados¹²³. Estos últimos anillos lógicamente contribuyen negativamente en las propiedades conductoras del polímero incluso si están parcialmente saturados y son la causa de la generación de oligómeros que pasan a la disolución.

Basándonos en la discusión precedente se ha provocado la polimerización química del furano en medio acetonitrilo fuertemente acidulado, dando como resultado al cabo de unos minutos una coloración amarilla-naranja que con el tiempo, 7 horas, se ha ido transformando en marrón muy oscura, recordando la coloración de las fracciones de oligómeros desprendidos desde el electrodo en la electropolimerización y que se difunden hacia el seno de la disolución.

II.3.3. Análisis y discusión del mecanismo de nucleación

Los procesos de nucleación en los depósitos poliméricos cuando tienen lugar a potencial constante generalmente son dependientes del tiempo. La interpretación de los datos experimentales que se hace por aproximación a la formación de depósitos metálicos, lleva implícita la simplificación de considerar dos casos extremos dentro de las leyes de velocidad de nucleación. En un caso se considera una nucleación instantánea en la que se supone que todos los núcleos se forman al establecer el salto de potencial, y en el otro se estima que los núcleos aparecen a una velocidad constante después de un determinado tiempo.

De la variación de la corriente con el tiempo se va a obtener información para establecer el mecanismo de electrocristalización, aún en el caso de formación de depósitos metálicos la convolución de la curva experimental es difícil y por tanto el establecer el tipo de crecimiento y de nucleación. En este sentido la ayuda que aportan las diferentes técnicas ópticas, microscopía

electrónica de barrido o transmisión, o la microscopía de efecto túnel de barrido es insustituible.

En cualquier proceso electródico, el potencial aplicado al electrodo determina la velocidad de reacción. En el caso de una electrodeposición, metálica o no, además va a influir en la estructura del depósito pues aplicar un sobrepotencial bajo supone que la formación del electrodepósito se ha realizado durante un período de tiempo mayor lo que lleva unido una mejor constitución de la estructura cristalina. A medida que el valor del sobrepotencial se va haciendo mayor se constituyen depósitos policristalinos, nódulos o dendritas y depósitos pulverulentos de baja adhesión.

Dicho ésto, vamos a estudiar con el mayor detalle posible ajustándonos a las curvas experimentales obtenidas y analizadas anteriormente, la formación de las películas de PFu/ClO₄ motivo de este trabajo, según los diferentes tramos en los que hemos dividido la variación de la densidad de corriente con el tiempo (Figura II.15), teniendo siempre presente la diferencia sustancial existente entre un depósito metálico y uno polimérico.

A la generación de los electrodepósitos de polímeros se les aplica la teoría desarrollada para la deposición de metales, *electrocristalización*, por Thirsk y Fleishman¹⁰⁰, intentando encontrar analogías entre ambos procesos sin olvidar las grandes diferencias que se establecen entre ellos, por ejemplo, cuando se forma una fase polimérica, en algunos casos es una mezcla de estructuras cristalinas y amorfas, pero en la mayoría de ellos es una estructura completamente amorfa, sin embargo un depósito metálico siempre es cristalino.

En los cronoamperogramas de síntesis del depósito de PFu/ClO₄ (Figuras II.16 y II.17) se han establecido las coordenadas t_0 y j_0 para el mínimo II que como se ha visto en algunos casos no está bien definido (películas C y D). Para aquellos casos en los que sí lo está (películas A y B) se observa que j_0 aumenta a medida que lo hace el sobrepotencial lo que induce a pensar que ya en las primeras etapas iniciales hay formación de centros de crecimiento. Esto se ha podido confirmar a través del cálculo de Q_0 , densidad de carga correspondiente al área cubierta por el cronoamperograma hasta el mínimo II, y cuyos valores son del mismo orden de magnitud que el obtenido en la película A_{2,8} a 1 s (Tabla II.4) y como puede comprobarse en la Tabla II.6. El depósito obtenido en la película A_{2,8} a 1 s puede observarse en las micrografías correspondientes a las Figuras IV.29 a IV.31.

Tabla II.6. Densidades de carga hasta el punto mínimo (II) y hasta el máximo (V) de los cronoamperogramas de obtención de las películas de PFu/ ClO_4 y la relación entre los parámetros correspondientes al máximo de las Figuras II.16 y II.17.

Película	Q_0 ($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Q_m ($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$J_m \cdot t_m / Q_m$
A _{1,7}	8,9	-	-
A _{1,9}	7,4	-	-
A _{2,1}	14,9	330,7	0,55
A _{2,3}	5,1	149,6	0,47
B _{1,7}	10,6	-	-
B _{1,9}	9,6	-	-
B _{2,1}	7,4	213,0	0,48
B _{2,3}	3,4	312,9	0,51
C _{1,9}	0,0	246,0	0,46
C _{2,1}	32,1	512,9	0,53
C _{2,3}	0,0	70,4	0,54
D _{1,7}	0,0	143,3	0,53
D _{1,9}	0,0	108,7	0,47
D _{2,1}	0,0	294,0	0,53
D _{2,3}	0,0	267,4	0,53

El valor de Q_0 correspondiente al depósito de la Figura IV.29.b. es $8,64 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, es decir, es la densidad de carga consumida para obtener una densidad de nucleación de $1,71 \text{ nódulos}/\mu\text{m}^2$. Los valores de Q_0 calculados para las películas A y B muestran una buena dependencia con el sobrepotencial aplicado, disminuyen a medida que éste es más positivo e igualmente indican

claramente que el proceso de nucleación y crecimiento empieza antes del valor del tiempo de polimerización, t_0 , solapándose ambos procesos con la carga de la doble capa.

Igual que j_0 , t_0 también depende del sobrepotencial. En la Figura II.27 queda reflejada esta dependencia según la relación $\ln t_0 = a_0 \eta_0 + b$ en la que la pendiente para las películas B es $a_0 = -2,3 \pm 0,2$. Comparando este valor con el obtenido para la formación del poliparafenileno (-13 ± 1)¹²⁴ se concluye que éste es un orden de magnitud superior en el parafenileno lo que supone que los procesos que tienen lugar hasta el mínimo II (Figura II.15) son más lentos comparativamente en el caso de las películas de PFu/ ClO_4 .

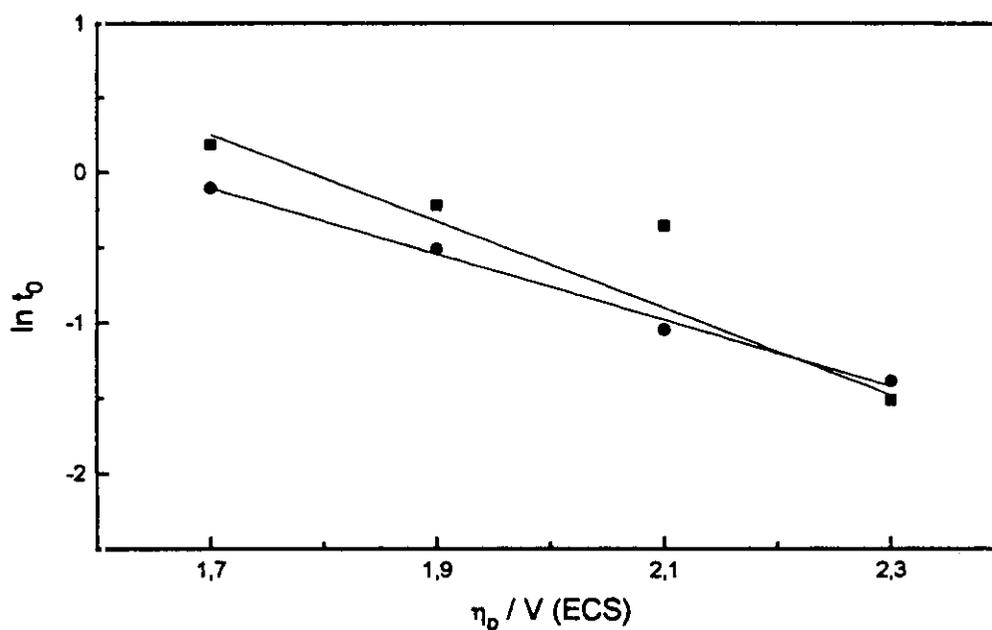


Figura II.27. Representación de $\ln t_0$ en función de η_p para las películas A (■) y B (●) de PFu/ ClO_4 .

En base a las anteriores consideraciones que confirman que el proceso de nucleación y crecimiento empieza a tiempos inferiores a t_0 y que por tanto transcurrirá simultánea o inmediatamente después que la carga de la doble capa, pues en ello se emplea una fracción de tiempo de milisegundos, se ha realizado el análisis de los cronoamperogramas a tiempos inferiores y superiores a t_0 .

Para $t < t_0$

Considerando que la formación de la nueva fase puede estar controlada por la transferencia de materia hacia un electrodo plano en una disolución sin agitar, se puede aplicar la relación entre la corriente y el tiempo dada por la ecuación de Cottrell (II.3) que al aplicarla a tiempos cortos se evita la posible interferencia debida a la convección de las especies presentes en el medio, siendo el número de electrones intercambiados en el proceso, $2,25^{125}$.

Se han obtenido relaciones lineales en aquellas películas en las que por el trazado del cronoamperograma de síntesis se han podido evaluar las densidades de corriente de polimerización para estos tiempos tan cortos, considerando un mismo valor del sobrepotencial (2,1 V) y diferentes concentraciones de monómero y electrolito. En el caso de la electropolimerización del tiofeno también se han encontrado este tipo de relaciones lineales⁷⁹. Así en la Figura II.28 se ve que cuando la concentración de electrolito es la misma y la del monómero el doble (películas A y C) las pendientes de la representación j frente a $t^{-1/2}$ del tramo I-II en los correspondientes transitorios $j-t_p$ para estas películas (Figuras II.16.a y II.17.a) son $10,6 \pm 1,2$ y $15,0 \pm 1,5$, respectivamente. Estos valores indican que la densidad de corriente de polimerización es sensible a las variaciones de las concentraciones del furano y del electrolito, aunque respecto de este último en menor cuantía. Esto se deduce al comparar las pendientes obtenidas en esta misma representación para las películas C cuya concentración de perclorato sódico es 0,1 M y para las películas B en las que la concentración de electrolito es 0,2 M y cuyas pendientes son $15,0 \pm 0,7$ y $13,5 \pm 1,5$, respectivamente.

A partir de la ecuación de Cottrell e introduciendo el valor de estas pendientes es posible calcular el valor del coeficiente de difusión de los iones presentes en el medio electrolítico. Se han encontrado valores para el coeficiente de difusión del monómero, D , iguales a $0,74 \cdot 10^{-6}$, $0,37 \cdot 10^{-6}$ y $0,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para las condiciones de concentraciones de las películas A, C y B, respectivamente. Es decir que a condiciones de igual concentración de electrolito y doble del furano (películas A y C), el valor del coeficiente de difusión del monómero disminuye a la mitad y para condiciones de igual concentración del monómero y doble de perclorato sódico (películas C y B) el valor del coeficiente de difusión del furano disminuye ligeramente. Esta disminución que se da en ambos casos se puede considerar semejante al hecho general observado en los electrolitos, en los que el valor de D disminuye a medida que la concentración aumenta.

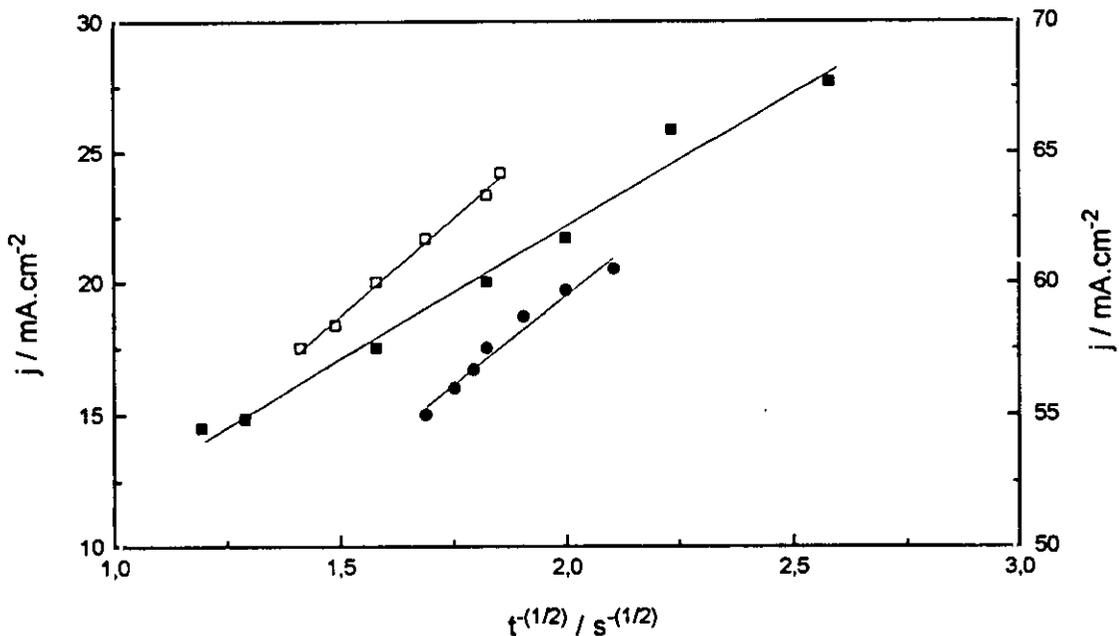


Figura II.28. Relación j frente a $t^{-1/2}$ para $t < t_0$ en la formación de películas de PFu/ClO₄ a $\eta_p = 2,1$ V, en disoluciones con diferente concentración de furano: [Fu] = 0,1 M, películas A (■) y [Fu] = 0,2 M, películas C (□); y en disoluciones con diferente concentración de electrolito: [NaClO₄] = 0,1 M, películas A(■) y [NaClO₄] = 0,2 M, películas B(●).

Es interesante comentar que el valor del coeficiente de difusión calculado en esta memoria para el furano es dos ordenes de magnitud menor que el obtenido por Raymond y col.¹²⁶ para el pirrol.

La movilidad de los iones en los procesos de difusión se afecta menos con los cambios en la concentración que cuando la carga se transporta por medio de un campo eléctrico externo. La distinta concentración influye en la movilidad bien retardando, acelerando o sin tener ningún efecto, según el tipo de los iones. Es interesante tener presente que en presencia de un campo eléctrico un aumento de concentración siempre reduce la movilidad iónica. Por tanto, la diferencia entre ambos fenómenos de transporte está en el hecho de que la difusión de los iones se realiza por el movimiento de los cationes y de los aniones en la misma dirección, ésto provoca que las especies más rápidas sean retardadas por la más lentas y a la inversa, mientras que cuando fluye

una corriente eléctrica, los iones con diferente carga se mueven en direcciones opuestas por lo que existe un efecto de frenado mutuo.

En estas películas (A, C y B) el valor del coeficiente de difusión del monómero, se reduce por el efecto de su mayor concentración ya mencionado y del acoplamiento radical-cación entre monómeros dando entidades oligoméricas de mayor tamaño. Además si se tiene en cuenta que el valor del coeficiente de difusión para iones en disolución acuosa es del orden de $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ¹²⁷ se puede pensar que el proceso de difusión está dificultado no solamente por la formación de oligómeros, que también ocurre con otros monómeros, como el pirrol, sino por tener gran facilidad para formar especies hidroxiladas (PFu(OH⁻)) con la escasa presencia de agua y de oxígeno que haya en el medio de trabajo.

En el caso de otros polímeros conductores como el poliparafenileno¹²⁴ se observa una pequeña variación de estas pendientes en función de la concentración del monómero y un aumento lineal con la concentración del electrolito. Ambos comportamientos diferentes inducen a pensar que la variación de corriente es suficientemente compleja y que no se debe admitir exclusivamente que la difusión controle el proceso.

Para $t > t_0$

En esta zona de los cronoamperogramas se hace igualmente evidente que el proceso de formación del depósito de PFu/CIO₄ no está únicamente controlado por la difusión de las especies. Se ha representado $\ln(j - j_0)$ frente a $\ln(t - t_0)$ para todas las películas en las que es posible la medida de j_0 y t_0 y las relaciones lineales correspondientes se muestran en la Figura II.29. En ella se reflejan las pendientes de los tramos II-III y III-IV de los cronoamperogramas para las películas A y B obtenidas a los valores de sobrepotencial de 2,1 y 2,3 V.

Hay dos tramos lineales que se identifican con las etapas II-III y III-IV de los cronoamperogramas y cuyas pendientes, de forma bastante general aumentan con el sobrepotencial de síntesis. Para la etapa II-III la pendiente media en cada película es próxima, aunque inferior a 1,5 (para el poli(3-metiltiofeno) Chao y col.⁹⁹ obtienen el valor de 1,43) y para la etapa III-IV es ligeramente superior a 0,5.

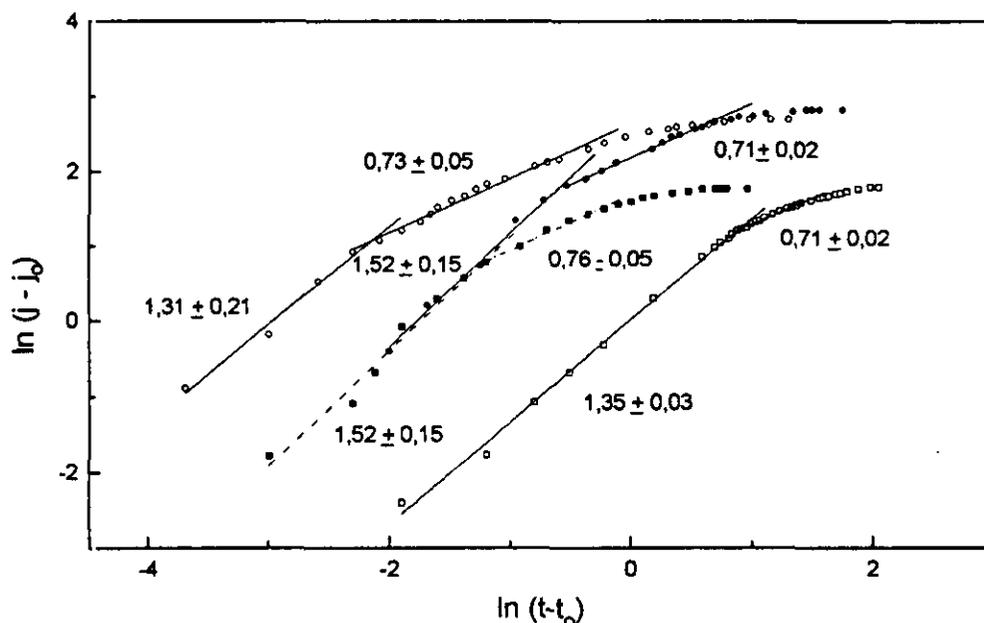


Figura II.29. Representación de $\ln(j - j_0)$ frente a $\ln(t - t_0)$ para las películas A (■) y B (●) de PFu/ClO₄ obtenidas a dos sobrepotenciales de deposición (2,1 y 2,3 V).

Una consecuencia inmediata es que la existencia de ambos tramos nos evidencia un cambio en el proceso de nucleación a lo largo de la síntesis. Primeramente (tramo II-III) a través de estos datos experimentales se deduce una nucleación progresiva puesto que el valor del exponente n del tiempo, en la relación entre la densidad de corriente y este parámetro está cercano al valor de $n = 3/2$ (ecuación II.39). Según la teoría de electrocristalización este valor corresponde a un crecimiento tridimensional (3D). Este crecimiento está cinéticamente controlado por difusión plana de núcleos hemisféricos aislados generados con un mecanismo de nucleación progresiva.

Completa por tanto este estudio la representación de $(j - j_0)^{2/3}$ frente a t (Ecuación II.39) para el tramo II-III (ver Figura II.30). Se encuentran relaciones lineales para todas las películas que se pueden expresar de la siguiente forma: $(j - j_0)^{2/3} = ht + b$.

Esta relación nos permite el cálculo del valor de t_0 ($t_0 = -b/h$) y contrastarlo con el leído directamente del transitorio $j - t_p$. Como se observa en la Tabla II.2 hay una coincidencia bastante

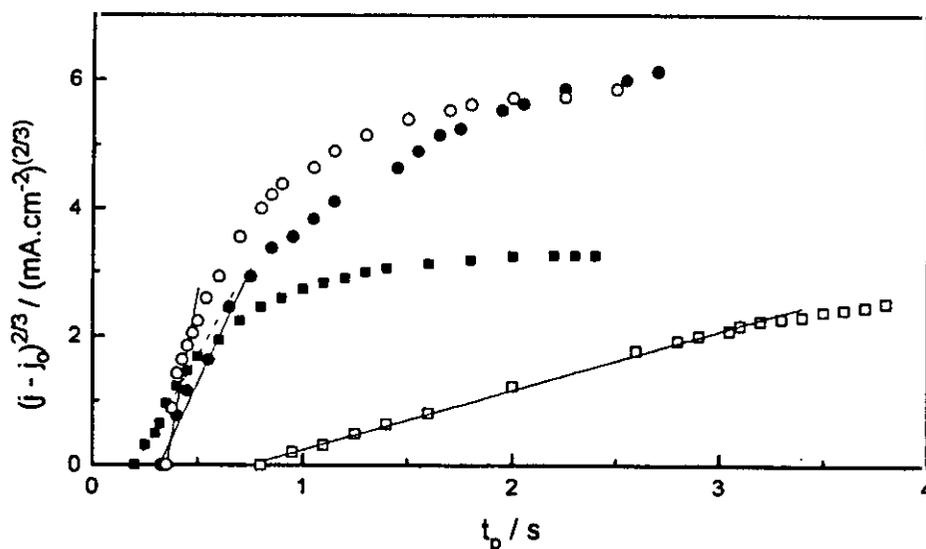


Figura II.30. Representación de $(j - j_0)^{2/3}$ frente a t para las películas de PFu/ClO₄ denominadas A_{2,1} (□), A_{2,3} (■), B_{2,1} (○) y B_{2,3} (●).

buena para todas las películas en las que se ha podido tener el valor de t_0 experimental. En la Figura II.30 se muestra la relación lineal obtenida para las películas A_{2,1}, A_{2,3} y B_{2,1}, B_{2,3}.

En la Figura II.29 con el aumento del tiempo, tramo III-IV, se obtiene una pendiente próxima a 1/2 lo que nos lleva a admitir, según la teoría de la electrocristalización de metales, un crecimiento 3D de núcleos hemisféricos cinéticamente controlados por difusión esférica con una nucleación instantánea (Ecuación II.38).

Por consiguiente, nos encontramos con una evolución del mecanismo de formación del depósito polimérico en función del tiempo. Siempre hay un crecimiento tridimensional de núcleos hemisféricos cinéticamente controlado por difusión que en las primeras décimas de segundo ($t_p < 1$ s) da lugar a un depósito originado en un proceso de nucleación progresiva. Con el aumento del tiempo (valores correspondientes al tramo III-IV, Figura II.15 y Tabla II.2), la nucleación tiende a ser instantánea conforme a los datos experimentales que se reflejan en la Figura II.29. Además, en apoyo de esta evolución del proceso de nucleación está el considerar que en los

valores del tiempo de electropolimerización correspondientes al máximo V es difícil admitir que los núcleos permanezcan independientes entre sí según se desprende de la observación del estudio morfológico (IV.32 - IV.34) por lo que se debe considerar un efecto de solapamiento entre los nódulos del depósito polimérico y aplicar el teorema de Avrami para crecimiento tridimensional de núcleos hemiesféricos distribuidos al azar bajo un control difusional.

Planteada así la formación de la nueva fase polimérica para tiempos largos la intensidad estará ligada al tiempo a través de una relación de este tipo: $j = a \exp(bt)$ que según la teoría de la electrocristalización para un crecimiento tridimensional de núcleos hemiesféricos controlados por difusión con nucleación instantánea viene dada por la ecuación II.40. Se han aplicado las condiciones de máximo en la función para obtener los valores de t_m y j_m . El producto de ambas magnitudes relacionado con el valor de la carga asociada a este máximo ($j_m t_m / Q_m$) se utiliza como criterio para dilucidar el tipo de nucleación que ha tenido lugar. Así, se considera que es progresiva cuando su valor es 1,0 e instantánea cuando es 0,6⁹⁵. Para la formación de las películas PFu/CIO₄ esta relación se ha incluido en la Tabla II.6. y como puede verse su valor está en el entorno de 0,5, cercano al establecido para un mecanismo de nucleación instantánea.

Las expresiones exponenciales para los diferentes tipos de nucleación y de crecimiento suelen expresarse en términos de magnitudes reducidas^{120, 128}, como ya se ha comentado en el apartado II.1.5.3. Así, en las Figuras II.31 y II.32 se han representado de j^2/j_m^2 frente a t/t_m y se muestra el trazado de los puntos experimentales frente al de las curvas teóricas de acuerdo con las dos expresiones anteriores (ver ecuaciones II.46 y II.47), para las películas A_{2,1}, A_{2,3}, B_{2,1}, B_{2,3}, C_{1,9}, C_{2,1}, C_{2,3}, D_{1,7}, D_{1,9}, D_{2,1} y D_{2,3}. Los datos se han tomado de los recogidos en la Tabla II.2 y como puede observarse los valores experimentales se ajustan mejor a la función teórica que representa la nucleación instantánea, tanto para los valores del tiempo anteriores al máximo, es decir, los tramos III-IV y IV-V como para el máximo V.

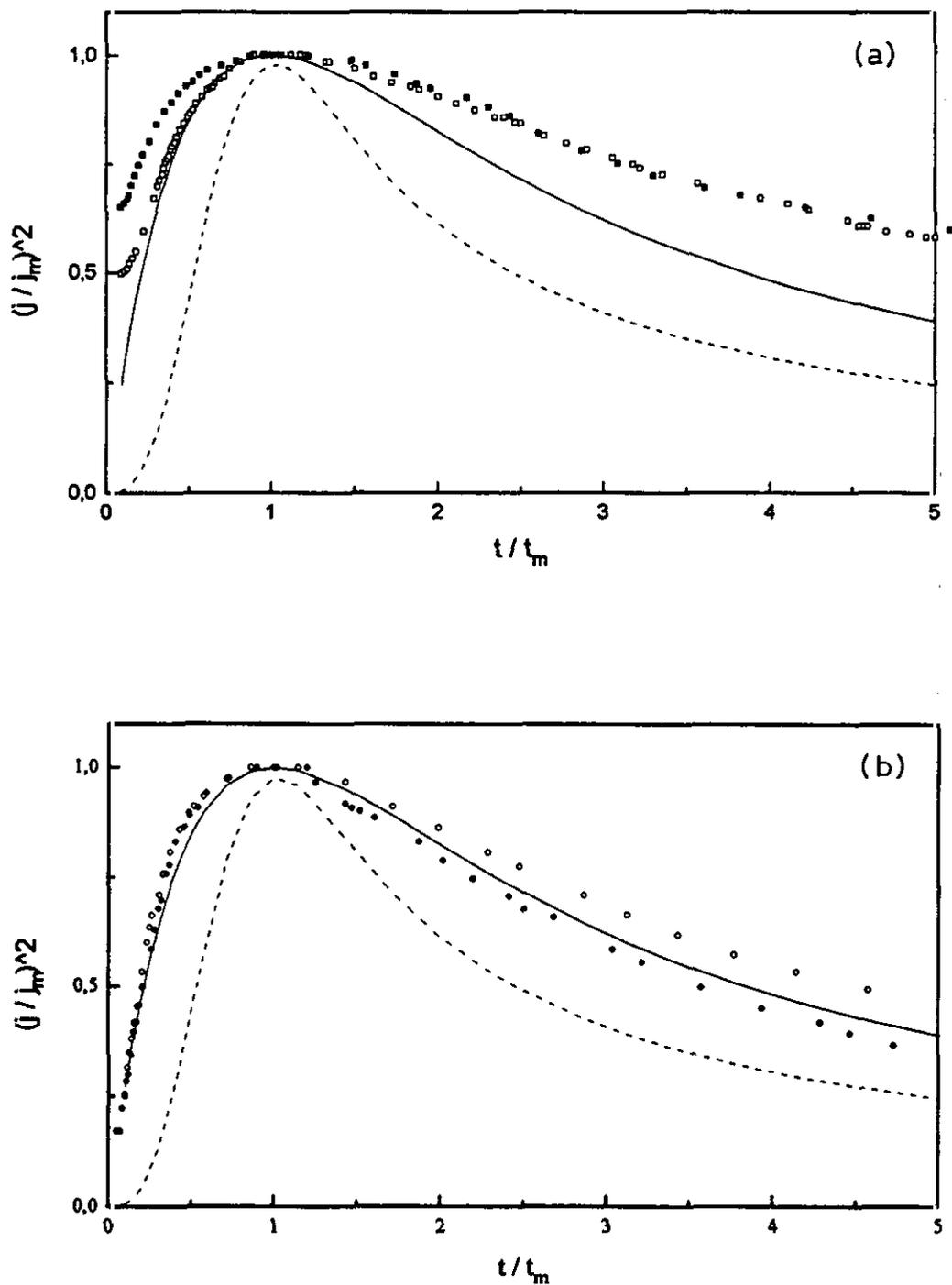


Figura II.31. Representación de $(j/j_m)^2$ frente a t/t_m , (—) nucleación instantánea teórica, (- - -) nucleación progresiva teórica. (a) Películas A ((\square) $A_{2,1}$, (\blacksquare) $A_{2,3}$); (b) Películas B ((\circ) $B_{2,1}$, (\bullet) $B_{2,3}$).

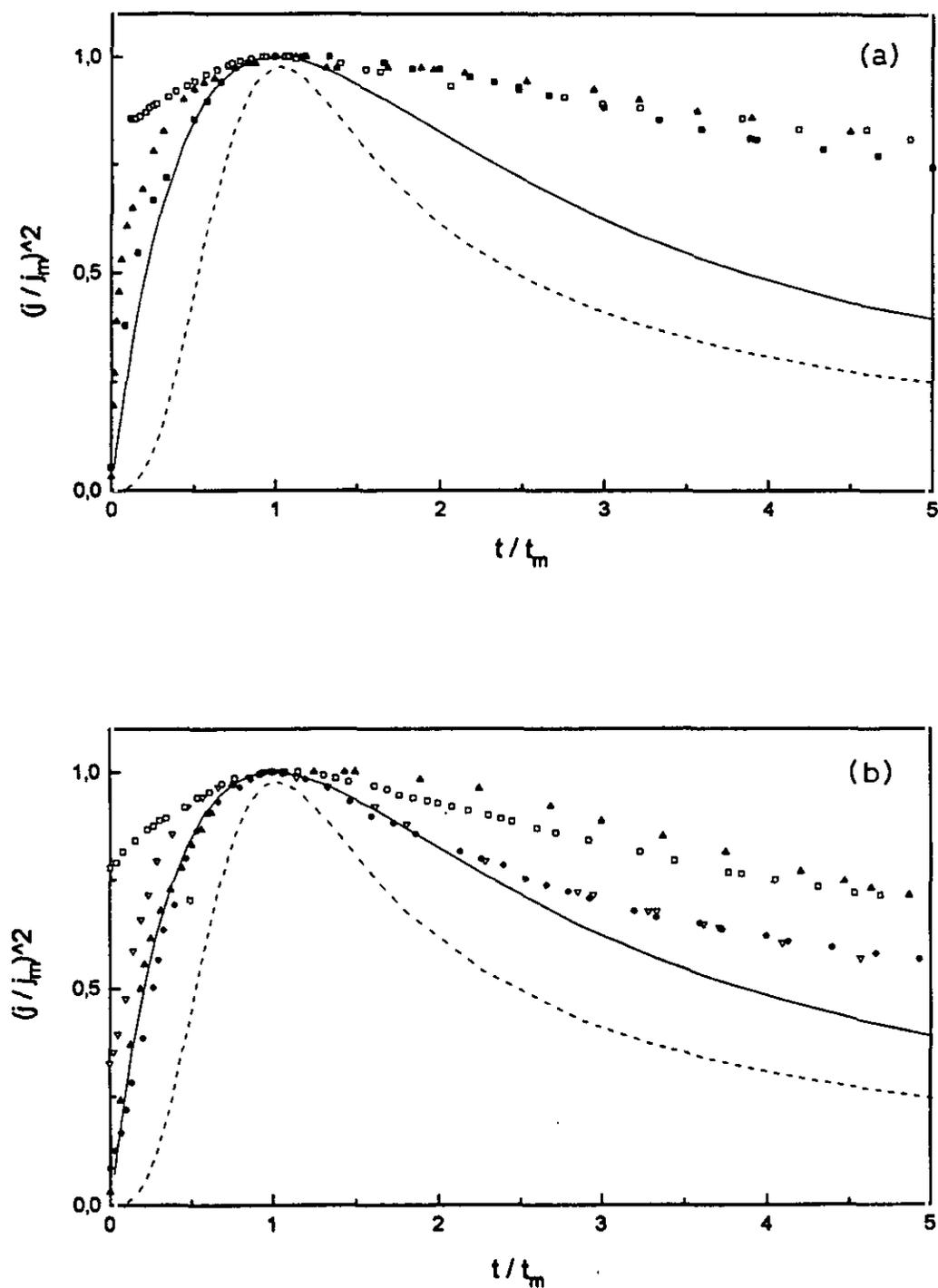


Figura II.32. Representación de $(j/j_m)^2$ frente a t/t_m , (—) nucleación instantánea teórica, (---) nucleación progresiva teórica. (a) Películas C (Δ) $C_{1,9}$, (\square) $C_{2,1}$, (\blacksquare) $C_{2,3}$; (b) Películas D (∇) $D_{1,7}$, (Δ) $D_{1,9}$, (\circ) $D_{2,1}$, (\bullet) $D_{2,3}$.

II.3.4 Caracterización electroquímica de las películas de PFu/CIO₄ por voltametría cíclica

II.3.4.1 Descripción de los voltamogramas

Una vez efectuada la síntesis de las películas de PFu/CIO₄, se lavaron con la disolución de fondo y acto seguido en otra célula se procedió a su caracterización voltamétrica en el mismo medio en el que habían sido obtenidas, ahora sin monómero.

Con este fin, se sometieron a un barrido de potenciales a partir del potencial de reposo del electrodo cubierto de polímero hasta un estado de oxidación elevado, a una velocidad de barrido de potenciales, v , de 30 mV.s⁻¹. En todos los estudios se ha tomado el segundo ciclo completo como representativo del comportamiento del polímero una vez alcanzado un estado estable en su estructura pues el cambio entre el primer voltamograma y los siguientes es más pronunciado que entre los últimos; este cambio es atribuido a una relajación de la estructura del polímero^{121,132}.

La descripción de la caracterización de las películas de PFu/CIO₄ se inicia con aquellas que fueron obtenidas según la relación de concentraciones [monómero]/[electrolito] = 1 y dentro de éstas con las obtenidas a los sobrepotenciales más bajos de los cuatro valores que se habían seleccionado, es decir, las películas denominadas A_{1,7}, A_{1,9}, B_{1,7} y B_{1,9}, y se continua con las obtenidas a los sobrepotenciales más altos A_{2,1}, A_{2,3}, B_{2,1} y B_{2,3}.

Como ya se ha descrito en la parte correspondiente a la síntesis, Tabla II.1, las primeras películas son amarillas (películas A_{1,7} y A_{1,9}) y amarillo-pardas (películas B_{1,7} y B_{1,9}) respectivamente, por consiguiente de coloración completamente diferente de las obtenidas a los valores de potencial superiores. Sin embargo, no es esta la única diferencia que el polímero dopado con el anión perclorato presenta en función del sobrepotencial de síntesis, como se irá viendo en adelante.

A continuación, se establecen las analogías y diferencias que en el comportamiento electroquímico de estas películas se ha puesto de manifiesto.

II.3.4.1.1 Caracterización de las películas $A_{1,7}$ y $A_{1,9}$ de PFu/ ClO_4

Como método de trabajo se caracterizó el electrodo de platino en el mismo medio electrolítico de fondo (0,1 M NaClO_4 + MeCN) que el utilizado para el estudio electroquímico del polímero.

En la Figura II.33 se muestra el voltamograma (CV) obtenido, de forma reproducible para el electrodo de trabajo y se hace el montaje comparativo con los primeros CVs registrados para las películas $A_{1,7}$ y $A_{1,9}$ entre los límites de potencial -1,4 y 2,3 V y con una velocidad de barrido de potenciales de $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

El CV del platino, como era de esperar, muestra ausencia clara de las etapas de oxidación y reducción del oxígeno o del hidrógeno adsorbido y que son característicos del comportamiento voltamétrico de este metal en medio acuoso^{88,130,132}. Las amplias ondas que en ambos semiciclos se detectan están identificadas y numeradas en la Tabla II.10.

Tabla II.10. Parámetros de caracterización del electrodo de platino en 0,1 M NaClO_4 + MeCN y en 0,2 M NaClO_4 + MeCN.

Onda	$\text{NaClO}_4/\text{MeCN}: 0.1\text{M}$			$\text{NaClO}_4/\text{MeCN}: 0.2\text{M}$		
	E_p (V)	j_p ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Q^T ($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)	E_p (V)	j_p ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Q^T ($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Ciclo Anódico			4,52		7-2-92	2,40
1	-1,1	5,2		-1,1	8,3	
2	-0,5	6,3		-0,5	10,4	
3	1,25	34,4		-	-	
4	1,74	7,3		-	-	
Ciclo Catódico			2,98			2,06
2'	-0,8	-52,1		-0,9	-37,5	
3'	-0,2	-39,6		-0,2	-25,0	
4'	0,56	-27,1		-0,6	-7,3	

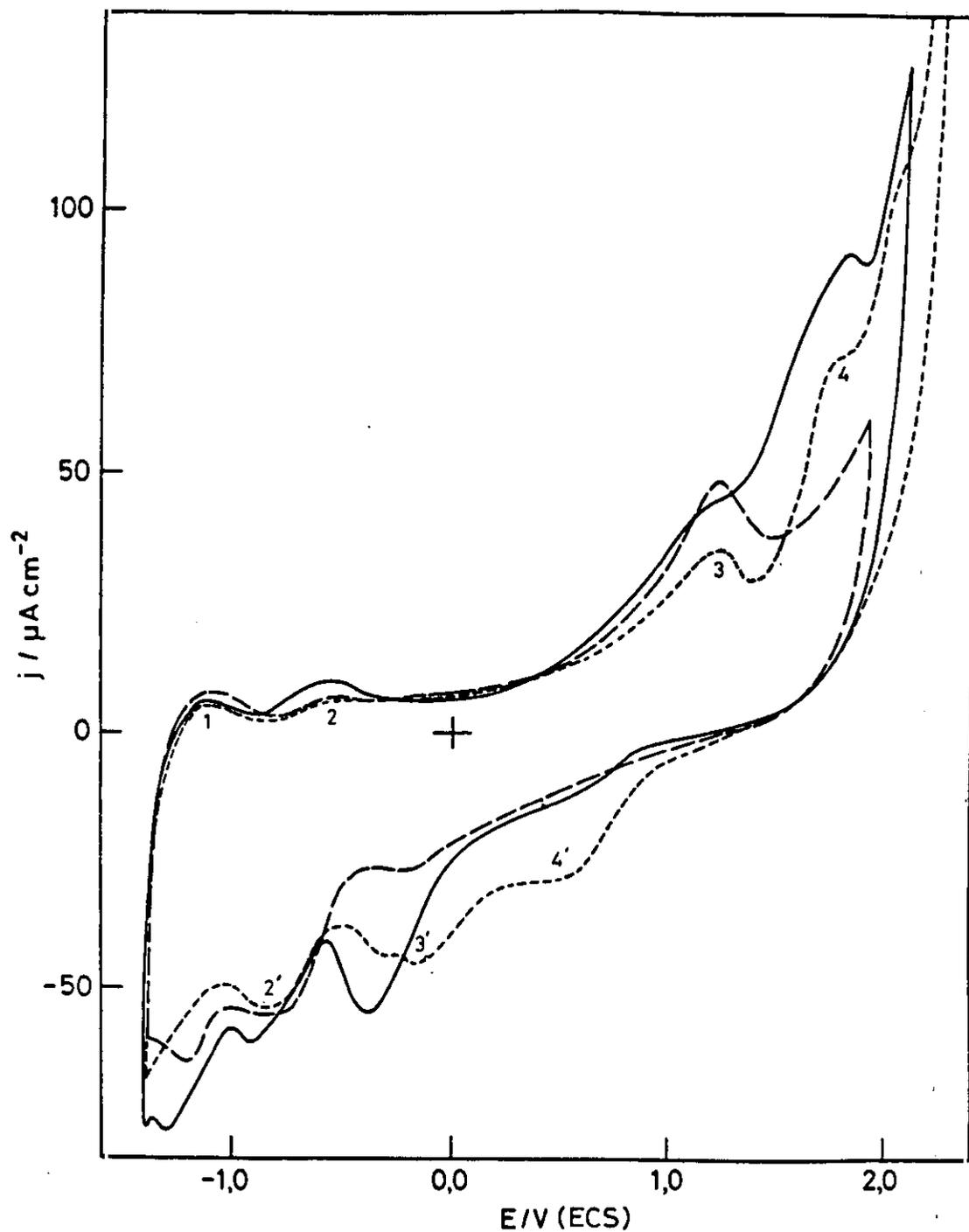


Figura II.33. Montaje comparativo de los voltamogramas del platino (- - -) y de las películas de PFu/CuO_4 , $A_{1,7}$ (—) y $A_{1,9}$ (—) en $0,1 \text{ M NaClO}_4 + \text{MeCN}$ a $v = 30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Como puede verse el primer ciclo de cada una de las películas amarillas del PFu/ ClO_4 muestra una semejanza prácticamente total con el del platino. El fino depósito amarillo que en principio había, comienza a disolverse con el trazado de los voltamogramas y al cabo de unos pocos, aparece el electrodo de platino completamente brillante. Razón por la que en este caso se consideró el primer voltamograma.

II.3.4.1.2. Caracterización de las películas $B_{1,7}$ y $B_{1,9}$ de PFu/ ClO_4

El CV de caracterización del electrodo de platino en el medio electrolítico utilizado con las películas B (0.2 M NaClO_4 + MeCN) se muestra en la Figura II.34. En esta figura se ha hecho el montaje de este voltamograma y los correspondientes a las películas amarillo-marrones, $B_{1,7}$ y $B_{1,9}$. Todos ellos se trazaron entre los mismos límites y a una velocidad de barrido de potenciales de 30 mV/s.

Como en el caso de las películas A, la semejanza de comportamiento con el platino explica que al cabo de unos ciclados el electrodo apareciera brillante como en el caso anterior.

Por comparación de las Figuras II.33 y II.34 y en la Tabla II.10 se pone de manifiesto que la carga que cubre el ciclo completo del electrodo de platino en la Figura II.33 es mayor que en la Figura II.34. La superficie del electrodo se había sometido al tratamiento de pulido mecánico y limpieza habitual descrito en la parte experimental, en ambos casos. Por tanto, la disminución de carga cuando la concentración del NaClO_4 es 0,2 M parece indicar una mayor adsorción del ión perclorato sobre la superficie electródica, inhibiendo su oxidación y reducción, aún siendo débiles estos procesos, como se ha indicado.

II.3.4.1.3. Caracterización de las películas $A_{2,1}$, $A_{2,3}$, $B_{2,1}$ y $B_{2,3}$ de PFu/ ClO_4

En la Figura II.35 se recogen los cuatro primeros voltamogramas de estas películas en sus correspondientes electrolitos de fondo, como se describe en la Tabla II.1, son negras. Durante el trazado de estos CVs no se aprecia ningún cambio en su color negro. Presentan diversas ondas a lo largo del ciclo de oxidación correspondientes a las diferentes etapas de dopado

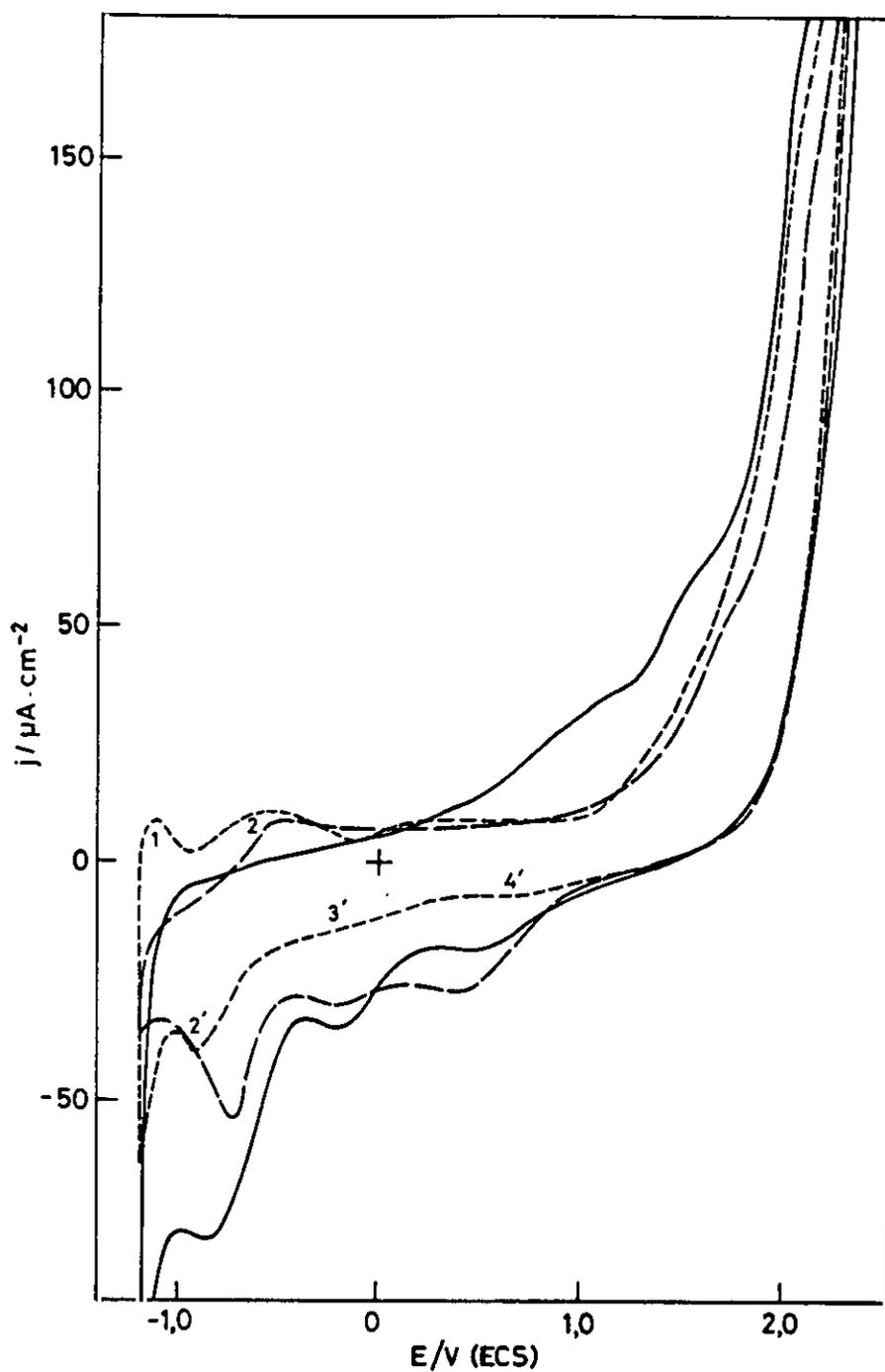


Figura II.34. Montaje comparativo de los voltamogramas del platino (- - -) y de las películas de PFu/ClO₄, B_{1,7} (—) y B_{1,9} (—) en 0,2 M NaClO₄ + MeCN a $v = 30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

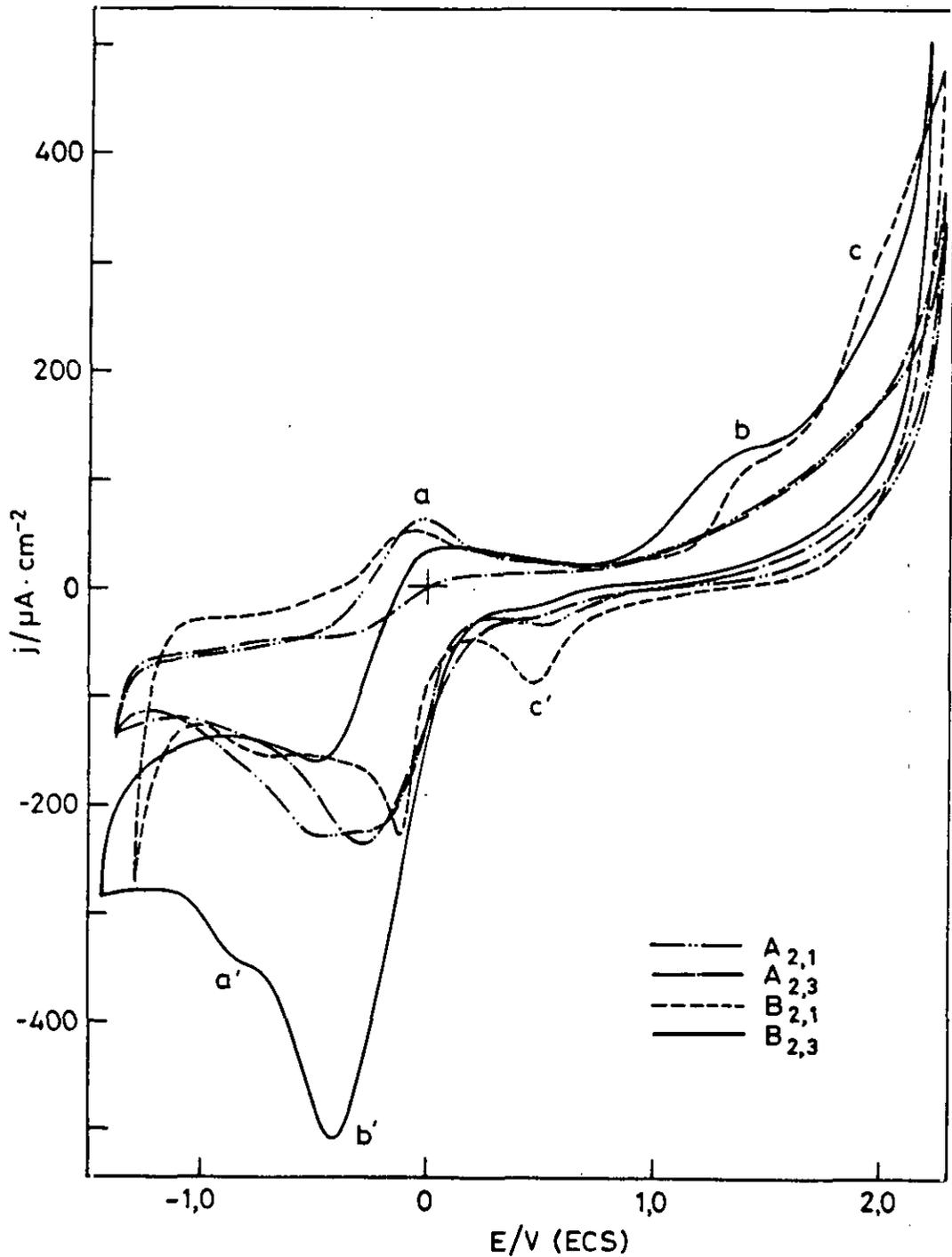


Figura II.35. Voltamogramas de caracterización entre -1,4 y 2,3 V de las películas $A_{2,1}$ y $A_{2,3}$ en 0,1 M NaClO_4 + MeCN y de las películas $B_{2,1}$ y $B_{2,3}$ en 0,2 M NaClO_4 + MeCN. $v = 30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

con el anión perclorato y que se han nombrado **a**, **b** y **c** y las correspondientes en el ciclo de reducción, producto de las etapas de desdopado, **c'**, **b'** y **a'**. Como puede verse existe una gran irreversibilidad entre las etapas oxidativas y reductoras debido a los valores de $\Delta E(\mathbf{a-a}') = 0,57\text{V}$; $\Delta E(\mathbf{b-b'}) = 0,70\text{ V}$; $\Delta E(\mathbf{c-c'}) = 0,88\text{ V}$. Conviene especificar que a lo largo de los primeros ciclos de cada película hay una evolución, no en cuanto a la posición de las ondas pero si en cuanto a su intensidad, como, queda de manifiesto en la Figura II.36 para la película $A_{2,1}$. Sin embargo existe una recuperación de la electroactividad de las películas cuando el ciclado es más prolongado, como se comentará más adelante

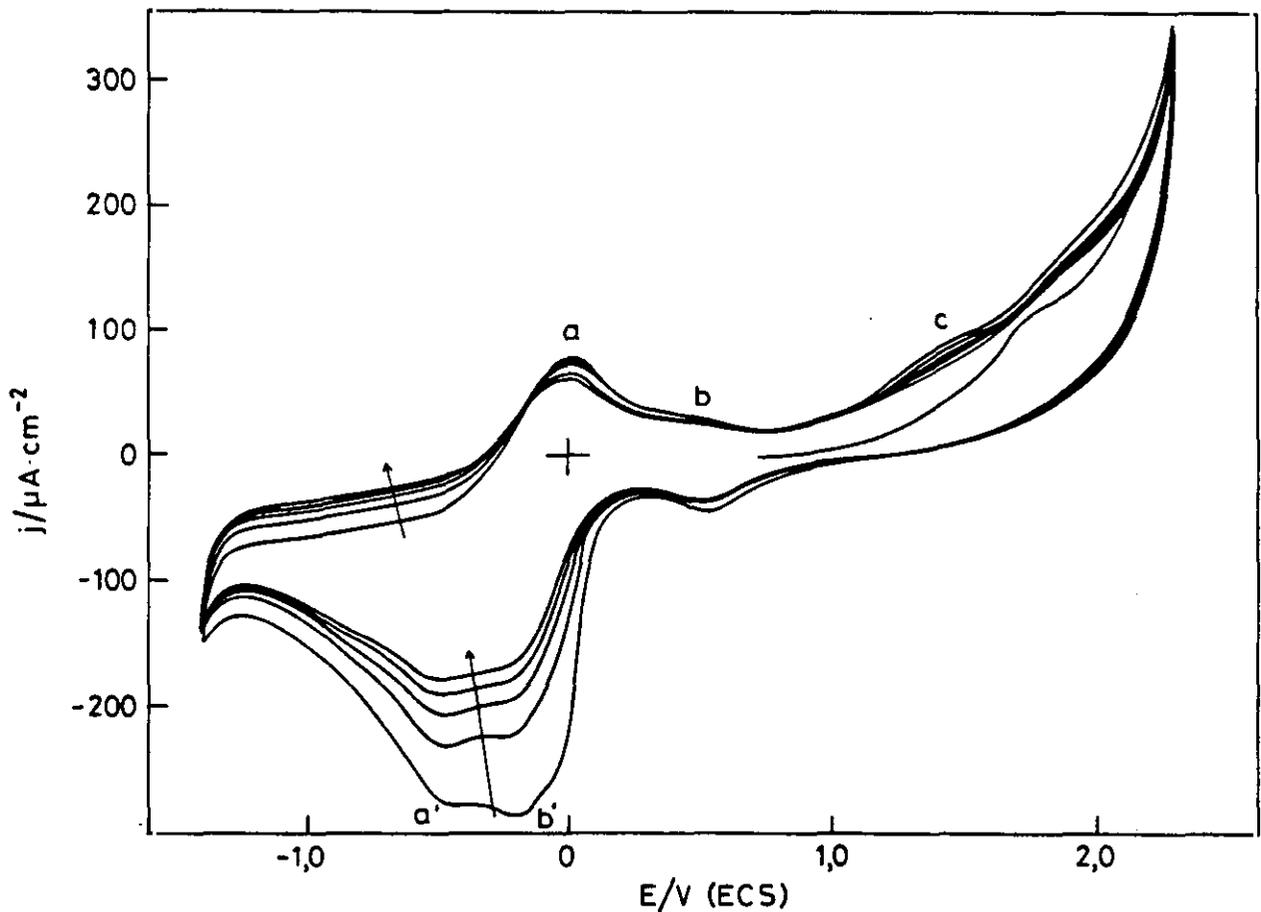


Figura II.36. Evolución de los procesos de dopado y desdopado en una película de PFu/ClO_4 , $A_{2,1}$, en los primeros cinco ciclos. $v = 30\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Por evaluación de la densidad de carga que abarca el proceso completo de oxidación (Q_{ox}^T) y de reducción (Q_{red}^T) del polímero en estas películas (Figura II.35), se deduce que generalmente la densidad de carga asociada a la oxidación es menor que la de reducción en cada película; ésto indica que a la reducción de los aniones perclorato (dopantes) que han entrado en la matriz del polímero durante las etapas de oxidación se suma a la reducción de aquellos aniones dopantes que han quedado retenidos en el polímero a lo largo de la síntesis (ver Tabla II.11).

Tabla II.11 Densidades de carga de oxidación y reducción totales y relación entre ambas de las películas de PFu/ ClO_4 obtenidas a 1,7, 1,9, 2,1 y 2,3 V con relación de concentraciones [monómero]/[electrolito] = 1 ó 2.

Película	Q_{ox}^T (mC·cm ⁻²)	Q_{red}^T (mC·cm ⁻²)	Q_{ox}^T/Q_{red}^T
A _{1,7}	1,78	1,57	0,88
A _{1,9}	1,45	1,36	0,93
A _{2,1}	8,56	11,54	1,35
A _{2,3}	7,59	10,81	1,42
B _{1,7}			
B _{1,9}			
B _{2,1}	9,63	7,06	0,73
B _{2,3}	10,77	23,08	2,14
D _{2,1}	8,26	11,74	1,42
D _{2,3}	8,67	7,95	0,92

En la Tabla II.11 se recogen las densidades de carga totales de oxidación y de reducción de estas películas. Resalta el menor valor que la Q_{ox}^T y la Q_{red}^T tienen en la película A_{2,3} respecto de la A_{2,1}, si bien la relación entre ambas es bastante semejante. Dado que las concentraciones de monómero y de electrolito usadas en la formación de ambas son las mismas, pero el sobrepotencial aplicado es mayor en aquella que tiene una capacidad de dopado menor (A_{2,3}), se

interpreta admitiendo que en esta película el polímero formado a este potencial está sobreoxidado o pasivado. Esto mismo se ha comprobado con otros polímeros conductores, tal es el caso de la polianilina¹³⁴.

II.3.4.1.4. Caracterización de las películas $D_{2,1}$ y $D_{2,3}$ de PFu/ClO_4

Se pasa ahora a describir los CVs de caracterización de aquellas películas obtenidas con $[\text{monómero}]/[\text{electrolito}] = 2$ y nos centramos en las $D_{2,1}$ y $D_{2,3}$, es decir, en aquellas películas en las que no sólo la concentración del monómero es el doble a la del electrolito sino que además es 0,4 M. Las razones son las siguientes:

Al aplicar en la síntesis los valores de sobrepotencial 1,7 y 1,9 V tanto en las condiciones de concentración de las películas llamadas C ($[\text{Fu}] = 0,2 \text{ M}$ y $[\text{NaClO}_4] = 0,1 \text{ M}$) como de las D ($[\text{Fu}] = 0,4 \text{ M}$ y $[\text{NaClO}_4] = 0,2 \text{ M}$) los cronoamperogramas obtenidos y estudiados en el Capítulo II.2 dieron como resultado sobre el electrodo de trabajo unas películas de color marrón (ver Tabla II.1). Transcurrido el tiempo con el que normalmente el electrodo quedaba recubierto completamente ($\approx 300 \text{ s}$) al sacarlas de la célula de síntesis, se observó que el depósito, en parte, se deslizaba por la superficie del platino y caía a la disolución. Sobre el electrodo quedaban al azar zonas del platino sin cubrir y otras cubiertas con el depósito. Evidentemente su adherencia al platino era muy pequeña y no se pudieron caracterizar. Se pone de manifiesto una vez más la importancia del valor del sobrepotencial empleado en la síntesis. Por tanto, los voltamogramas trazados para caracterizar estas películas serían poco representativos y no se han considerado.

La Figura II.37 muestra los CVs de caracterización de las películas de PFu/ClO_4 , $D_{2,1}$ y $D_{2,3}$, en la que los potenciales de los procesos de oxidación y de reducción del polímero están desplazados. Como en los casos anteriores la densidad de carga correspondiente al proceso de desdopado o desinserción del dopante (reducción) es mayor que la del dopado o inserción del dopante (oxidación). Dado que el CV de la película $D_{2,3}$ comienza a un potencial inicial más positivo, la relación entre ambas densidades de carga es muy próxima a la unidad (Tabla II.11).

Hay que decir que a lo largo de todos estos CVs de caracterización de las películas negras de PFu/ClO_4 no se ha observado ningún efecto electrocromico, lo que se señala como una

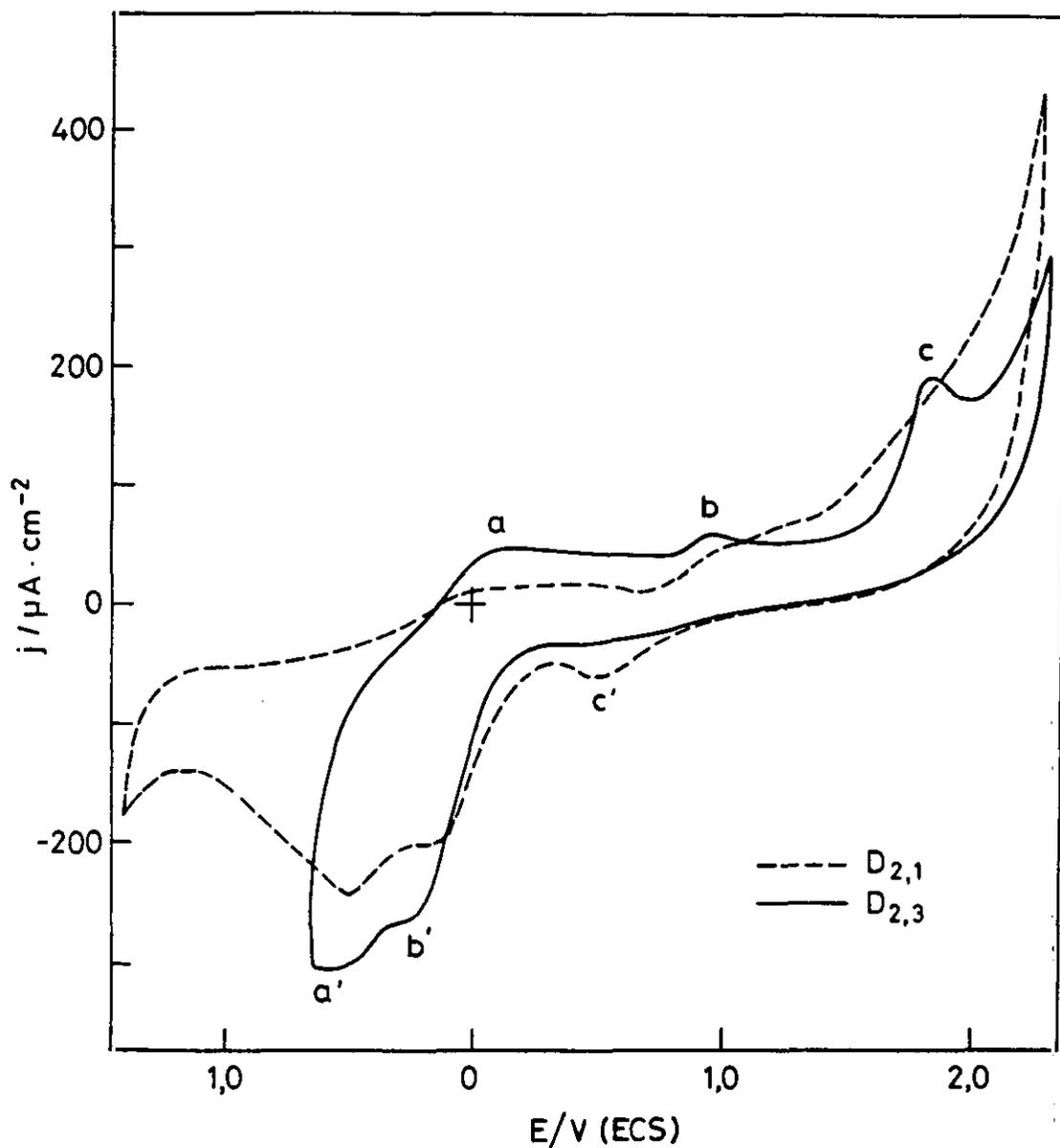


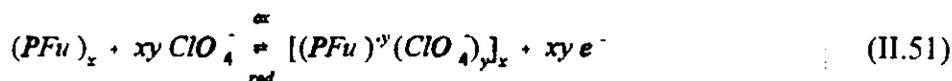
Figura II.37. Voltamogramas de caracterización entre -1,5 y 2,3 V de las películas D_{2,1} y D_{2,3} en 0,2 M NaClO₄ + MeCN. $\nu = 30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

diferencia incluso con el propio PFu, obtenido a partir del terfurano como monómero y CF₃SO₃ como dopante que al ciclarlo entre 0 y -0,75 V (ECS) cambia de amarillo a verde³³, con el PPy¹³⁵ o con la PAN¹³⁴.

II.3.4.2 Diferentes potenciales finales positivos en el estudio voltamperométrico

II.3.4.2.1 Películas de PFu/ClO₄ con relación [Fu]/[NaClO₄] = 1

Se ha de tener presente que al someter a una película de un polímero conductor adherida a un electrodo a potenciales positivos crecientes en el medio electrolítico de fondo, se están generando defectos electrónicos en su matriz, bien de tipo polarón (radical- catión) o bien de tipo bipolarón (catión-catión) capaces de provocar el proceso de dopado o inserción del contraanión en el polímero. Son defectos electrónicos que están en dependencia con el potencial aplicado. Igualmente cuando el potencial aplicado es negativo o menos positivo se está provocando la neutralización del estado anterior y la desinserción del dopante o el final del proceso de dopado. Esto se muestra en el esquema:



Por tanto, es sumamente útil el estudiar el comportamiento de las películas de PFu/ClO₄ al ser sometidas, por medio de ciclos voltamperométricos, a diferentes estados de oxidación modificando el límite positivo del ciclo anódico (E_F) en cada uno de ellos y manteniendo constante el potencial inicial (E_i). A lo largo de este estudio el valor constante de E_i fue -1,4 V, también se mantuvo constante la velocidad de barrido y la temperatura que fué la ambiental.

En las Figuras II.38 y II.39 se muestra una selección de los ciclos trazados hasta diferentes potenciales positivos en las películas A_{2,1} y A_{2,3}. En ambos casos cuando E_F = -0,4 V el voltamograma es muy simple, hay ausencia total de ondas que indiquen una inserción y desinserción clara del contra-anión. E_F se aumenta y al llegar a un valor de 0,5 V se perfila una onda ancha de oxidación que se ha denominado **a** y que puede agrupar varias etapas oxidativas del polímero con la generación de diferentes estados radical-catión o polarónicos considerados estados electrónicos intermediarios entre el estado aislante o reducido del polímero en el potencial inicial, y el de máxima oxidación o bipolarónico en el valor de E_F = 2,3 V. En los sucesivos ciclos esta onda se define mejor y su potencial varía entre los valores - 0,06 y - 0,12 V (películas A_{2,1}) y entre - 0,10 y - 0,12 V en la película A_{2,3}.

La correspondiente onda de reducción **a'** es igualmente ancha. A medida que E_F aumenta y

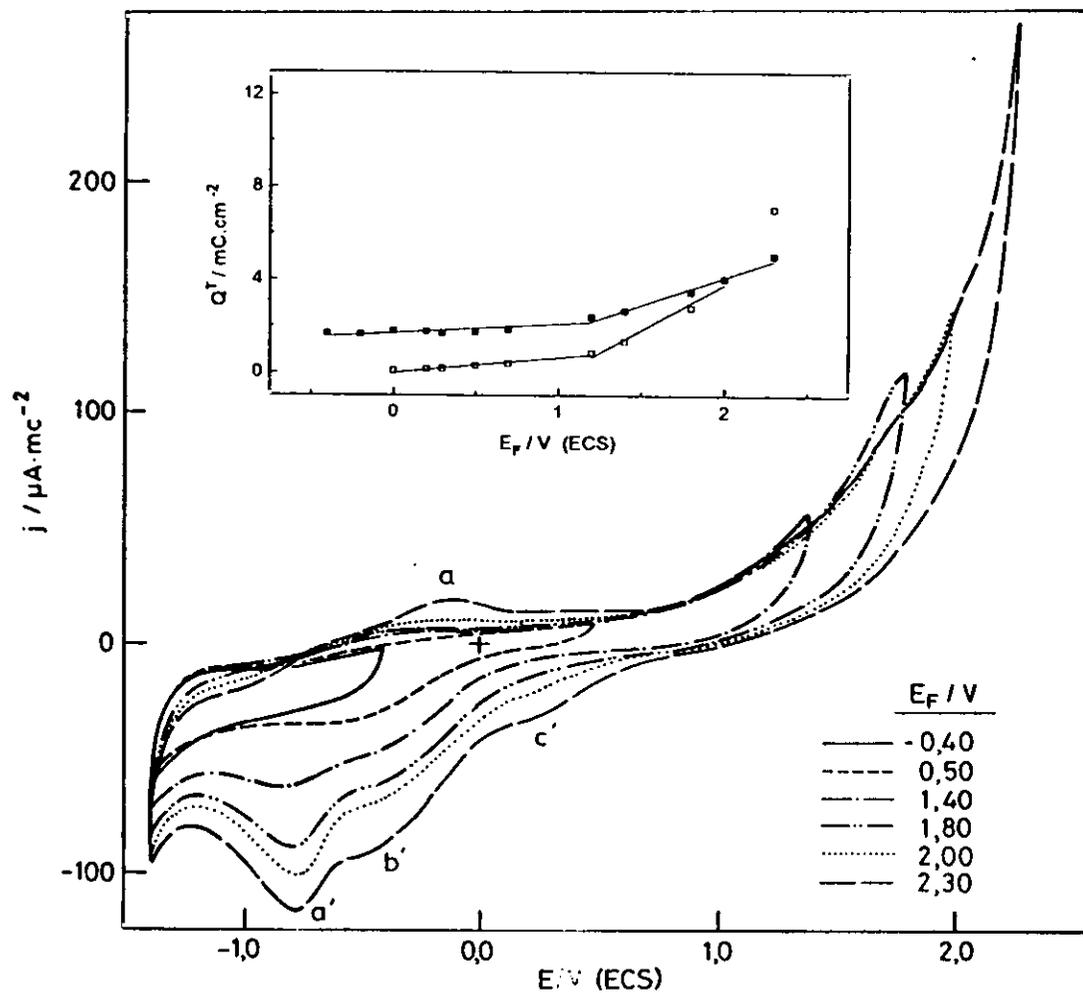


Figura II.38. Voltamogramas con diferentes potenciales finales de las películas $A_{2,1}$ de PFu/ClO_4 en $0,1 \text{ M NaClO}_4 + \text{MeCN}$. $E_i = -1,4 \text{ V}$, $v = 30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Recuadros: representación de las densidades de carga totales, de oxidación (\square), de reducción (\blacksquare) frente a los potenciales finales.

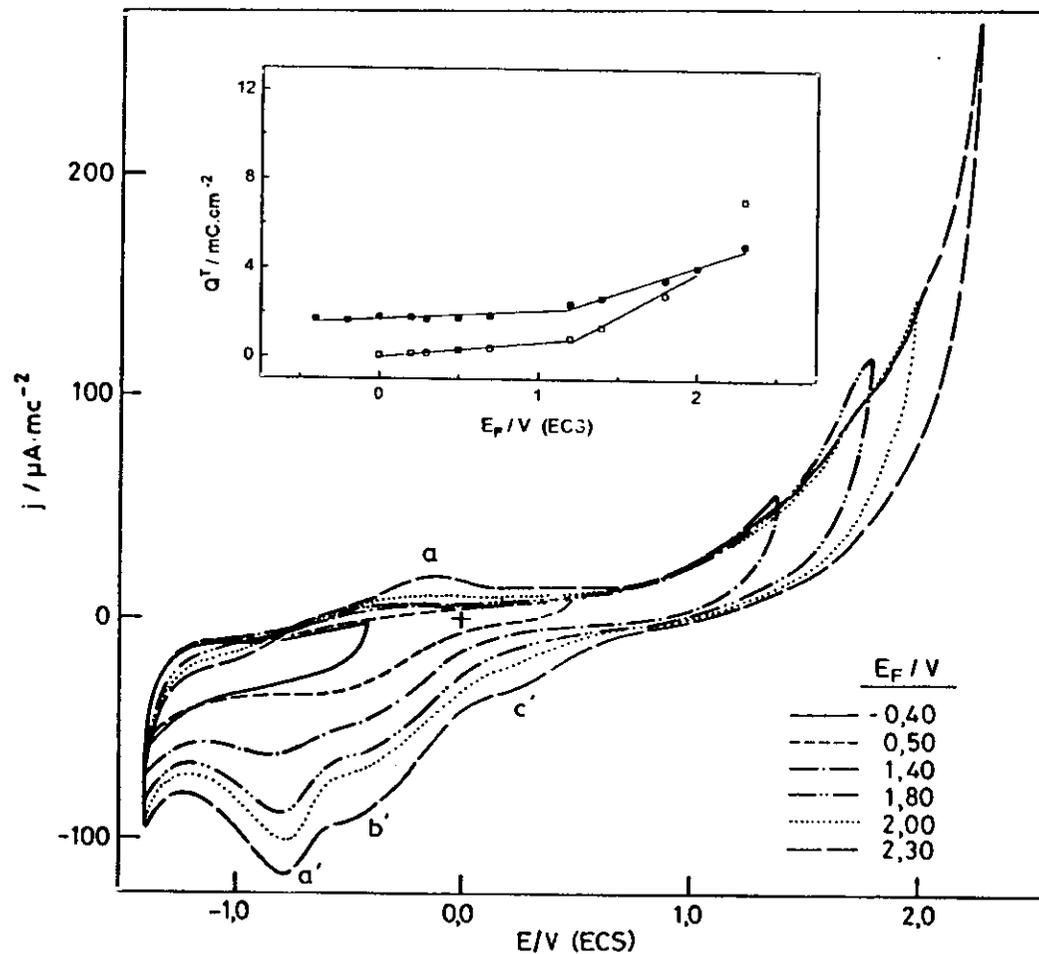


Figura II.39. Voltamogramas con diferentes potenciales finales de las películas $A_{2,3}$ de PFu/ClO₄ en 0,1 M NaClO₄ + MeCN. $E_i = -1,4$ V, $\nu = 30$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Recuadros: representación de las densidades de carga totales, de oxidación (\square), de reducción (\blacksquare) frente a los potenciales finales.

hasta un valor de 1,4 V se han ido formando estados polarónicos intermedios en el ciclo de oxidación que aunque no se diferencian específicamente, pues no se define la onda **b**, sí aparecen sus correspondientes ondas de reducción **a'** y **b'** a unos valores de potencial bastante constante. Igualmente se puede decir cuando $E_F \geq 1,8$ V para el ciclo de oxidación pues no se define ni la onda **b** ni la **c**; en este caso en el ciclo catódico aparece una nueva onda de reducción, **c'** cuyo valor de potencial se mantiene también constante al variar E_F .

Existe una irreversibilidad manifiesta entre los procesos redox descritos pues al evaluar la relación entre las densidades de corriente del par **a/a'** se obtiene un valor alejado de la unidad¹³⁶. En general, de la comparación de las Figuras II.38 y II.39 y para un mismo valor de E_F se deduce que la relación inserción/desinserción del dopante se facilita en las películas $A_{2,1}$ ya que las densidades de corriente de las ondas son aproximadamente iguales o mayores a las de las películas $A_{2,3}$ y los potenciales de las ondas de reducción son menos negativos en las películas $A_{2,1}$.

En los recuadros insertados en las Figuras II.38 y II.39 se han representado las densidades de carga totales de oxidación y de reducción (Q_{ox}^T y Q_{red}^T) en función de los potenciales finales positivos. En ambas figuras hay un suave aumento de las densidades de carga hasta que el límite positivo del ciclo alcanza un valor cercano a 1,2 V. Este hecho se interpreta admitiendo que hasta este valor del potencial final se han ido generando estados oxidativos en el polímero capaces de ligar al anión dopante débilmente aunque a cada valor de E_F en mayor cantidad, por lo que serán estados radical catión. En ambos casos (Figuras II.38 y II.39 y Tabla II.12) la densidad de carga de reducción (proceso de desdopado) es mayor que la de oxidación, además se observa que Q_{ox}^T (película $A_{2,1}$) es mayor que Q_{ox}^T (película $A_{2,3}$) para todos los valores de E_F . Esto último nos hace pensar que inicialmente la película $A_{2,3}$ estará más pasivada por haber sido obtenida a un sobrepotencial mayor. Glenis y col. han comprobado por comparación con diferentes aniones dopantes que con el $CF_3SO_3^-$ se obtienen películas de polifurano a un η_p menor y que tienen una mayor longitud de cadenas conjugadas, por consiguiente a medida que el sobrepotencial de polimerización es menor el polímero obtenido será más aromático. Por otro lado, conviene tener presente que Kaneto y col.²⁵ han puesto de manifiesto que el PFu/ ClO_4^- está compuesto por segmentos conjugados cuya longitud es menor que los del politiofeno al estudiar el espectro de absorción de ambos polímeros. Es interesante aclarar que siempre que se habla de una película de polímero conductor electroquímica pasivada o degradada se está diciendo que su sistema π -

Tabla II.12. Densidades de carga de oxidación y reducción totales en los CVs trazados con potenciales finales crecientes de las películas de PFu/ ClO_4 con relación $[\text{monómero}]/[\text{electrolito}] = 1$ ó 2 .

Película	E_r (V)	Q_{ox}^T ($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Q_{red}^T ($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)
A _{2,1}	-0,40	0,095	1,42
	-0,15	0,23	1,40
	0,10	0,45	1,60
	0,30	0,50	1,61
	0,50	0,48	1,78
	0,70	0,80	1,48
	1,18	1,50	1,89
	1,38	2,38	2,43
	1,68	4,26	3,54
	1,98	6,28	4,44
2,30	11,47	6,50	
A _{2,3}	-0,40	-	1,64
	-0,20	-	1,62
	0,00	0,028	1,76
	0,20	0,13	1,74
	0,30	0,14	1,65
	0,50	0,28	1,70
	0,70	0,34	1,79
	1,20	0,81	2,35
1,40	1,3	2,61	
1,80	2,78	3,43	

Tabla II.12. (Continuación).

Película	E_f (V)	Q_{ox}^T (mC·cm ⁻²)	Q_{red}^T (mC·cm ⁻²)
A_{2,3}	2,00	4,00	4,04
	2,30	-	1,64
B_{2,3}	-0,62	-	2,22
	-0,38	--	2,52
	-0,28	-	2,93
	-0,14	-	3,28
	0,06	0,058	3,59
	0,16	0,096	3,61
	0,26	0,13	3,70
	0,46	0,21	3,49
	0,66	0,27	3,63
	1,04	0,60	4,23
	1,44	2,54	5,88
2,00	6,01	7,25	
D_{2,1}	-0,60	-	1,59
	-0,40	0,10	1,69
	-0,30	0,16	1,89
	-0,10	0,31	1,96
	0,00	0,39	1,76
	0,20	0,49	1,81
	0,40	0,65	1,86
	0,60	0,70	2,23
	0,80	0,81	2,18

Tabla II.12. (Continuación)

Película	E_F (V)	Q_{ox}^T (mC·cm ⁻²)	Q_{red}^T (mC·cm ⁻²)
D _{2,1}	1,00	1,11	1,99
	1,30	1,50	2,50
	1,60	2,68	3,44
	1,80	4,08	4,13
	2,00	6,00	4,94
	2,30	9,65	6,45

conjugado ha sufrido discontinuidades y que el polímero está formado por estructuras aromáticas alternadas con otras de tipo quinónico, cuya existencia es admitida en el PFu en base a cálculos teóricos (ab initio) realizados sobre sus oligómeros^{137,138} y con una proporción más o menos elevada de heterocícllos abiertos.

Al ser la Q_{red}^T (película A_{2,1}) menor que Q_{red}^T (película A_{2,3}) para todos los valores de E_F confirma que el anión perclorato se ha ligado más débilmente con el polímero en las películas A_{2,1} y que aunque las películas A_{2,3} se dopan en menor cantidad en ellas se fija el perclorato más energéticamente.

Estos dos aspectos del mecanismo de dopado, la energía de ligadura y la cantidad de dopante insertado, sufren un cambio en estas dos películas a partir del valor de $E_F = 1,2$ V. Este cambio se hace evidente a partir del valor del E_F en el que ambas densidades de carga son iguales. En las A_{2,1} a $E_F = 1,38$ V y en las A_{2,3} ésto ocurre a un potencial próximo a 2,0 V, ver Tabla II.12.

Este mismo estudio realizado a las películas B_{2,3} denota un comportamiento semejante pues también la densidad de carga total de reducción es mayor que la total de oxidación. Si se hace la comparación entre las películas obtenidas a un mismo sobrepotencial ($\eta_p = 2,3$ V) pero con concentraciones de monómero una doble de la otra, como es el caso entre las películas A_{2,3} y B_{2,3}, se pone de manifiesto que la película B_{2,3}, es capaz de admitir una mayor cantidad de iones

dopantes, tanto en los ciclos aquí trazados como a lo largo de la síntesis y de estar estos más fuertemente unidos a las cadenas del polímero pues se cumple que la Q_{red}^T (película $B_{2,3}$) es mayor que la Q_{red}^T (película $A_{2,3}$). La mayor inserción de iones dopantes en estas películas de polímero tiene lugar a partir de un valor de $E_F = 1,0$ V. A este potencial positivo tiene lugar el mismo cambio en el mecanismo de inserción/desinserción del dopante observado y descrito en las películas $A_{2,3}$, pues en el intervalo de valores de E_F comprendiendo entre 0 y 1,0 V se cumple que Q_{ox}^T (película $B_{2,3}$) es aproximadamente igual a la Q_{ox}^T (película $A_{2,3}$) mientras que para valores de E_F entre 1,0 y 2,0 V, la Q_{ox}^T (película $B_{2,3}$) es mayor que la Q_{ox}^T (película $A_{2,3}$).

Se ha calculado la densidad de carga que cubren la onda de oxidación **a** y las de reducción **a'**, **b'** y **c'** a fin de poder establecer los diferentes grados de penetración y de ligadura del anión dopante en las películas $A_{2,1}$ y $A_{2,3}$ en cada una de estas etapas. La integración de estas ondas se ha hecho en el mismo intervalo de potenciales en cada película para cada valor de E_F . Hay una ligera variación de estos límites entre ambas películas. En las Figuras II.40.a y II.40.b se observa que la densidad de carga cubierta por la onda **a** (Q_p^a) en ambas películas experimenta un leve aumento con el aumento de E_F , se puede decir que el grado de inserción del dopante es muy constante pues para valores de E_F entre 0,7 y 2,3 V, $\Delta Q_p^a = 0,22$ mC·cm⁻² en la película $A_{2,1}$; y en la $A_{2,3}$ $\Delta Q_p^a = 0,16$ mC·cm⁻² en el intervalo de E_F entre 1,8 a 2,3 V (Tabla II.13).

A medida que el electrodo se va ciclando hasta los diferentes valores de E_F , el valor de potencial al cual se presenta la onda **a** y por tanto la cantidad de dopante introducido entre las cadenas del polímero apenas varía, pero sí se puede decir que éste, en cada ciclo, se va ligando más fuertemente a ellas puesto que en la Figura II.40.a hay un aumento continuado de la densidad de carga correspondiente a la onda de reducción **a'** (Q_p^a) desde valores, siempre superiores, pero relativamente próximos a la densidad de carga de la onda **a** hasta valores entre los que hay una diferencia de 0,9 mC·cm⁻². Con respecto a la película $A_{2,3}$ (Figura II.40.b) se pueden sacar las mismas conclusiones con respecto a la evolución del valor de Q_p^a con el potencial final. Se confirma que esta película está más pasivada pues para un valor determinado de E_F , por ejemplo 2 V, el valor de Q_p^a en la película $A_{2,3}$ es menor que para la misma onda de oxidación en la película $A_{2,1}$, es decir, hay una inserción menor del dopante en la obtenida a $\eta_p = 2,3$ V. De esta comparación igualmente se deduce que en esta película se han generado al obtenerla estados de oxidación más energéticos, tipo bipolarón (catión-catión) capaces de incorporar a los contraiones

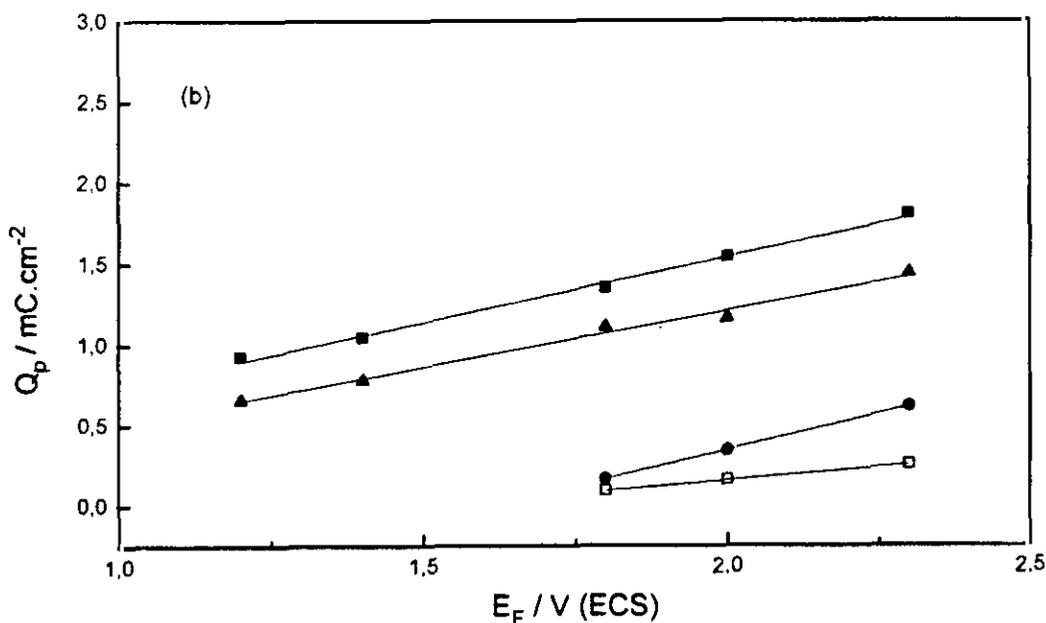
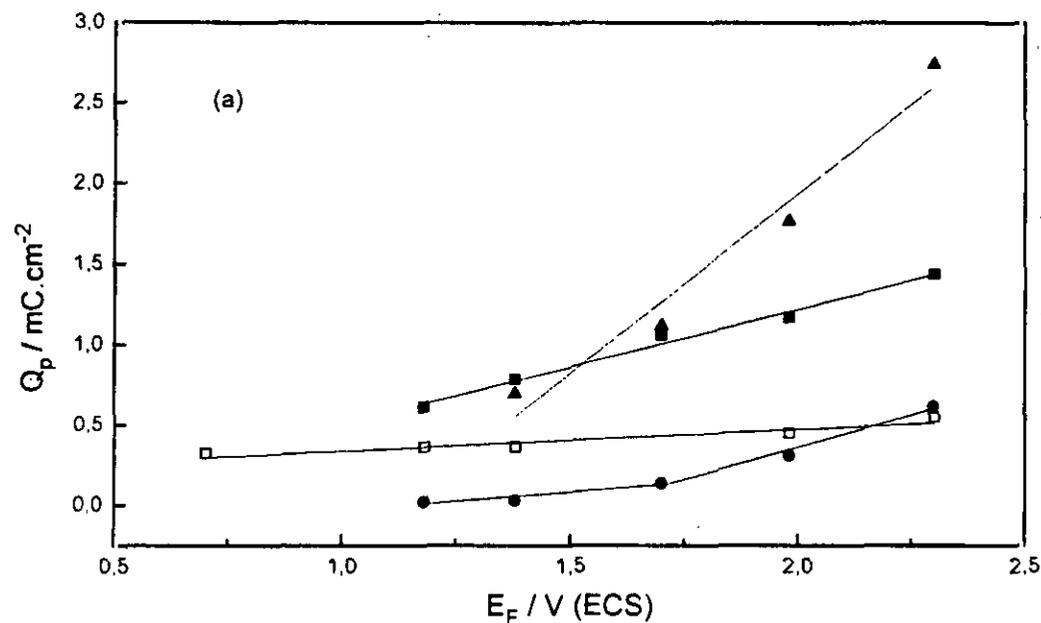


Figura II.40. Densidad de carga de la onda de oxidación a (\square) y de las de reducción a' (\blacksquare), b' (\blacktriangle) y c' (\bullet) en función del potencial final positivo de los voltamogramas. (a) Película $A_{2,1}$; (b) Película $A_{2,3}$.

Tabla II.13. Densidades de carga de las ondas de oxidación (Q_p^a) y reducción (Q_p^b , Q_p^c) en función de los crecientes potenciales finales positivos (E_f) de los voltamogramas trazados a las películas de PFu/ ClO_4 con $[\text{monómero}]/[\text{electrolito}] = 1$ ó 2 .

Película	E_f	Q_p^a	Q_p^b	Q_p^c
	V	($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)	($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)	($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)
A_{2,1}	0,7	0,32	-	-
	1,18	0,35	0,61	0,022
	1,38	0,35	0,78	0,028
	1,7	0,35	1,05	0,14
	1,98	0,44	1,16	0,31
	2,3	0,54	1,43	0,61
A_{2,3}	1,2	-	0,92	-
	1,4	-	1,04	-
	1,8	0,086	1,35	0,16
	2,0	0,15	1,54	0,34
	2,3	0,25	1,80	0,61
D_{2,1}	0,2	0,23	0,58	-
	0,4	0,23	0,58	-
	0,6	0,23	0,58	0,33
	0,8	0,26	0,50	0,34
	1,0	0,26	0,50	0,36
	1,3	0,26	0,70	0,48
	1,6	0,29	1,04	0,71
	1,8	0,36	1,32	0,85
	2,0	0,43	1,54	0,96
	2,3	0,46	1,76	1,22

más fuertemente ya que el valor de Q_p^d para la película $A_{2,3}$ a un valor de $E_F = 1,4$ V es mayor que para este mismo potencial en la película $A_{2,1}$, ver Tabla II.13.

En la película $A_{2,1}$ (Figura II.40.a) se hace evidente el cambio de mecanismo en el proceso de inserción de los aniones dopantes que se ha mencionado a partir del valor de $E_F = 1,38$ V. Las densidades de carga de las ondas de reducción Q_p^b y Q_p^c aumentan considerablemente, y sobretodo la primera. Esto nos confirma que hasta este valor de E_F los estados oxidativos generados en las cadenas de PFu/ ClO_3 fijan más superficial o débilmente al ion perclorato que cuando el valor de E_F aumenta, como se ha analizado anteriormente. Sin embargo, en la misma representación para las películas $A_{2,3}$ (Figura II.40.b) no se manifiesta ningún cambio en el mecanismo de inserción/desinserción del dopante. Esto nos lleva a establecer una mayor electroactividad en las películas $A_{2,1}$ respecto de las películas $A_{2,3}$ ya que según se desprende de la Tabla II.12 y de la Figura II.23, la relación entre los procesos de inserción/desinserción equivalente a la relación Q_{ox}^T/Q_{red}^T vale la unidad en un $E_F = 1,38$ V para las películas $A_{2,1}$ mientras que para las películas $A_{2,3}$ a un valor de $E_F = 2,0$ V.

II.3.4.2.2 Películas de PFu/ ClO_4 con relación $[Fu]/[NaClO_4] = 2$

En la Figura II.41 se muestran los Cvs son diferentes estados de oxidación y de reducción generales en la película de PFu/ ClO_4 denominada $D_{2,1}$ según los diferentes límites positivos del barrido de potenciales en donde se han señalado las ondas de oxidación y de reducción. Los ciclos han partido de un valor de $E_i = -1,4$ V y se han trazado a una velocidad de barrido de potenciales constante ($v = 30$ mV·s⁻¹).

En la Tabla II.12. se refleja que para este tipo de película ocurre lo mismo que en las películas con relación de concentraciones igual a la unidad, la densidad de carga de reducción total es mayor que la total de oxidación y que ambas se hacen muy semejantes al valor de $E_F = 1,8$ V. La variación de Q_{ox}^T y Q_{red}^T frente a E_F para las películas $D_{2,1}$ está representada en el recuadro de la Figura II.41. Es interesante destacar en esta Figura la amplitud que toma la onda de reducción a' cuando aún está a medio completar su correspondiente de oxidación, onda a y como cuando la onda a ($E_F = 0,4$ V) ya está formada, para un valor de $E_F = 0,2$ V, en el correspondiente ciclo

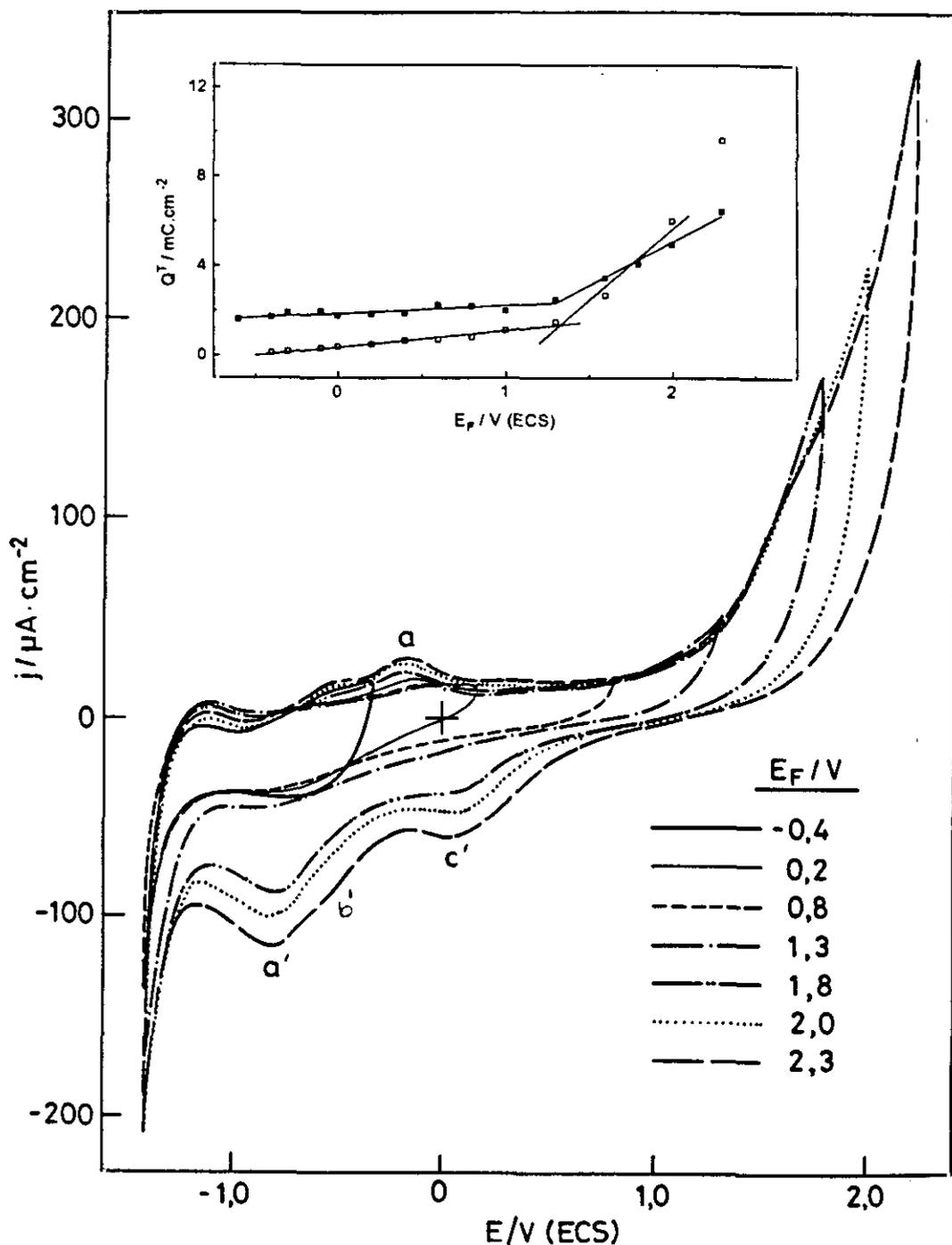


Figura II.41. Voltamogramas con diferentes potenciales finales de las películas D_{2.1} de PFu/ClO₄ en 0,2 M NaClO₄ + MeCN. E_i = -1,4 V, v = 30 mV.s⁻¹. Recuadro: representación de las densidades de carga totales de oxidación (\square) y de reducción (\blacksquare) frente a los potenciales finales.

de reducción ya se empieza a perfilar el desdoblamiento en dos ondas, a' y b' que se hace más evidente con los valores crecientes de E_F . De la variación de Q_{ox}^T y Q_{red}^T frente a E_F se pueden extraer consecuencias muy semejantes a las obtenidas con las películas $A_{2,1}$ en la Figura II.38. En este caso el cambio producido en el mecanismo de dopado/desdopado tiene lugar a un valor de $E_F = 1,3$ V ligeramente superior al de las películas $A_{2,1}$.

Igualmente es superior el valor de E_F al cual la relación Q_{ox}^T/Q_{red}^T vale la unidad en estas películas $D_{2,1}$, $E_F = 1,8$ V, como se aprecia en el recuadro de la Figura II.41.

También se ha desglosado la densidad de carga total de oxidación y de reducción en la de las distintas ondas, y por tanto, etapas que conforman los procesos de dopado y desdopado totales, ver Figura II.42.

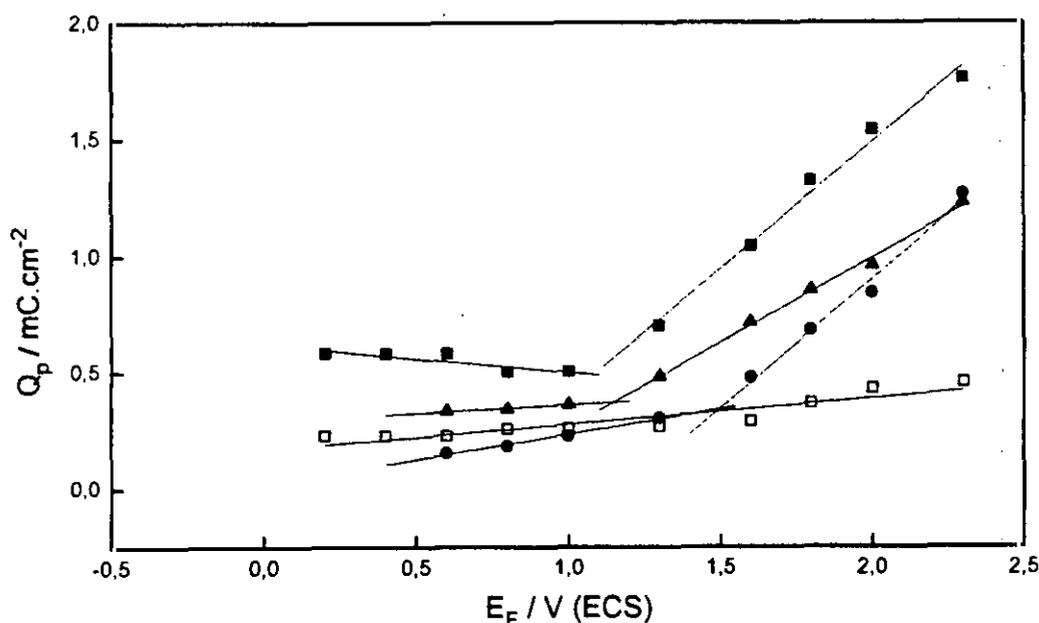


Figura II.42. Densidad de carga de la onda de oxidación a (□) y de las de reducción a' (■), b' (▲) y c' (●) en función del potencial final positivo de los voltamogramas de la película $D_{2,1}$.

Como se ha comentado anteriormente y se aprecia en la Tabla II.12, la Q_{ox}^T en la película $D_{2,1}$ es menor que en la película $A_{2,1}$, y esto ya se pone de manifiesto a los valores de E_F en los que la

onda de oxidación **a** se recoge completa, es decir, para los valores de E_F más bajos. Estos son los que proporcionan un estado de oxidación más débil en el polímero. Como en la formación de las películas $D_{2,1}$ la $[Fu] = 0,4 M$, se ha comprobado que tiene lugar más rápidamente la formación del polímero a pesar del posible efecto inhibidor del electrolito sobre la superficie del electrodo. El perclorato sódico está en una concentración $0,2 M$, por lo que formará parte del polímero obtenido en una gran proporción, es decir, recién terminada la electropolimerización las películas $D_{2,1}$ tendrán en su matriz un contenido mayor de aniones dopantes que las $A_{2,1}$. Esta deducción se extrae de la comparación, en la Tabla II.13 de las densidades de carga correspondientes a las ondas de reducción (**a'**, **b'** y **c'**) entre ambas películas. Con respecto a la onda **a'** y para valores de E_F desde $1,0$ a $1,38 V$ el valor de Q_p^c en la película $A_{2,1}$ es superior al correspondiente de la película $D_{2,1}$, es decir, la capacidad de insertar contraiones en el anterior ciclo anódico es mayor en la película $A_{2,1}$. Pero como se refleja en la Figura II.42 es a un valor de E_F comprendido entre estos mismos valores ($1,0 - 1,38 V$) que se produce un cambio en el mecanismo de inserción y en la cantidad de dopante ligado en el polímero pues el cambio de pendiente para la onda **a'** es importante como puede verse en la Figura II.42. En el caso de las películas $A_{2,1}$ se ha descrito un fenómeno semejante relativo a la onda **b'**.

Con respecto a las ondas **b'** y **c'** siempre se cumple que en la película $A_{2,1}$ es superior a la de la película $D_{2,1}$, es debido a que al tener menos aniones dopantes la película $A_{2,1}$ incorporados superficialmente a su matriz, por sus condiciones de síntesis, puede incorporarlos por medio de los estados intermedios polarónicos, difíciles de detectar, en el ciclo anódico. Y ello se refleja en la evaluación de la densidad de carga de la onda **b'**. Mientras en la película $D_{2,1}$ estos estados polarónicos intermedios se crean en menor proporción, pero también se ven afectados por el valor de E_F entre $1,0$ y $1,3 V$, como se ve en la Figura II.42.

Sin embargo, no pasa lo mismo cuando el valor de E_F aumenta y da lugar a la onda **c'**. El estado de oxidación que se genera en el polímero es suficientemente definido y energético (estado bipolarón) como para que el anión ClO_4^- incorporado al polímero a lo largo del ciclo anódico y hasta un $E_F = 2,0$ ó $2,3 V$ necesite una densidad de carga superior para su desinserción, pues Q_p^c en la película $A_{2,1}$ es siempre inferior a la de las películas $D_{2,1}$, como se comprueba en la Tabla II.13.

III.3.4.3 Influencia del potencial inicial de los voltamogramas

Se han trazado una serie de CVs a diferentes películas de PFu/CIO₄, en los que se ha variado el valor del potencial inicial de los ciclos, E_i , en sentido negativo y se ha mantenido constante el valor del potencial límite positivo ($E_F = 2.3$ V), a una velocidad de barrido de potenciales constante ($v = 30\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) y a temperatura ambiente. La variación del valor de E_i se ha hecho entre 0,0 y -1,4 V a intervalos aproximados de 0,1 V.

El objetivo de este estudio se basa en que una vez establecido en el polímero el mismo estado de oxidación ($E_F = 2.3$ V) verificar como según las distintas condiciones en las que cada película se ha obtenido (distinta relación de concentraciones y distinto sobrepotencial de síntesis), la película puede alcanzar el estado neutro total o parcial a medida que el límite negativo del ciclo catódico va creciendo en este sentido¹³⁹. Si llega a obtenerse la relación de densidades de cargas totales de oxidación y de reducción igual a la unidad, la película de PFu/CIO₄ se ha reducido totalmente y ha alcanzado el estado neutro (aislante), es decir, teóricamente ha expulsado de su matriz todos los aniones dopantes que había insertado a lo largo del ciclo anódico; de no ser así, cuando se alcance el valor de $E_i = -1.4$ V permanecerán en un estado de reducción mayor o menor pero con un cierto grado de electroactividad.

En las Figuras II.43 a II.46 se ha representado una selección de los CVs obtenidos en función de los distintos E_i en las condiciones ya descritas para las películas A_{2,1}, A_{2,3}, B_{2,1} y D_{2,1}. Se puede apreciar que apenas hay variación en el valor del potencial al que se presentan las ondas de oxidación en los sucesivos ciclos en todas las películas. Respecto a la onda **a** hay un ligero desplazamiento hacia valores más negativos a medida que el E_i del ciclo de reducción anterior es más negativo, es decir cuando el polímero está más reducido. Esto, por tanto implica que puede insertar aniones dopantes en su estructura antes y en una cantidad mayor como se deduce de evaluar la densidad de carga que abarca la onda **a** del último ciclo de oxidación en cada una de las películas.

Con respecto a las ondas del semiciclo de reducción (**a'**, **b'** y **c'**), a medida que el límite del ciclo catódico las va incluyendo se observa que el valor de potencial al cual se forman se puede considerar constante. Sin embargo, en aquellas películas que son menos electroactivas, A_{2,3} y D_{2,1}, la densidad de corriente de las ondas **a'** y **b'** disminuye a medida que potencial inicial crece en

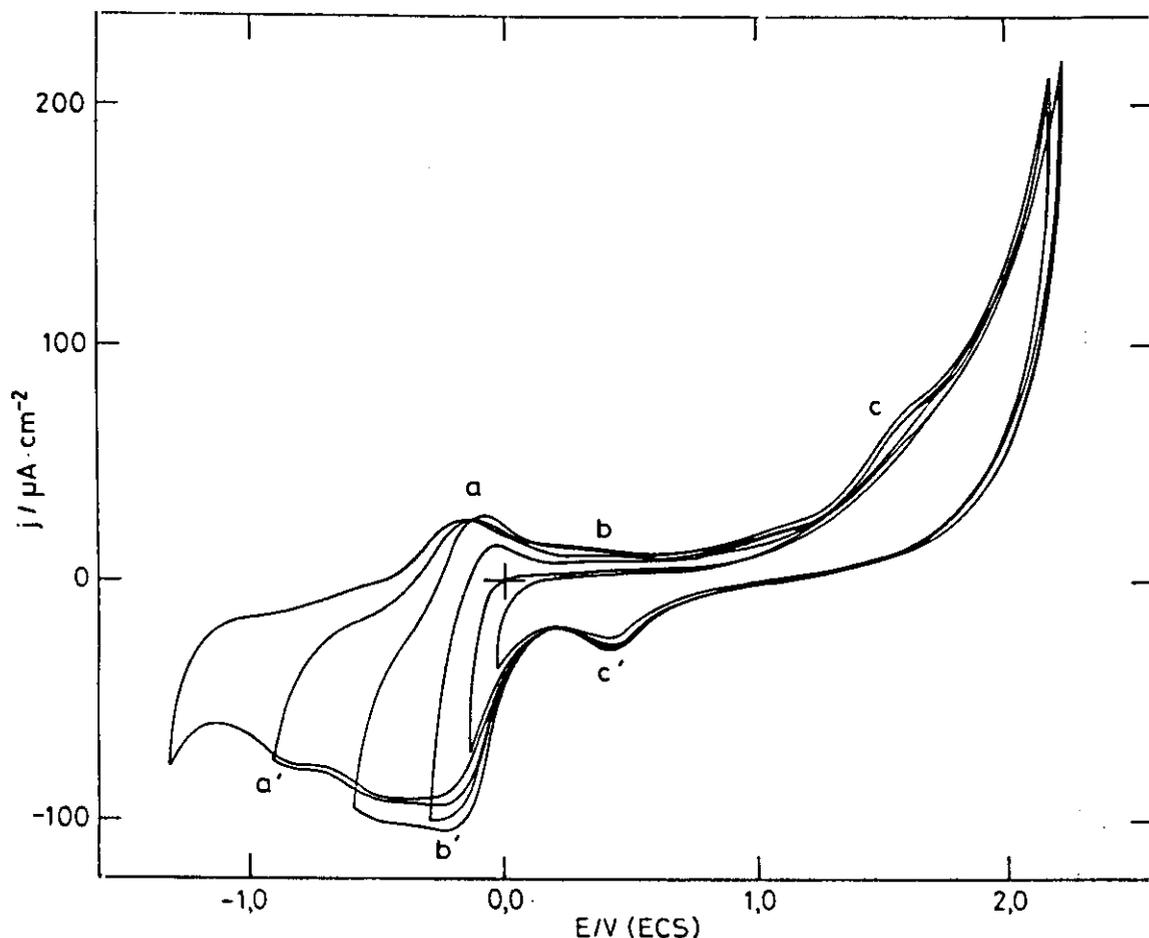


Figura II.43. Voltamogramas con diferentes potenciales iniciales de las películas $A_{2,1}$ de PFu/ClO_4 . $E_F = 2,3 \text{ V}$, $\nu = 30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

valor negativo. En los valores intermedios de E_i se ha producido la desinserción de los aniones dopantes más débil o superficialmente ligados al polímero por lo que éste se reducirá parcialmente acumulándose los aniones perclorato en diferentes estados de penetración en la estructura del polímero de forma que la velocidad con que se produce su desinserción es menor. Sin embargo, ambas magnitudes, potencial y densidad de corriente, en la onda c' permanecen bastante invariables, ésto indica que la inserción de los aniones de ClO_4^- cuando se alcanza el estado de oxidación mayor ($E_F = 2,3 \text{ V}$) quedan ligados con la misma energía y en cantidad similar en una de las películas.

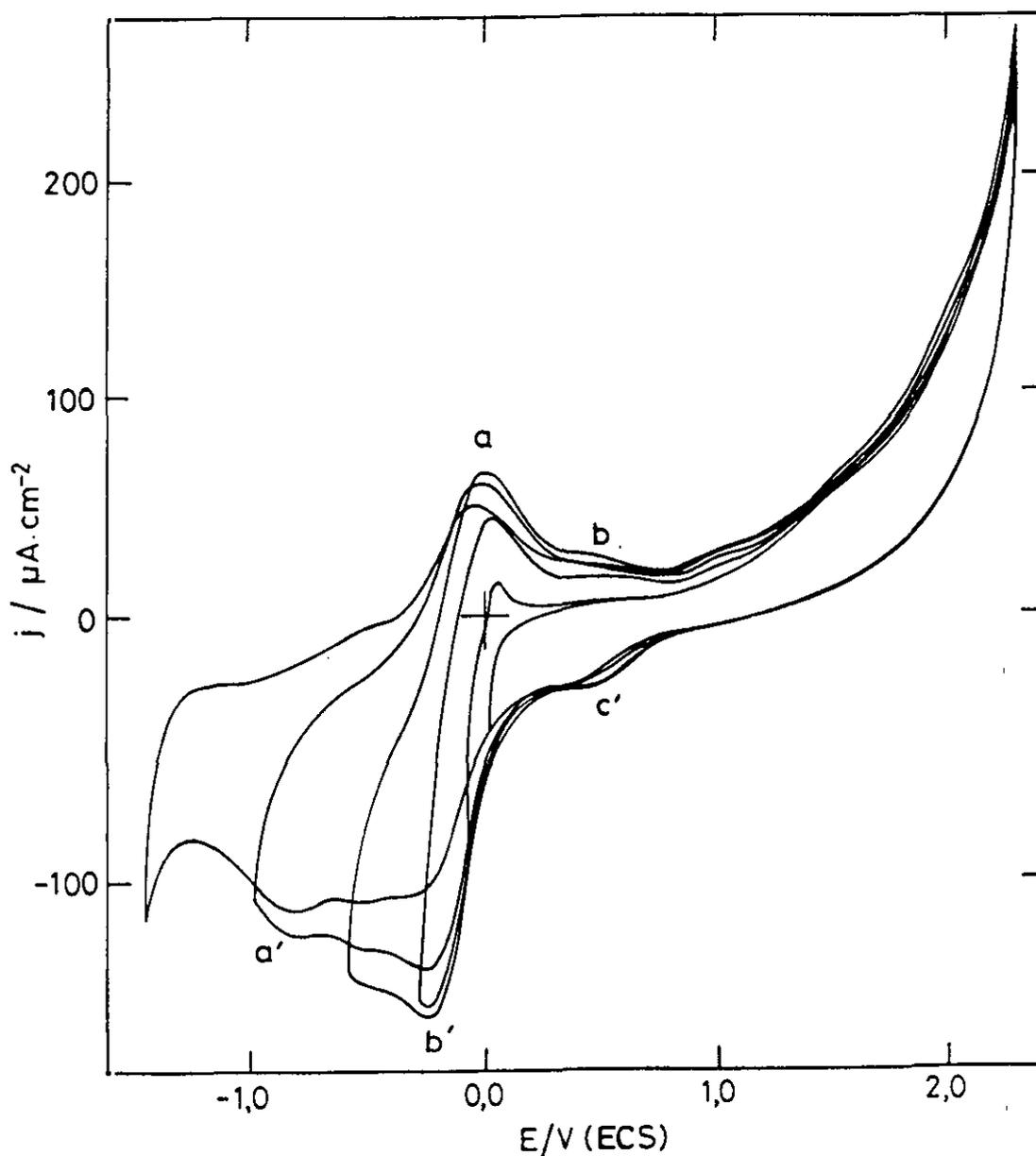


Figura II.44. Voltamogramas con diferentes potenciales iniciales de las películas $A_{2,3}$ de PFu/ ClO_4 . $E_F = 2,3 \text{ V}$, $v = 30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

En las películas de las Figuras II.43-II.46 se cumple siempre que para cada valor de E_i la densidad de carga total de oxidación es mayor que la total de reducción, por lo que en cada semiciclo catódico van quedando iones dopantes retenidos, aunque en unas películas más que en

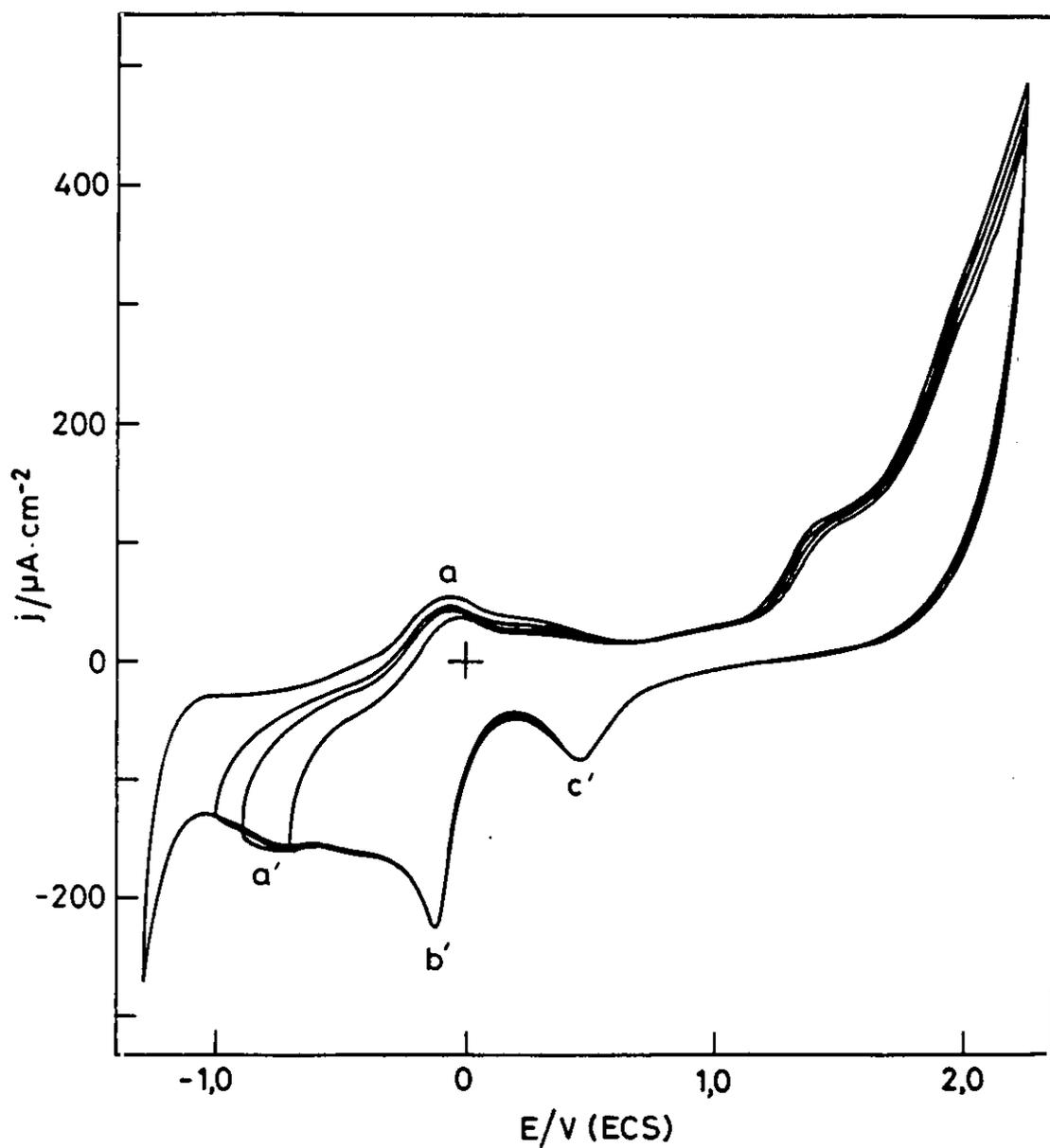


Figura II.45. Voltamogramas con diferentes potenciales iniciales de las películas $B_{2,1}$ de PFu/ClO_4 . $E_F = 2,3 \text{ V}$, $\nu = 30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

otras según la concentración de furano utilizada en la síntesis. Esta comparación de valores puede hacerse con la Tabla II.14. En ella puede apreciarse que sólo en las películas $B_{2,1}$ la relación inserción/desinserción del dopante alcanza un valor muy próximo a la unidad cuando $E_i = -1,4 \text{ V}$.

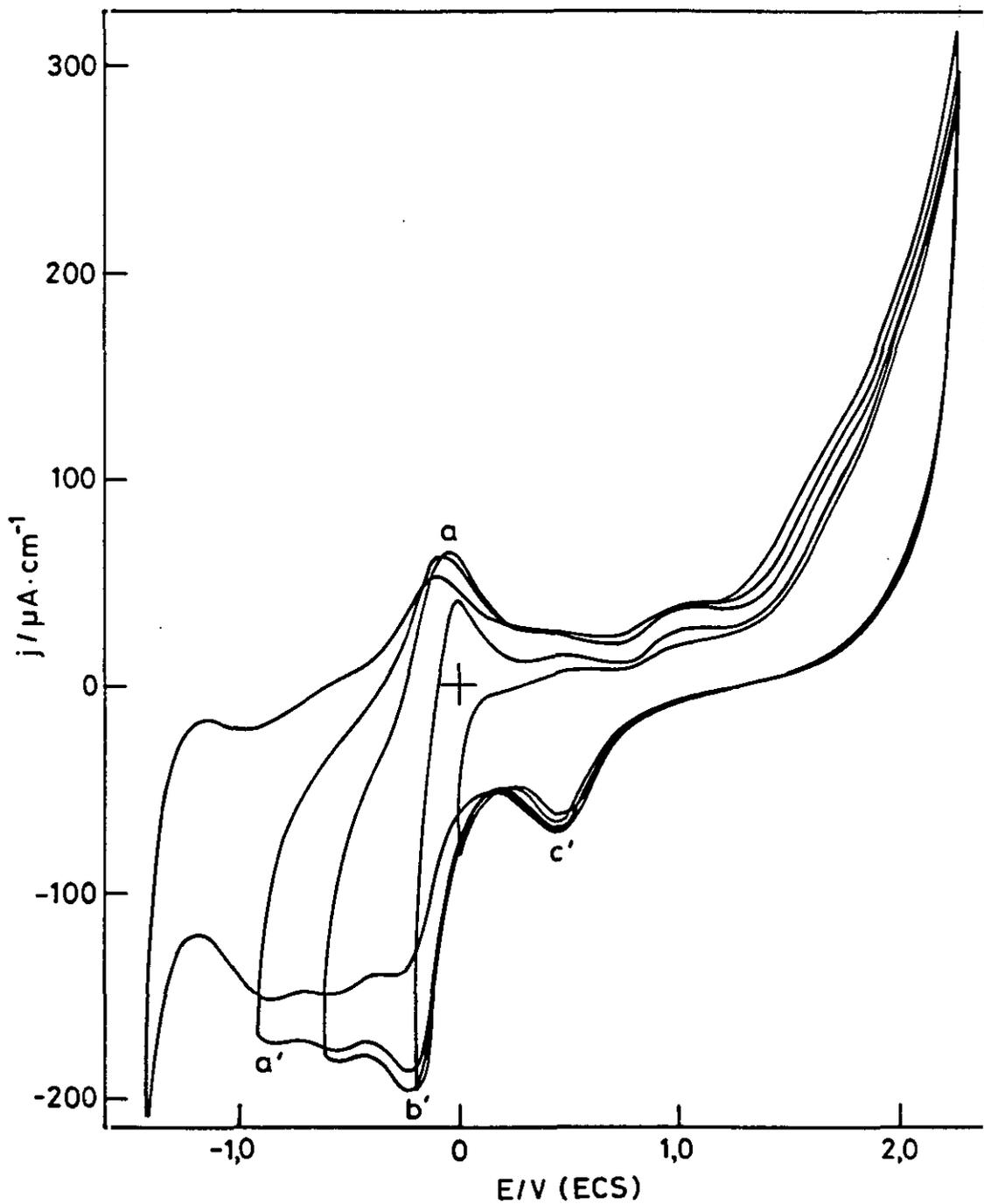


Figura II.46. Voltamogramas con diferentes potenciales iniciales de las películas $D_{2,1}$ de PFu/ CuO_4 . $E_F = 2.3 \text{ V}$, $v = 30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tabla II.14. Densidades de carga totales de oxidación y reducción en los CVs trazados con potenciales iniciales crecientes a las películas de PFu/ ClO_4 con $[\text{monómero}]/[\text{electrolito}] = 1$ ó 2 .

Película	$-E_i$ (V)	Q_{ox}^T ($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Q_{red}^T ($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)
A _{2,1}	-0,03	7,86	0,66
	-0,12	8,38	1,,01
	0,30	8,71	1,88
	0,40	8,99	2,54
	0,60	9,02	3,56
	0,75	9,16	3,95
	0,90	9,30	4,22
	1,10	9,08	4,86
	1,30	9,40	5,10
A _{2,3}	-0,02	6,77	0,93
	0,08	6,92	1,57
	0,28	7,59	2,71
	0,43	7,77	4,10
	0,66	8,12	5,12
	0,79	8,35	6,05
	0,98	7,66	6,55
	1,18	7,65	6,82
	1,40	6,58	7,14

Tabla II.14. (Continuación).

Película	$-E_i$ (V)	Q_i^+ (mC·cm ⁻²)	Q_{red}^+ (mC·cm ⁻²)
B_{2,1}	0,69	8,53	6,05
	0,78	9,18	6,70
	0,89	9,25	7,13
	0,98	9,48	7,91
	1,09	9,79	8,20
	1,39	10,01	9,33
D_{2,1}	0,00	5,96	1,55
	0,20	6,63	2,55
	0,41	7,30	4,02
	0,62	7,80	5,48
	0,92	7,98	7,64
	1,22	7,82	8,55
	1,42	8,20	8,79

mientras que en las A_{2,1} toma el valor de 0,92 para el mismo valor de E_i y en las películas D_{2,1} ya desde el valor de E_i = -0,92 V y siguientes el valor de la mencionada relación oscila en el entorno de la unidad. En las películas A_{2,1} siempre es mayor que 1.

Este razonamiento nos lleva a deducir que a medida que la concentración de monómero es mayor en la formación de las películas de PFu/CIO₄, en estas existe una mayor reversibilidad en cuanto a la permeabilidad de los aniones perclorato como dopantes, lo que se traduce en una mayor potenciabilidad de sus aplicaciones tecnológicas, y siempre que el sobrepotencial usado en la síntesis no provoque la pasivación del polímero.

II.3.4.4. Influencia de la velocidad de barrido de potenciales

Con el objetivo de estimar las velocidades con que transcurren los procesos de oxidación y de reducción reflejados en los CVs de las películas de PFu/ClO₄, se modificó la velocidad de barrido de los potenciales electroódicos (v) desde 5 a 100 mV·s⁻¹. Los ciclos potenciodinámicos fueron trazados a temperatura ambiente entre límites constantes: $E_i = -1,4$ V y $E_F = 2,3$ V excepto en las películas B_{2,1} que se ha modificado el valor de E_i a -0,6 V.

II.3.4.4.1. Películas formadas con relación de [monómero]/[electrolito] = 1 (A_{2,1}, A_{2,3} y B_{2,1})

Se observó que en este intervalo de velocidades no hay variación en la forma de los voltamogramas, las tres películas presentan en el ciclo anódico las mismas ondas ya descritas. La onda **a** está muy definida, mientras que las ondas **b** y **c** no están tan diferenciadas. Sería necesario seguir un procedimiento de convolución para clarificar y delimitar las ondas **b** y **c**, de ahí que no se incorporen al estudio posterior, (ver Figuras II.47 - II.49). Con respecto a la onda **a** apenas hay modificación en el valor de su potencial (E^*), sólo un leve desplazamiento hacia valores positivos y sí un gran aumento de su densidad de corriente con el aumento de la velocidad de barrido, como se comprueba en la Tabla II.15. Lo mismo se puede decir con respecto al ciclo catódico, hay una pequeña variación en el valor del potencial de las ondas **a'**, **b'** y **c'** en el sentido del barrido y un importante aumento en sus respectivas densidades de corriente.

En este estudio también se pone de manifiesto la menor electroactividad de la película A_{2,3} respecto de las otras dos películas, ya que la densidad de corriente de sus ondas es menor en todos los valores de v .

La claridad y reproducibilidad de estos voltamogramas han permitido realizar el estudio de la variación de los parámetros característicos de cada onda: densidad de corriente y potencial, en función de la velocidad de barrido de potenciales. Las Figuras II.50 a II.52 muestran la relación logarítmica existente entre la densidad de corriente y la velocidad de barrido de potenciales para las películas A_{2,1}, A_{2,3} y B_{2,1}. De acuerdo con la teoría de barridos triangulares de potenciales^{88,90,140} el valor de la pendiente de estas líneas rectas sirve para establecer si el proceso electroódicos

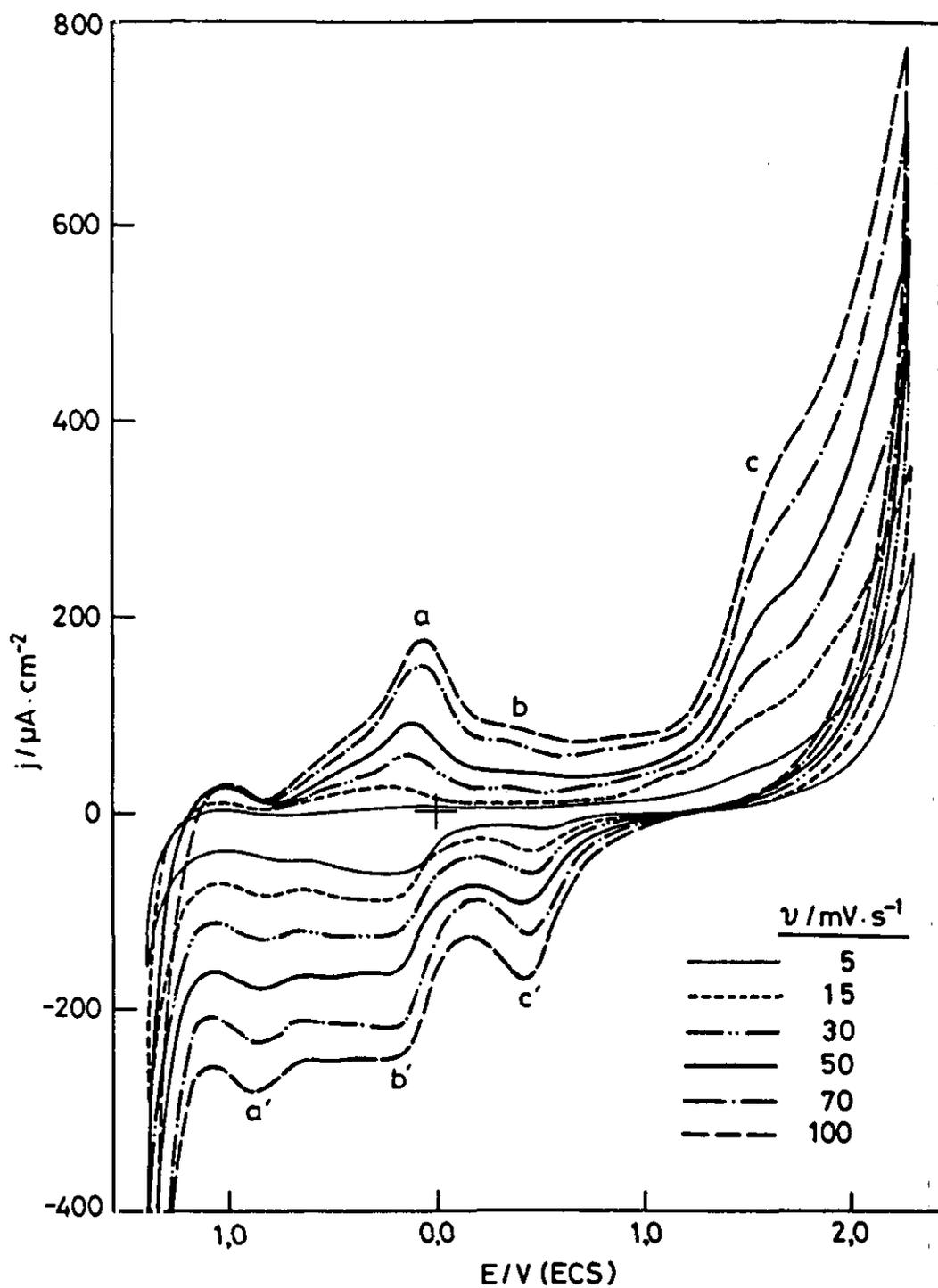


Figura II.47. Voltamogramas trazados entre -1,4 y 2,3 V a distintas velocidades de barrido de potenciales a las películas $A_{2,1}$ de PFu/ClO₄.

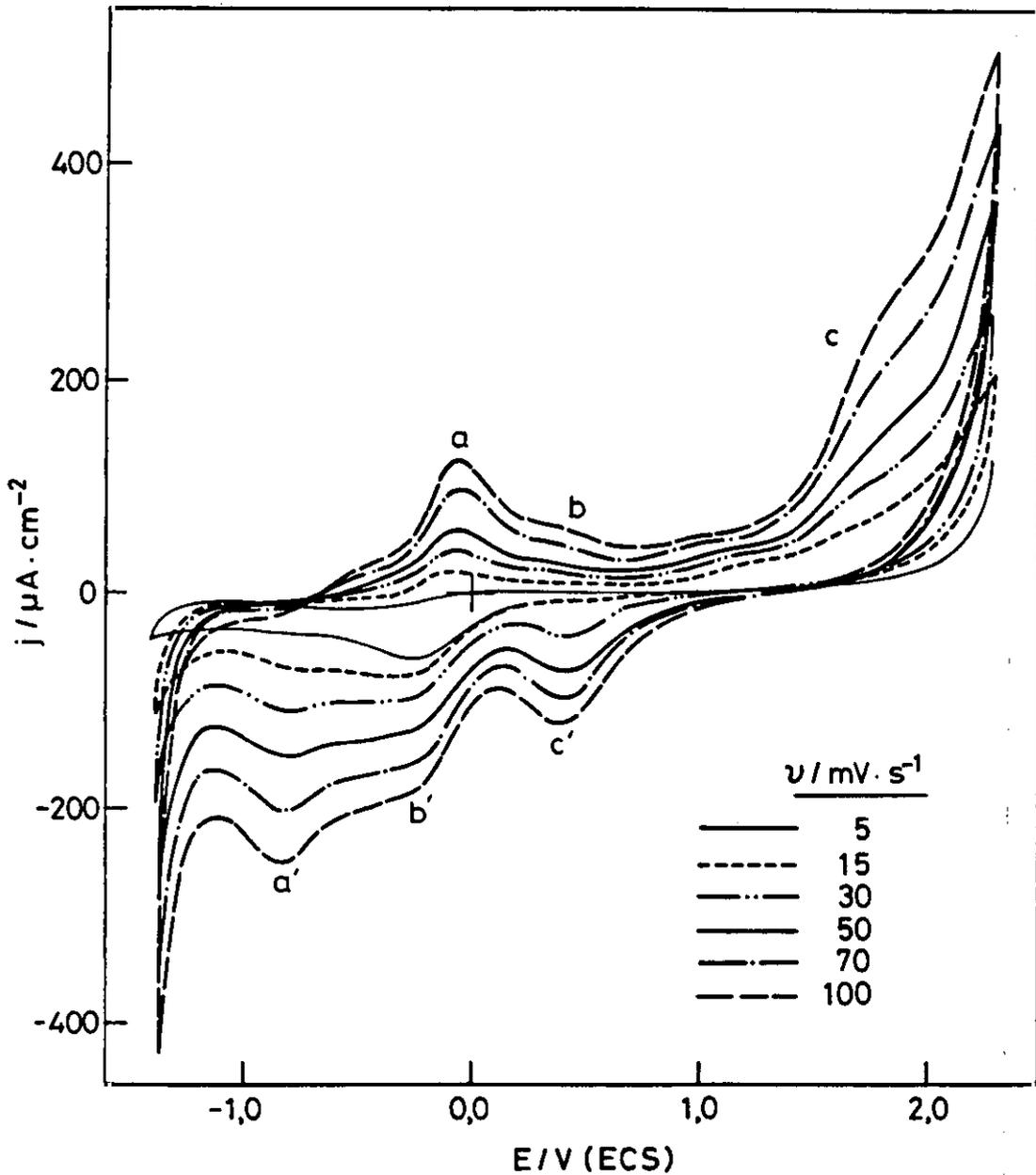


Figura II.48. Voltamogramas trazados entre -1,4 y 2,3 V a distintas velocidades de barrido de potenciales a las películas $A_{2,3}$ de PFu/ClO₄.

irreversible está regido por un mecanismo de transferencia de materia (difusión), pendiente 0,5 o de transferencia de carga, pendiente 1,0. Al mismo tiempo el valor de esta pendiente se utiliza

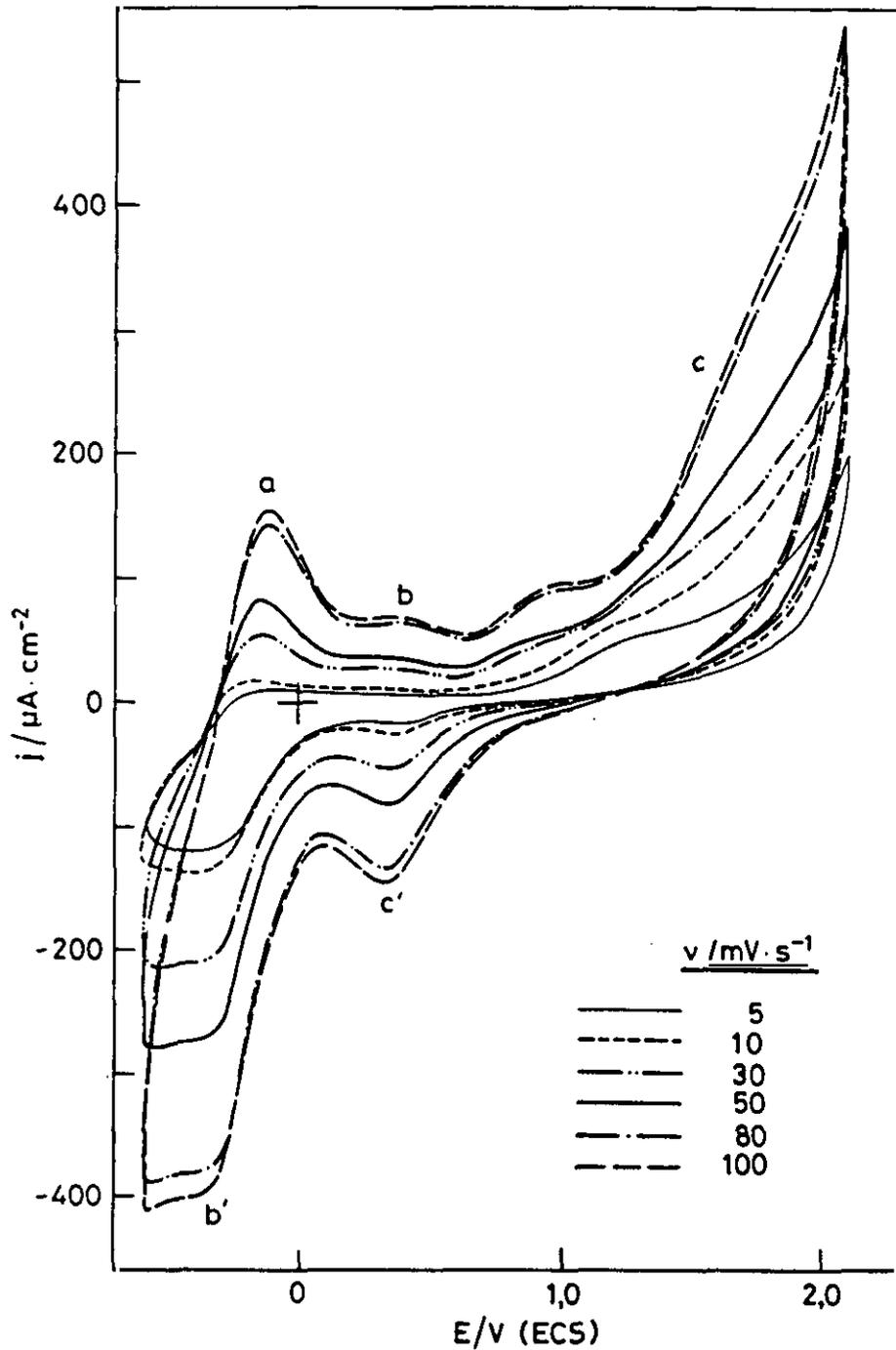


Figura II.49. Voltamogramas trazados entre -1.4 y 2.3 V a distintas velocidades de barrido de potenciales a las películas $B_{2,1}$ de PFu/ClO₄. ($E_i = -0.6 \text{ V}$)

Tabla II.15. Potenciales y densidad de corriente de las ondas de oxidación y reducción en los CVs trazados a diferentes v a las películas de PFu/CIO₄ A_{2,1}, A_{2,3} y B_{2,1}.

Película	v (mV·s ⁻¹)	-E _p ^a (V)	j _p ^a (μA·cm ⁻²)	-E _p ^b (V)	-j _p ^b (μA·cm ⁻²)	-E _p ^c (V)	-j _p ^c (μA·cm ⁻²)	E _p ^c (V)	-j _p ^c (μA·cm ⁻²)
A _{2,1}	5	0,15	4,2	0,75	50,0	0,14	64,6	0,50	18,7
	10	0,18	12,5	0,80	70,8	0,12	81,2	0,49	29,9
	15	0,18	29,2	0,81	87,5	0,18	87,5	0,45	67,5
	20	0,15	45,8	0,85	110,4	0,15	112,5	0,48	50,0
	30	0,14	60,4	0,84	133,3	0,15	120,8	0,45	64,6
	40	0,13	77,1	0,85	158,3	0,19	145,8	0,44	79,2
	50	0,12	91,7	0,85	179,2	0,19	166,7	0,43	95,8
	60	0,12	125,0	0,87	212,5	0,20	187,5	0,42	112,5
	70	0,08	147,9	0,86	237,5	0,20	222,9	0,45	133,3
	80	0,06	154,2	0,86	254,2	0,19	233,3	0,45	141,7
	90	0,06	166,7	0,86	275,0	0,20	247,9	0,45	154,2
	100	0,06	175,0	0,87	283,3	0,20	254,2	0,44	170,8
A _{2,3}	5	0,10	-0,71	0,75	40,0	0,25	58,3	0,45	8,3
	10	0,10	14,6	0,77	56,2	0,22	64,5	0,44	12,9
	15	0,10	20,8	0,75	70,8	0,22	75	0,44	22,9
	20	0,07	27,1	0,80	79,2	0,22	83,3	0,44	29,2
	30	0,08	39,5	0,80	102,1	0,22	95,8	0,43	37,5
	40	0,07	47,9	0,81	131,2	0,23	112,5	0,44	50,0
	50	0,07	60,4	0,82	156,2	0,23	125,0	0,42	62,5
	60	0,05	79,1	0,82	183,3	0,22	141,7	0,44	70,8
	70	0,07	91,7	0,83	200,0	0,23	158,3	0,44	81,2
80	0,07	104,2	0,83	216,7	0,23	162,5	0,43	87,5	

Tabla II.15. (Continuación).

Película	v ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	$-E_p^a$ (V)	j_p^a ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$-E_p^b$ (V)	$-j_p^b$ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$-E_p^c$ (V)	$-j_p^c$ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	E_p^c (V)	$-j_p^c$ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
A_{2,3}	90	0,06	112,5	0,84	237,5	0,23	172,9	0,43	97,9
	100	0,05	125,0	0,84	254,2	0,23	183,3	0,43	106,2
B_{2,1}	5	0,14	11,2	-	-	0,32	116,7	0,38	16,6
	10	0,16	20,8	-	-	0,34	133,3	0,36	25,0
	20	0,15	41,7	-	-	0,33	179,2	0,35	37,5
	30	0,16	54,2	-	-	0,34	204,2	0,35	50,0
	40	0,15	68,8	-	-	0,34	237,5	0,34	66,6
	50	0,13	84,2	-	-	0,34	266,7	0,35	83,3
	60	0,10	108,3	-	-	0,34	308,3	0,35	95,8
	80	0,11	141,7	-	-	0,36	383,3	0,35	133,3
	100	0,10	154,2	-	-	0,35	402,0	0,35	146,7

para establecer el grado de movilidad de los iones dopantes en la matriz del polímero¹⁴¹. Para un valor de 1 la movilidad del anión dopante es mayor que cuando vale 0,5.

De las Figuras II.51 y II.52 se extrae que para la onda anódica **a** en las películas **A_{2,3}** y **B_{2,1}**, respectivamente, los estados oxidativos radical-cation se han generado por medio de un mecanismo superficial capacitivo a todas las velocidades de barrido y con una elevada movilidad por parte de los aniones dopantes. Sin embargo, en la película **A_{2,1}**, el comportamiento de la onda **a** es similar a las anteriores sólo en el intervalo de velocidades de barrido $30 < v < 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Es decir que a los valores bajos de velocidad de barrido de potenciales en esta película deben formarse un conjunto de procesos de oxidación, en los que intervenga la convección, con una mezcla de mecanismos tal que resultan difíciles de identificar con el uso de la voltametría cíclica.

Con respecto a las ondas de reducción en las tres películas la pendiente es muy próxima a 0,5

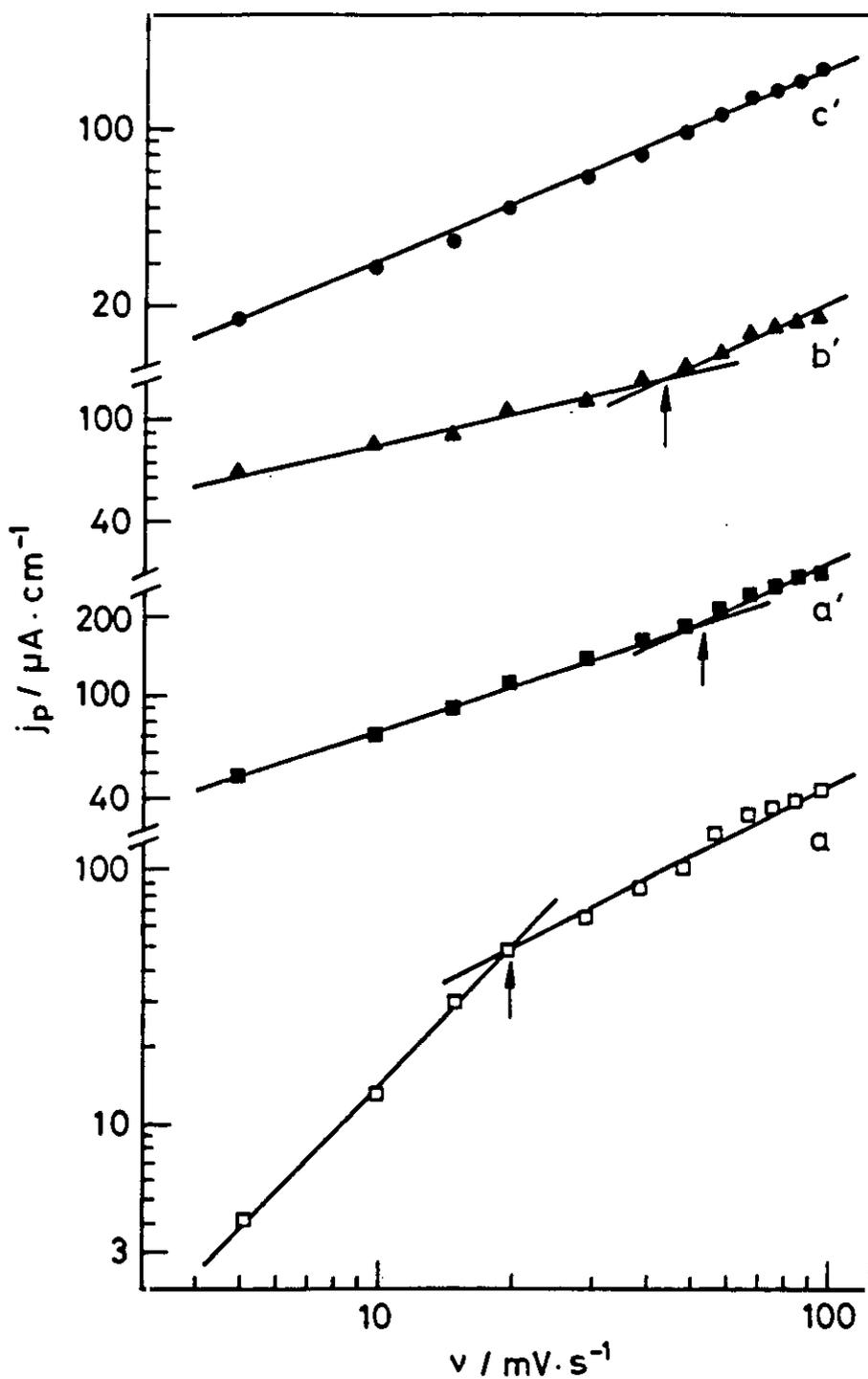


Figura II.50. Variación de la densidad de corriente de las ondas de oxidación a (\square) y de reducción a' (\blacksquare), b' (\blacktriangle) y c' (\bullet) en función de la velocidad de barrido de potenciales para las películas $A_{2,1}$ de PFu/ ClO_4 .

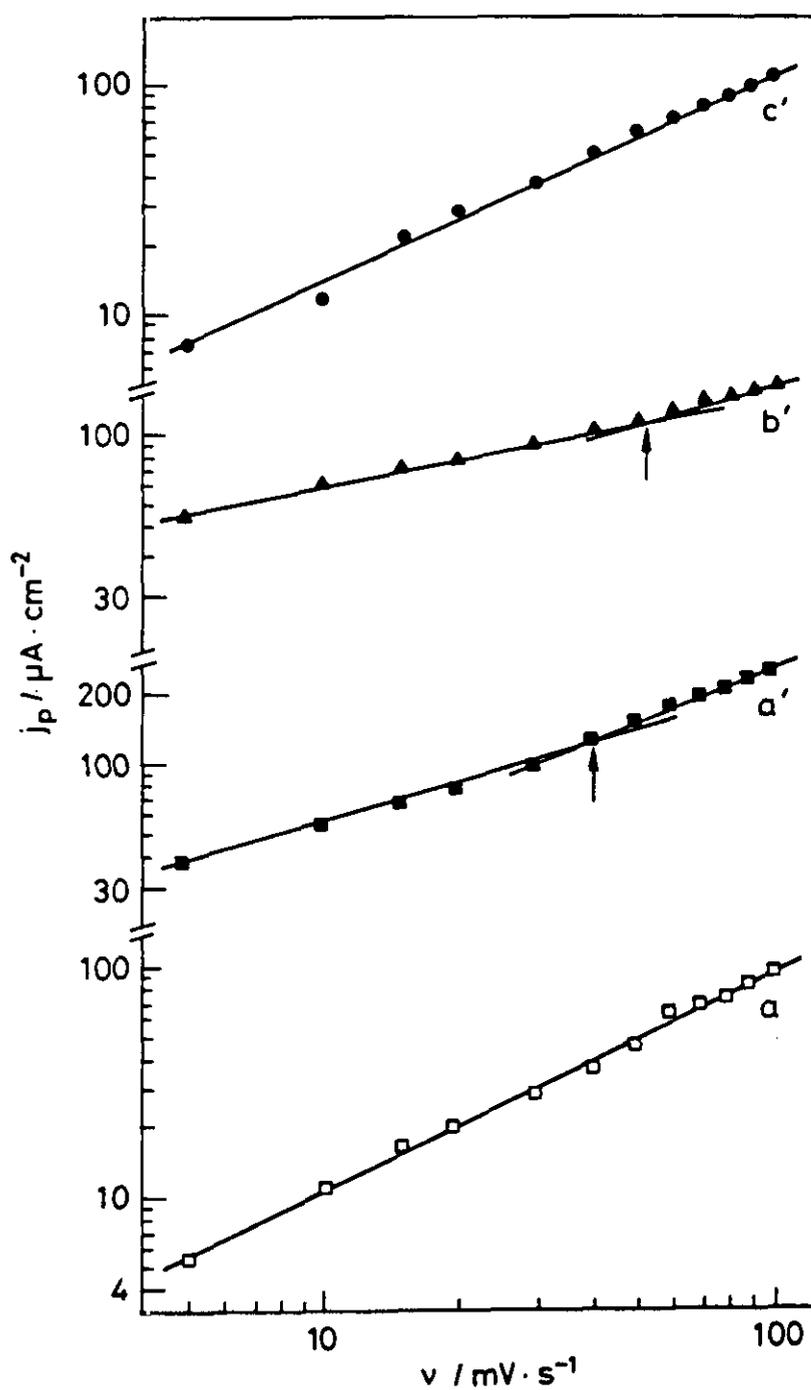


Figura II.51. Variación de la densidad de corriente de las ondas de oxidación **a** (\square) y de reducción **a'** (\blacksquare), **b'** (\blacktriangle) y **c'** (\bullet) en función de la velocidad de barrido de potenciales para las películas $A_{2,3}$ de PFu/ClO_4 .

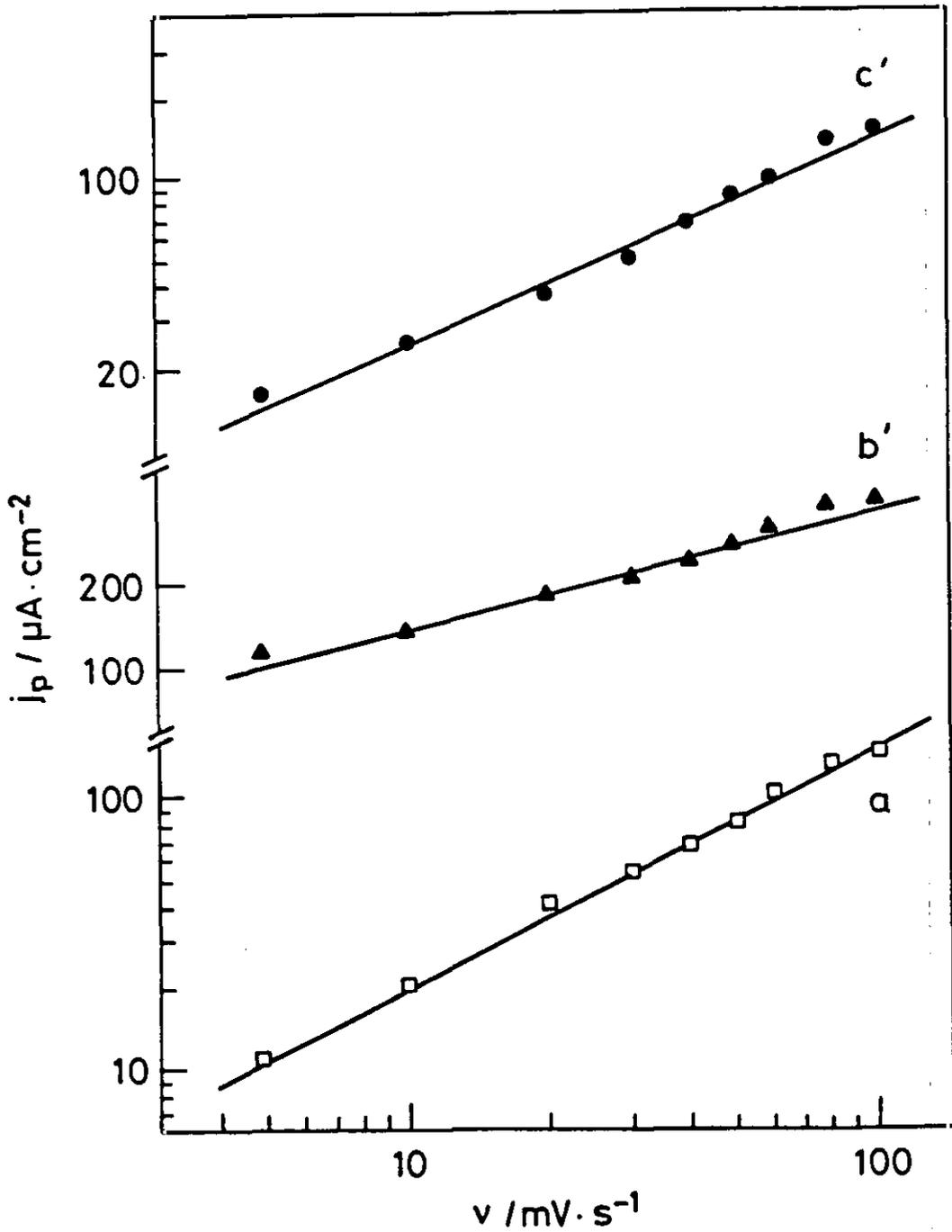


Figura II.52. Variación de la densidad de corriente de las ondas de oxidación a (□) y de reducción a' (■), b' (▲) y c' (●) en función de la velocidad de barrido de potenciales para las películas $B_{2,1}$ de PFu/ClO_4 .

con la sola excepción de la representación para la onda c' en la película $B_{2,1}$ en la que a velocidades altas ($> 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) la desinserción de los dopantes tiene lugar con una gran movilidad y por un mecanismo superficial capacitivo y a $v < 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ más lentamente, por difusión.

De la relación semilogarítmica que liga el potencial de los picos, en nuestro caso ondas, con la velocidad de barrido de potenciales y que está representada para las tres películas en estudio en las Figuras II.53 y II.54, se observa una relación $\Delta E_p/\text{década}$ para la onda a en la película $A_{2,1}$ igual al valor próximo a la descarga de un electrón ($120 \text{ mV}/\text{década}$) y en las películas $A_{2,3}$ y $B_{2,1}$ se aproxima a la descarga de dos electrones ($\approx 60 \text{ mV}/\text{década}$), lo que sugiere en ambos casos, según la teoría de barrido de potenciales¹⁴² que la inserción de los aniones dopantes está predominantemente regida por la transferencia de carga. Se ha considerado el valor del coeficiente de transferencia igual a 0,5.

En cuanto a la desinserción, la relación $\Delta E_p/\text{década}$ toma valores de 70, 80 y 50 $\text{mV}/\text{década}$ para las ondas a' , b' y c' respectivamente en la película $A_{2,1}$, y en la onda a' de la película $A_{2,3}$, 70 $\text{mV}/\text{década}$, con lo que predomina en el control del proceso, la difusión. En el caso de las ondas b' y c' en las películas $A_{2,3}$ y $B_{2,1}$ la variación del potencial con la velocidad es tan pequeña que se puede considerar que el equilibrio del sistema polimérico al reducirse no se altera.

Teniendo en cuenta que la carga que cubre una curva voltamétrica es: $Q = \int_0^t I dt$, con la expresión que relaciona la intensidad con la velocidad de barrido se puede establecer la relación entre Q y v resultando $Q \propto v^{-1/2}$ y evaluar el valor de la pendiente experimental en la representación logarítmica frente al valor de $-1/2$ previsto por la teoría para un proceso regido por difusión¹⁴³. En las Figuras II.55 y II.56 se encuentran estas representaciones para las películas $A_{2,1}$, $A_{2,3}$ y $B_{2,1}$; como puede apreciarse las pendientes de las líneas rectas correspondientes a la densidad de carga de oxidación total son $-0,50 \pm 0,02$, $-0,48 \pm 0,02$ y $-0,61 \pm 0,04$, respectivamente, lo que confirma que la inserción de los dopantes a lo largo de todo el intervalo de potenciales en el semiciclo anódico está controlado por difusión. Es conveniente recordar que la densidad de carga total de oxidación evaluada está constituida por la correspondiente a la etapa de oxidación que se define en la onda a más las etapas poco claras y poco definidas que se han denominado b y c , las cuales contribuyen a generar los estados radical-catión y catión-catión en la matriz del polímero. Luego para valores bajos de potencial (onda a) la oxidación sigue un

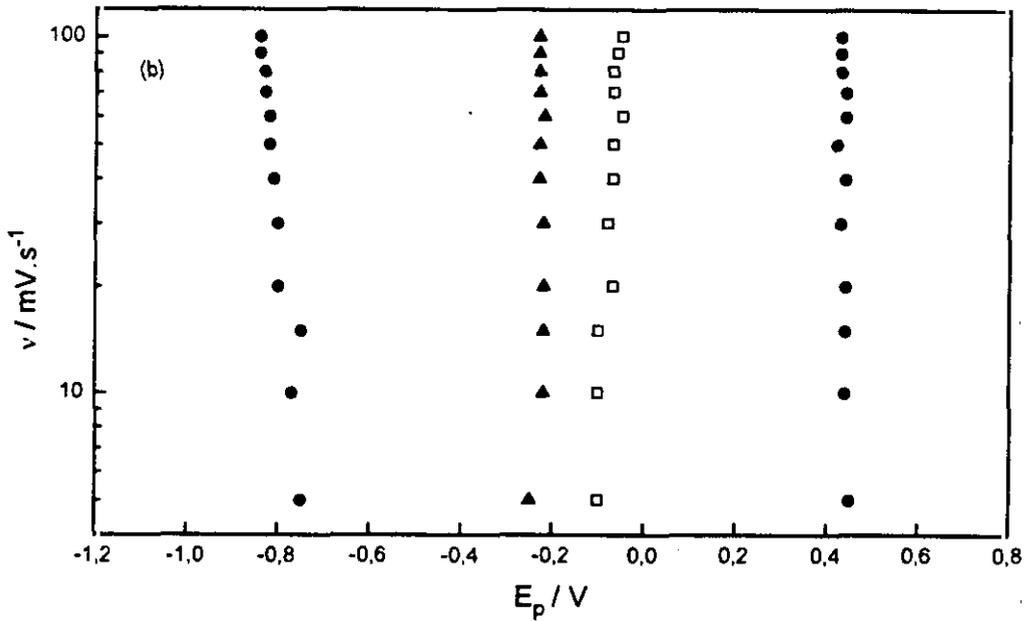
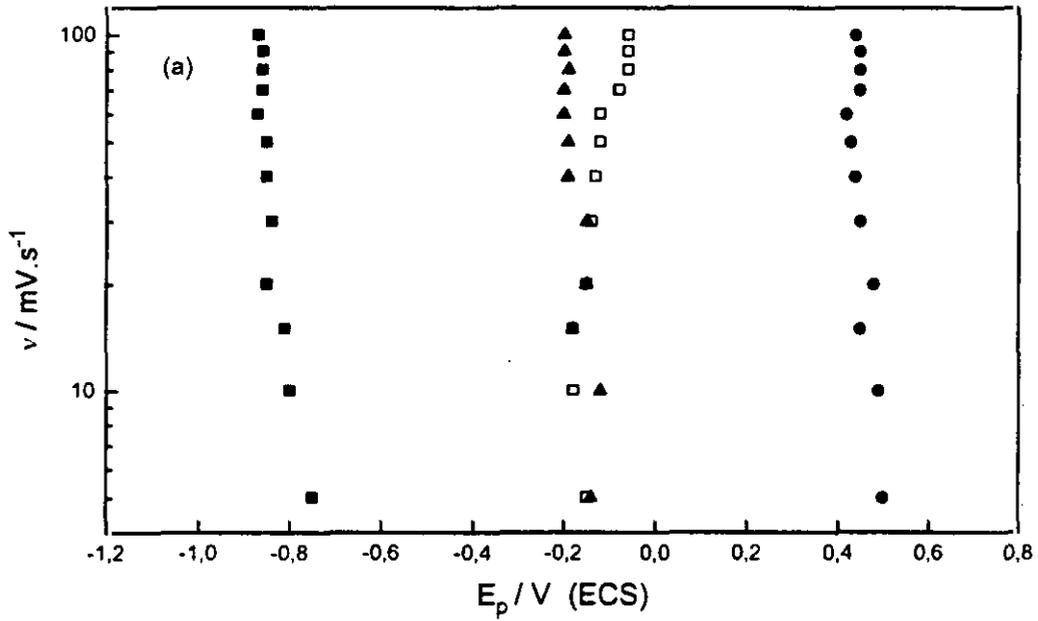


Figura II.53. Variación del potencial de las ondas de oxidación **a** (\square) y de reducción **a'** (\blacksquare), **b'** (\blacktriangle) y **c'** (\bullet) con el logaritmo de la velocidad de barrido de potenciales. (a) Películas $A_{2,1}$; (b) Películas $A_{2,3}$.

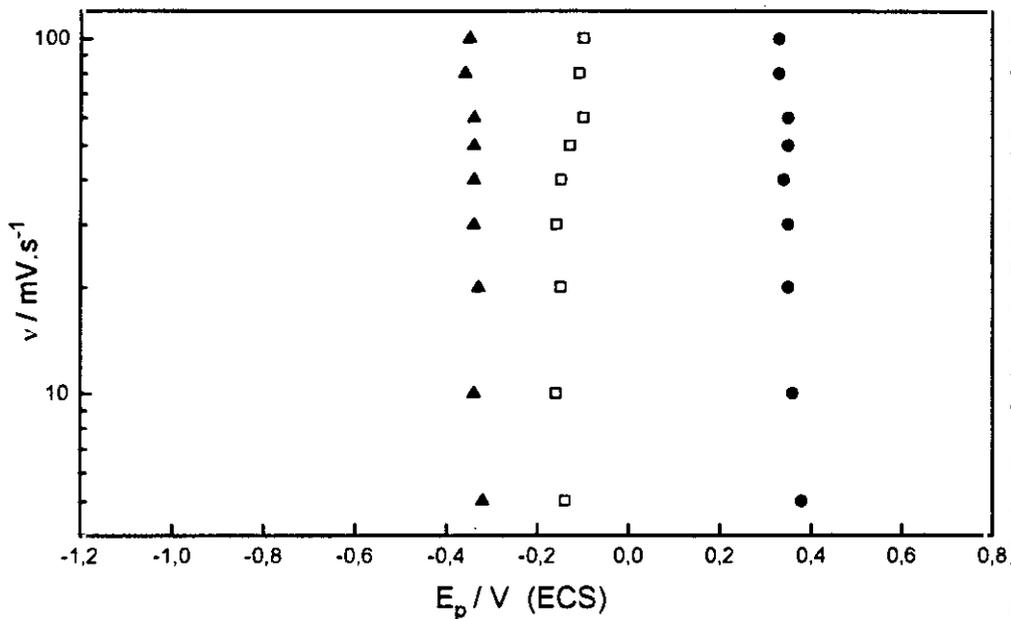


Figura II.54. Variación del potencial de las ondas de oxidación **a** (□) y de reducción, **b'** (▲) y **c'** (●) con el logaritmo de la velocidad de barrido de potenciales para las películas $B_{2,1}$.

mecanismo capacitivo, pero cuando intervienen los estados bipolarónicos (ondas **b** y **c**) la inserción de los contraiones está controlada por la difusión.

Con respecto a la desinserción, los valores de las pendientes de $-0,44 \pm 0,04$ ($A_{2,1}$), $-0,35 \pm 0,04$ ($A_{2,3}$) y $-0,53 \pm 0,05$ ($B_{2,1}$) nos inducen a pensar que en este proceso hay contribuciones de otros mecanismos en mayor o menor proporción, en función de las condiciones de síntesis de las películas, como ya se ha mencionado en la evaluación de los otros parámetros.

En las Figuras II.57 y II.58 se pone de manifiesto esta mezcla de mecanismos en el proceso de desinserción al evaluar las distintas etapas que lo constituyen y la contribución de cada una de ellas. En estas Figuras se ha hecho la misma representación para cada una de las ondas de reducción, evaluando su densidad de carga en el intervalo de potenciales que comprende la totalidad del área de la onda. Referente a las ondas **a'** y **b'**, la pendiente es próxima a $-0,5$ para

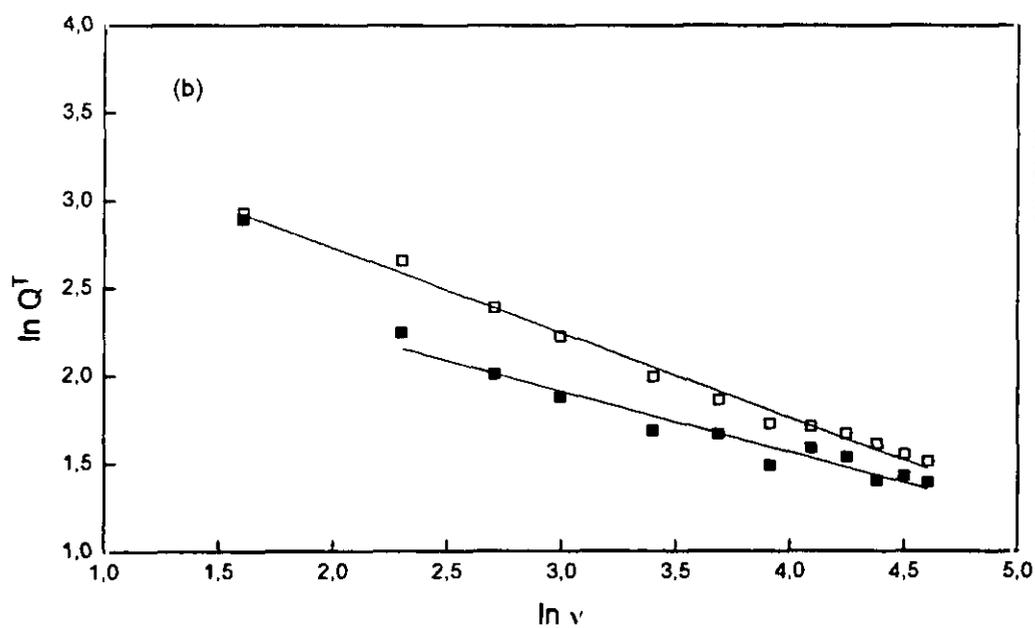
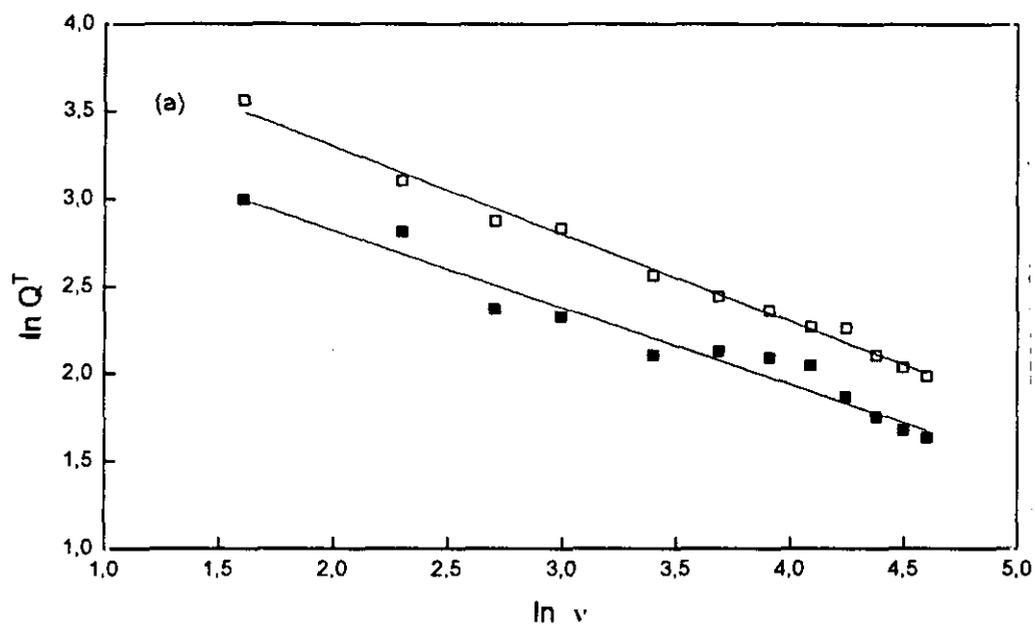


Figura II.55. Variación de la Q^T_{ox} (\square) y de la Q^T_{red} (\blacksquare) consumida en los voltamogramas trazados entre -1,4 y 2,3 V a distintas velocidades de barrido de potenciales. (a) Películas $A_{2,1}$; (b) Películas $A_{2,3}$.

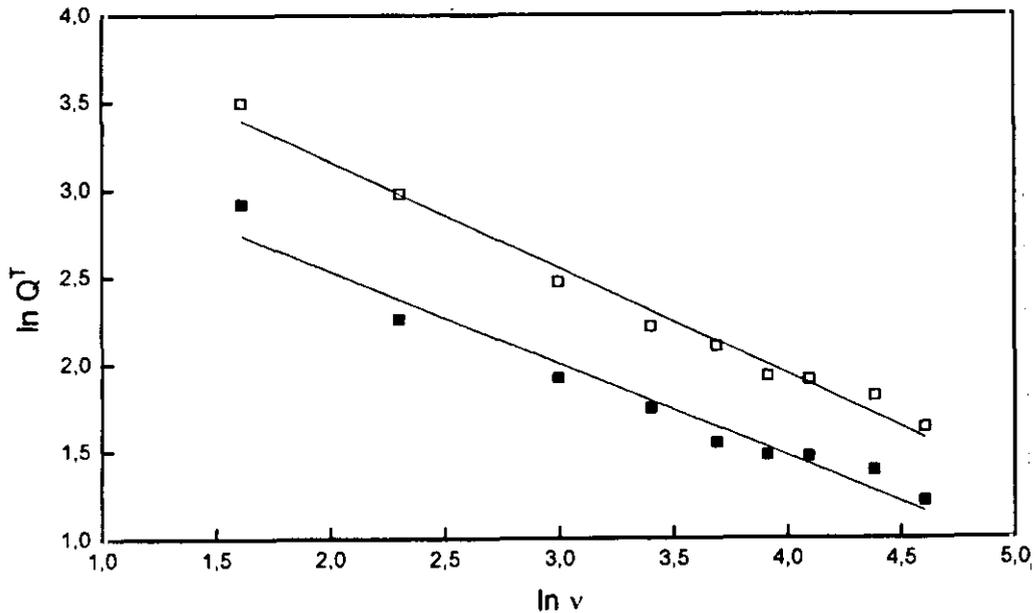


Figura II.56. Variación de la Q^T_{ox} (□) y de la Q^T_{red} (■) consumida en los voltamogramas trazados entre -1,4 y 2,3 V a distintas velocidades de barrido de potenciales para las películas $B_{2,1}$.

las tres películas, excepto en el caso de la $B_{2,1}$ en la que no existe la onda **a'** por haber empezado el ciclo a un potencial al que aún no se ha formado, como ya se ha comentado anteriormente. Sin embargo, la pendiente correspondiente a la onda **c'** hace que la etapa de desinserción del dopante, al valor del potencial positivo que siempre se presenta esta onda, sea difícil de definir. Sí se puede decir por comparación de su densidad de corriente a cada valor de v con la de las ondas **a'** y **b'**, en las tres películas que es una etapa más lenta, ver Tabla II.15. Esto es explicable si se considera que las películas han alcanzado en el límite positivo del ciclo anódico (2,3 V) un estado bipolarónico capaz de ligar más energéticamente a los aniones perclorato y que la onda **c'** es el primer paso de reducción al que se somete la película y que además, como ya se ha resaltado, se presenta a un potencial positivo.

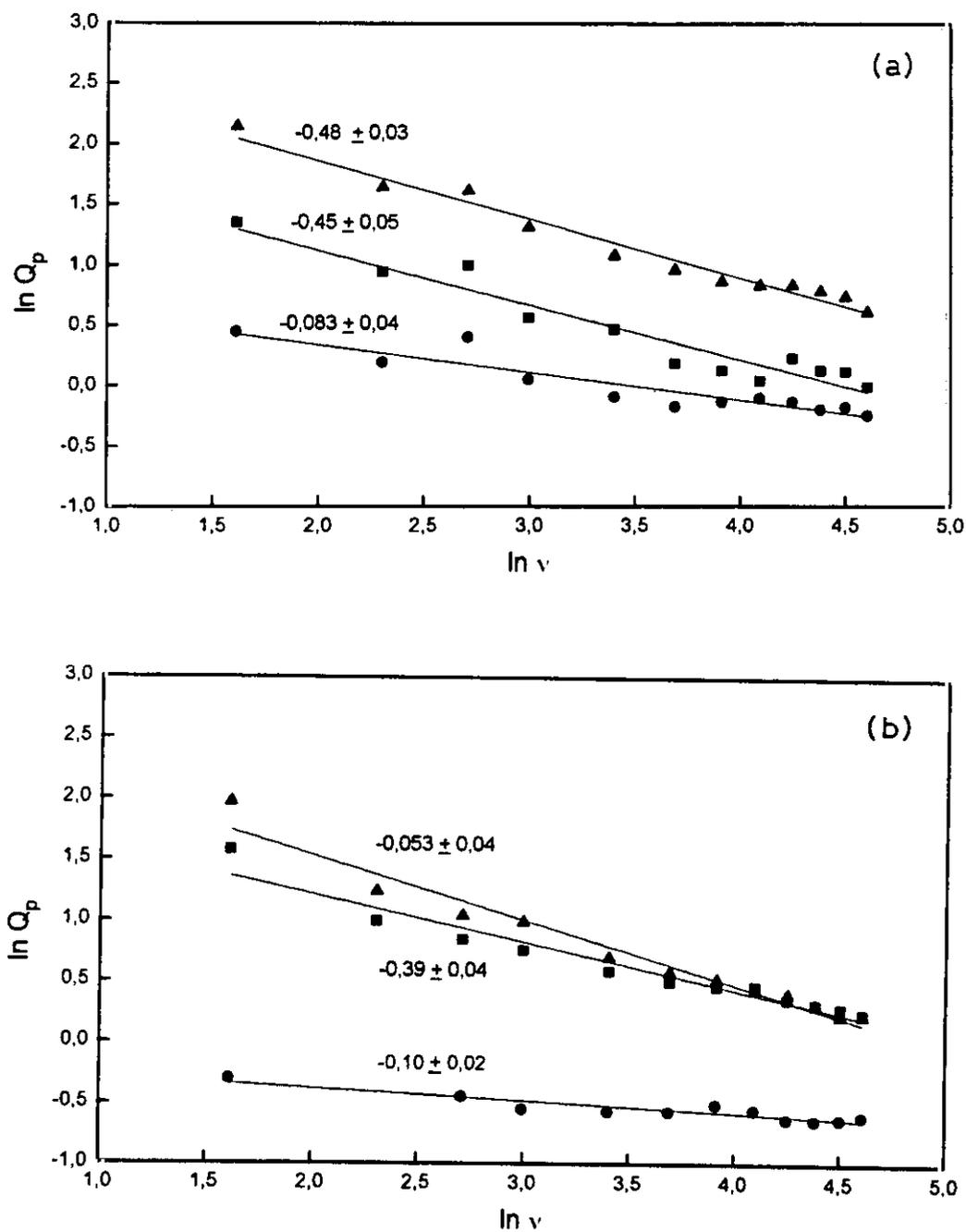


Figura II.57. Variación de la densidad de carga consumida en las ondas de reducción a' (■), b' (▲) y c' (●) con la velocidad de barrido de potenciales en las películas de PFu/ ClO_4 con relación de concentración $[\text{Fu}]/[\text{NaClO}_4] = 1$. (a) Películas $A_{2,1}$; (b) Películas $A_{2,3}$.

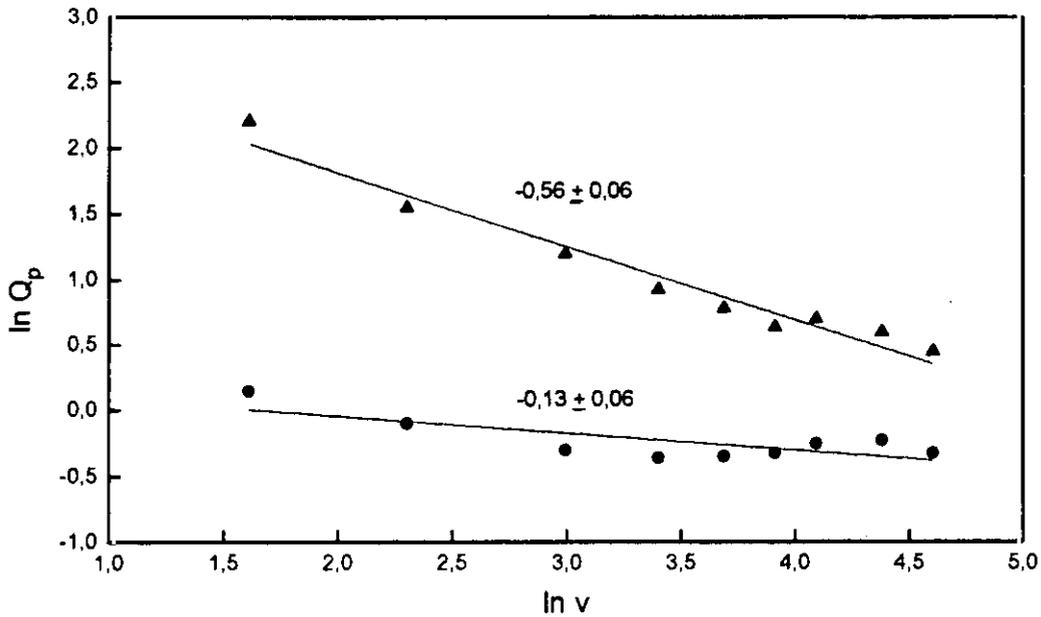


Figura II.58. Variación de la densidad de carga consumida en las ondas de reducción a' (■), b' (▲) y c' (●) con la velocidad de barrido de potenciales en las películas de PFu/ ClO_4 con relación de concentración $[\text{Fu}]/[\text{NaClO}_4] = 1$ para las películas $B_{2,1}$.

II.3.4.4.2. Películas formadas con relación de $[\text{monómero}]/[\text{electrolito}] = 2$ ($D_{2,1}$ y $D_{2,3}$)

Como se puede ver en las Figuras II.59 y II.60 el dibujo de las curvas voltamétricas en estas películas se mantiene al aumentar v , en cuanto a presentar las mismas ondas que han sido descritas en su caracterización (Figura II.37). Además son semejantes a las de las películas que tienen la relación de concentraciones igual a la unidad. La onda **a** se define más como un pico y las **b** y **c** están igualmente imprecisas, como lo están en las películas del apartado anterior. En el semiciclo catódico se destaca que en la película $D_{2,3}$ (Figura II.60), la onda **b'**, y por tanto, el proceso de desdopado que en ella tiene lugar queda solapado con la **a'**. Sólo se adivina ligeramente a $v < 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, lo que nos hace suponer que el proceso de reducción es relativamente lento.

Con respecto al efecto que la velocidad de barrido supone para el potencial al que se presentan las ondas, existe un ligero desplazamiento en el sentido del barrido y en cuanto a la

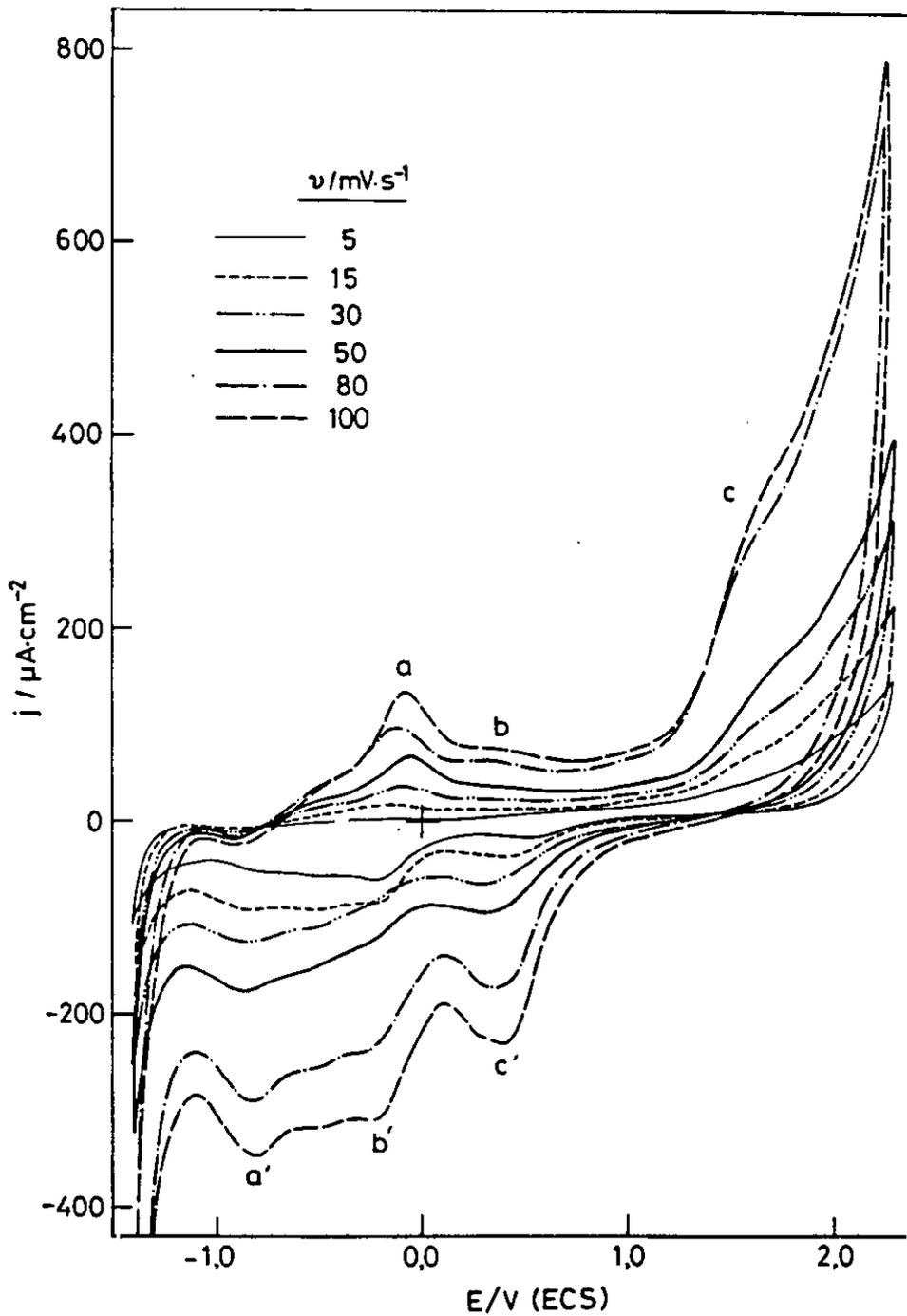


Figura II.59. Voltamogramas trazados entre -1,4 y 2,3 V a distintas velocidades de barrido de potenciales a las películas $D_{2,1}$ de PFu/ClO_4 con relación de concentración $[\text{Fu}]/[\text{NaClO}_4] = 2$.

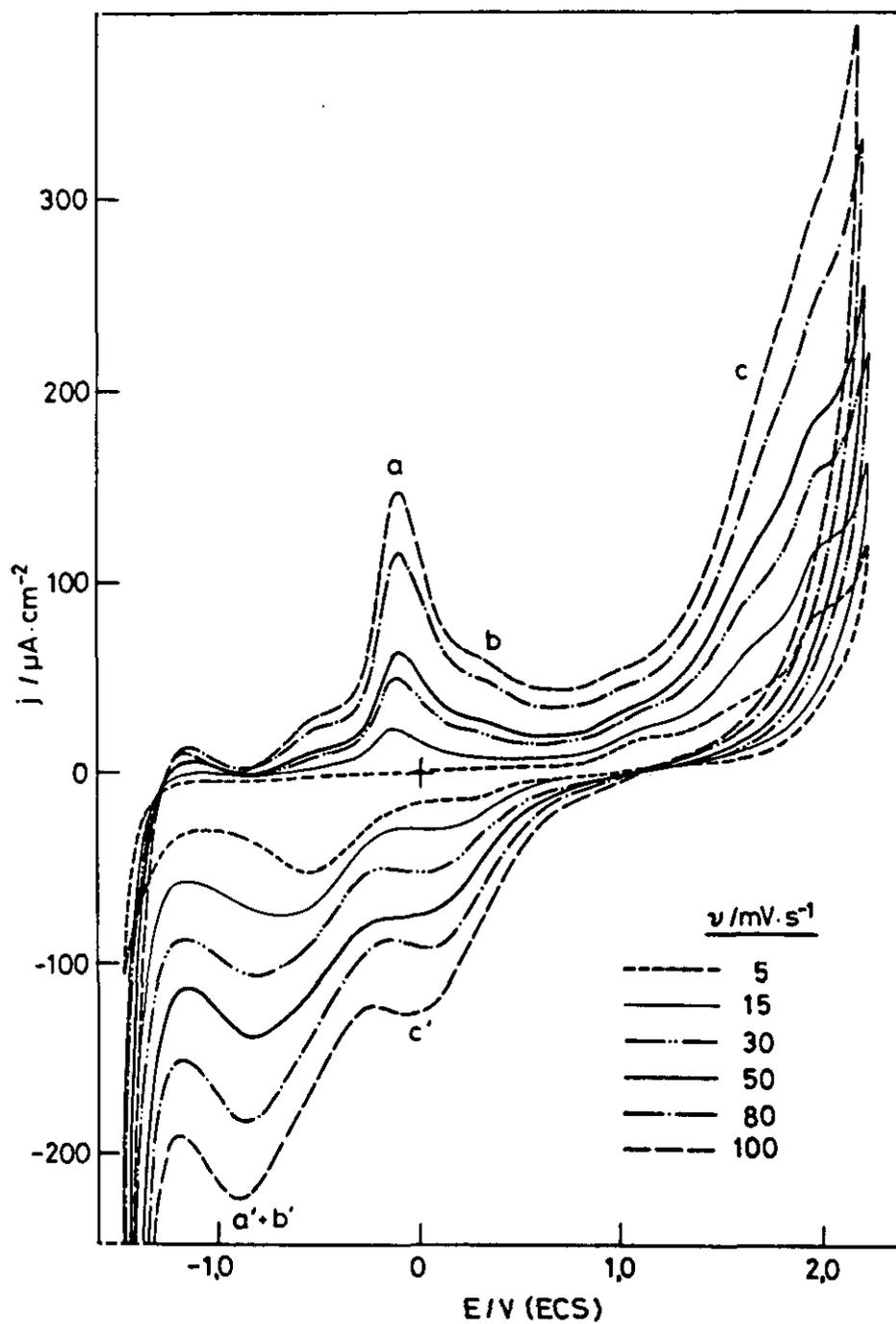


Figura II.60. Voltamogramas trazados entre -1,4 y 2,3 V a distintas velocidades de barrido de potenciales a las películas $D_{2,3}$ de PFu/ClO₂ con relación de concentración $[\text{Fu}]/[\text{NaClO}_4] = 2$.

densidad de corriente hay un aumento considerable de este parámetro con v . De la comparación de los valores de j para las ondas tanto de oxidación como de reducción en las dos películas, resalta que a un mismo valor de v en cada onda el valor de las densidades de corriente son mayores en la película $D_{2,1}$ (ver Tabla II.16). Esto nos indica que la película $D_{2,3}$ al haber sido obtenida a un potencial mayor está más pasivada y los procesos de inserción y desinserción transcurren más lentamente, como ocurre en el caso ya comentado de la película $A_{2,3}$, en el apartado anterior.

Con estas películas igualmente se ha hecho el estudio de la variación de los parámetros electroquímicos con v . En las Figuras II.61 y II.62 están representadas las relaciones logarítmicas entre la densidad de corriente y la velocidad de barrido para la onda de oxidación **a** en ambas películas y las de reducción **a'**, **b'** y **c'** en la película $D_{2,1}$ y (**a' + b'**) y **c'** en la $D_{2,3}$, respectivamente.

Respecto de la onda **a**, en ambas películas, su pendiente denota que en ellas la inserción de los aniones dopantes al potencial de esta onda es un proceso capacitivo con gran movilidad de éstos. La desinserción, con respecto a las películas $D_{2,1}$, del análisis de las pendientes se deduce una mezcla de mecanismos, pues para valores de $v < 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, estas son propias de etapas difusivas con una menor movilidad del dopante y para $v > 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de procesos controlados por transferencia de carga, en el caso de las ondas **a'** y **b'** y de la onda **c'** para todos los valores. La reducción en la película $D_{2,3}$ tiende a estar controlada por la difusión pues en las ondas **a' + b'** y **c'** la pendiente es $0,51 \pm 0,03$ y $0,70 \pm$, respectivamente.

La relación entre el potencial de las ondas y la velocidad de barrido se encuentra representada en las Figuras II.63.a y II.63.b. En ellas se observa que en la onda de oxidación la inserción de los dopantes se produce por una etapa de transferencia de carga con la descarga de dos electrones. En la de reducción el valor de las pendientes se aproxima a los valores característicos de un proceso electroquímico irreversiblemente regido por activación y por difusión.

La amplia onda que acoge las etapas de reducción **a'** y **b'** que en la representación de la Figura II.63.b hemos denominado sólo **a'** (■) da un valor de $\Delta E_p/\text{década}$ que evidencia igualmente un mecanismo mixto.

De la evaluación de las densidades de carga totales con la variación de la velocidad de barrido

Tabla II.16. Potenciales y densidad de corriente de las ondas de oxidación y reducción en los CVs trazados a diferentes v a las películas $D_{2,1}$ y $D_{2,3}$ de PFu/ ClO_4 .

Película	v ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	$-E_p^a$ (V)	j_p^a ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$-E_p^c$ (V)	$-j_p^c$ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$-E_p^b$ (V)	$-j_p^b$ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	E_p^c (V)	$-j_p^c$ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
$D_{2,1}$	5	0,14	2,1	0,81	52,1	0,18	58,3	0,46	18,7
	10	0,14	6,3	0,80	75,0	0,20	62,5	0,42	29,2
	15	0,14	12,5	0,81	91,6	0,21	68,7	0,40	39,6
	20	0,10	20,8	0,84	102,1	0,20	79,1	0,35	47,9
	30	0,09	33,3	0,85	122,9	0,21	83,3	0,30	62,5
	40	0,09	49,2	0,87	145,8	0,23	100,0	0,30	79,2
	50	0,09	62,5	0,86	177,1	0,25	125,0	0,30	97,9
	60	0,11	58,3	0,80	233,3	0,23	162,5	0,40	108,3
	70	0,11	79,2	0,81	260,4	0,23	202,2	0,40	133,3
	80	0,11	95,8	0,80	287,5	0,25	237,5	0,39	154,2
	90	0,11	112,5	0,81	312,5	0,23	254,2	0,39	177,1
	100	0,09	133,3	0,81	333,3	0,24	283,3	0,39	193,8
$D_{2,3}$	5	-	-	0,55	52,1	-	-	0,06	12,5
	10	0,15	15,6	0,61	64,6	-	-	0,05	21,9
	15	0,14	22,9	0,69	74,0	-	-	0,05	29,2
	20	0,13	37,5	0,80	87,5	-	-	0,04	37,5
	30	0,12	50,4	0,82	108,3	-	-	0,04	52,1
	40	0,10	37,5	0,78	125,0	-	-	0,05	62,5
	50	0,11	65,6	0,82	138,5	-	-	0,05	72,9
	60	0,11	98,9	0,85	164,6	-	-	0,05	83,3
	80	0,11	116,7	0,85	183,3	-	-	0,05	92,7
	90	0,12	132,3	0,89	216,7	-	-	0,03	108,5
100	0,12	147,9	0,90	233,3	-	-	0,02	118,7	

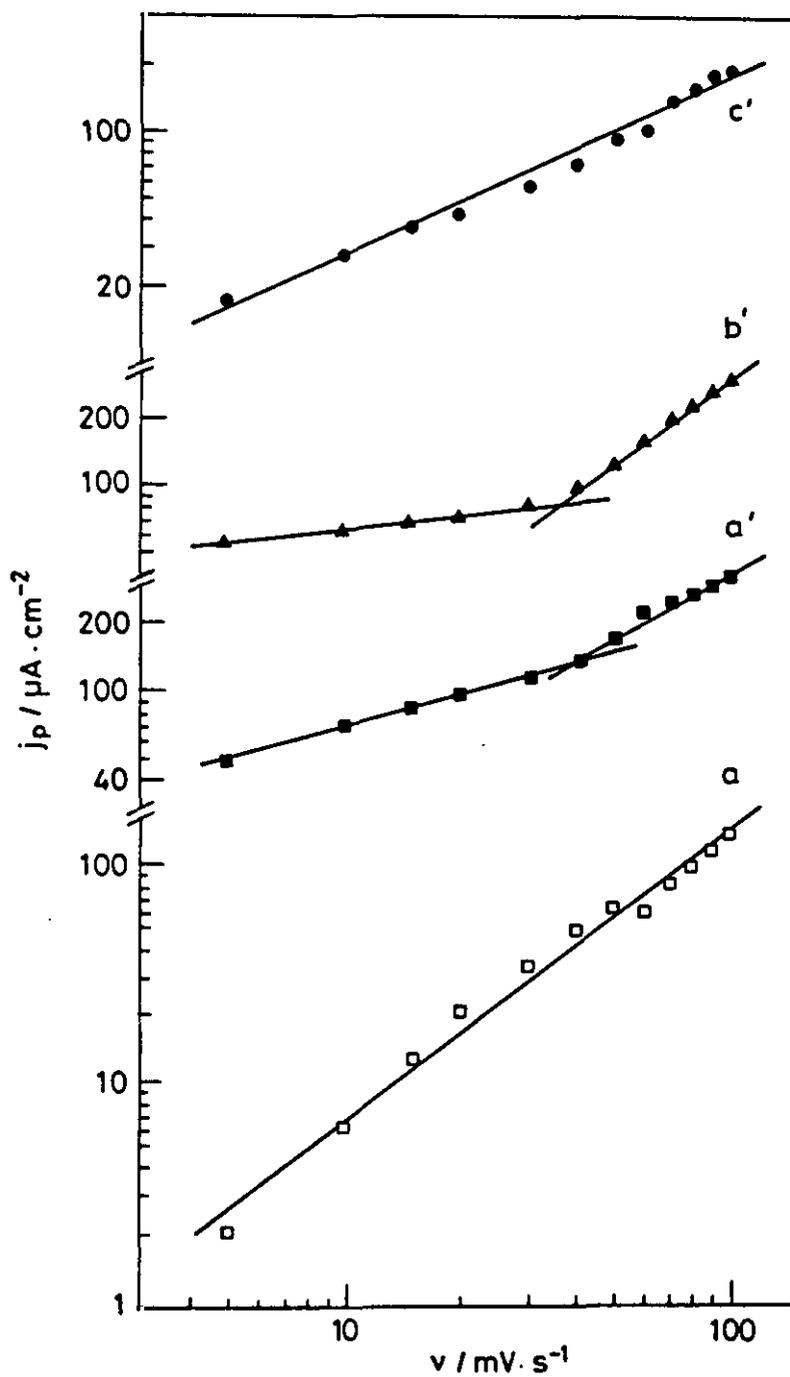


Figura II.61. Variación de la densidad de corriente de las ondas de oxidación a (□) y de reducción a' (■), b' (▲) y c' (●) en función de la velocidad de barrido de potenciales para las películas $D_{2,1}$.

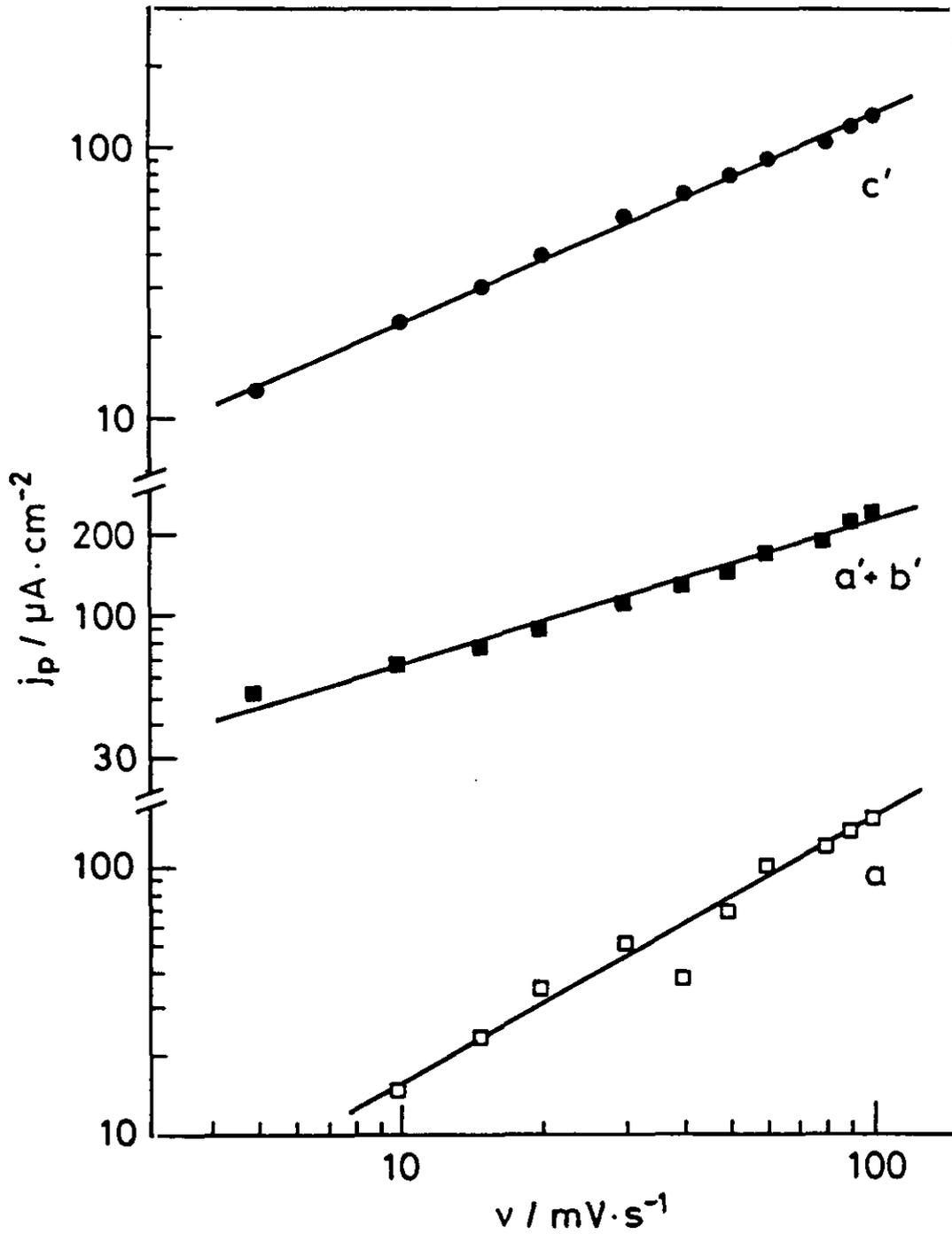


Figura II.62. Variación de la densidad de corriente de las ondas de oxidación a (\square) y de reducción a' (\blacksquare), b' (\blacktriangle) y c' (\bullet) en función de la velocidad de barrido de potenciales para las películas $D_{2,3}$.

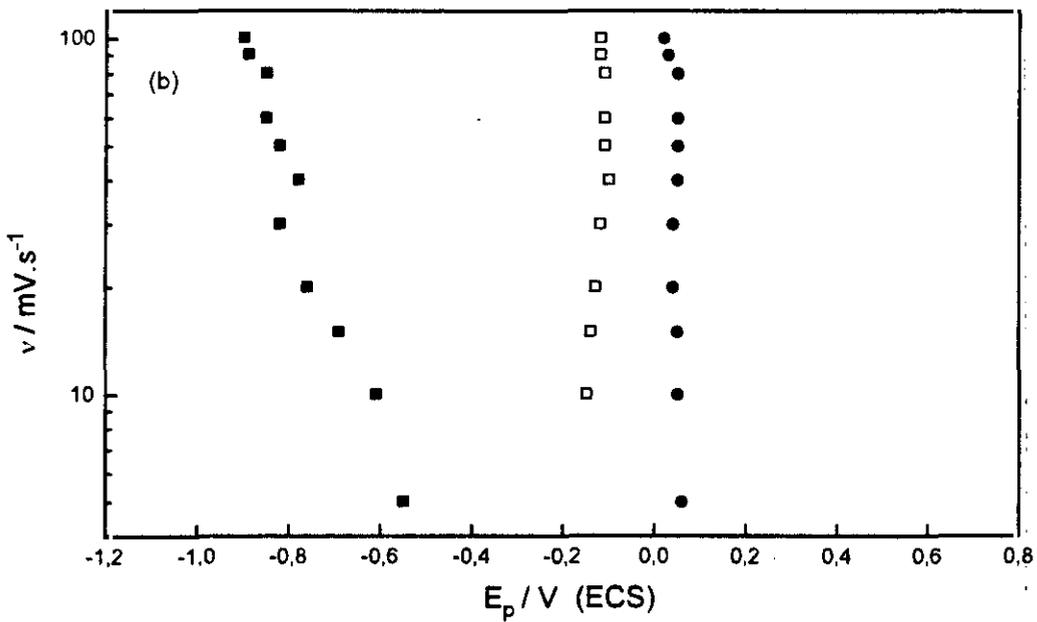
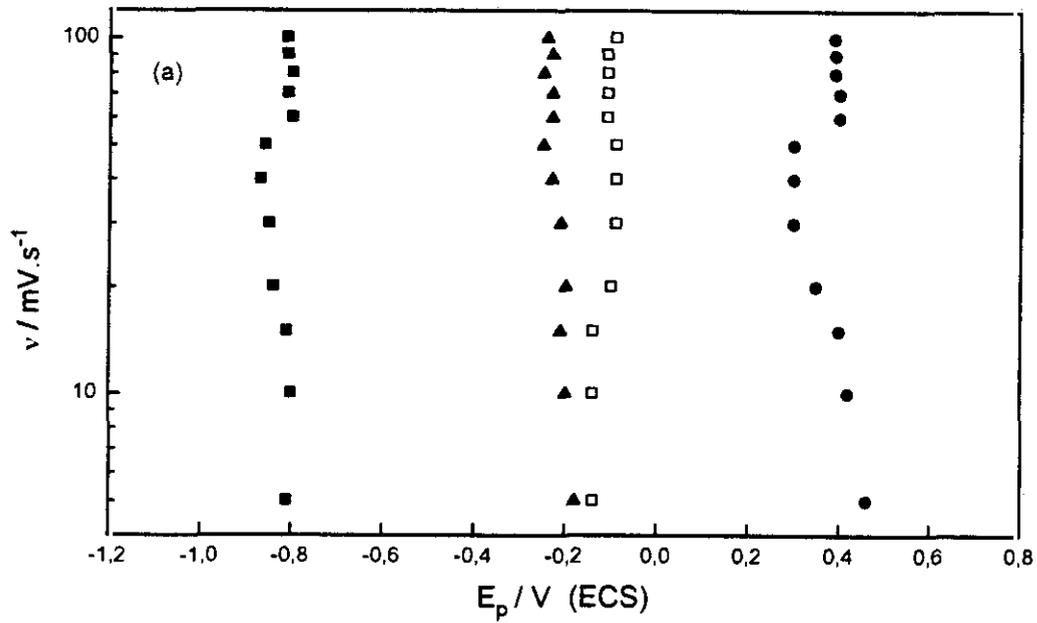


Figura II.63. Variación del potencial de de las ondas de oxidación a (\square) y de reducción a' (\blacksquare), b' (\blacktriangle) y c' (\bullet) con el logaritmo de la velocidad de barrido de potenciales. (a) Películas $D_{2,1}$; (b) Películas $D_{2,3}$.

hasta un valor de $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ se puede admitir que globalmente los procesos de inserción y de desinserción están controlados por la difusión de los aniones dopante, como puede comprobarse en la Figura II.64.a para la película $D_{2,1}$. Los valores de las pendientes son $-0,48 \pm 0,04$ y $-0,53 \pm 0,04$ para Q_{ox}^T y Q_{red}^T respectivamente. A valores superiores de v ambas llegan a una constancia. Estos valores constantes y muy próximos entre sí sugieren que la estructura del polímero obtenido en las condiciones de las películas $D_{2,1}$, es a altas velocidades de barrido de potenciales, lo suficientemente lábil como para que la carga consumida en los procesos de dopado y desdopado sea prácticamente igual y se mantenga constante.

En la película $D_{2,3}$ en todo el intervalo de velocidades de barrido la densidad de carga total de oxidación es ligeramente superior a la total de reducción, con una diferencia entre los valores de ambas prácticamente constante, aunque esta diferencia va creciendo a medida que v es mayor. En ambos procesos totales el dopado y el desdopado de la cadena polimérica está determinado por la difusión pues ambas pendientes en la Figura II.64.b tienen el valor de $0,50 \pm 0,02$.

La contribución de cada una de las etapas, ondas **a'**, **b'** y **c'**, al proceso total de reducción en ambas películas, $D_{2,1}$ y $D_{2,3}$, se analiza en las Figuras II.65.a y II.65.b.

En la correspondiente a la película $D_{2,1}$ (Figura II.65.a) se pone de relieve que sólo a valores bajos de v la contribución al proceso de difusión que tiene lugar al potencial de la onda **b'** es mayor, a medida que v aumenta, las etapas de desdopado **a'** y **b'** tienden a contribuir por igual hasta coincidir a $v = 30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, para después mantenerse en un intervalo de valores de $0,43 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. Con respecto a la onda **c'** participa en menor cuantía en el proceso de difusión e igual la densidad de carga se mantiene constante a partir de $v = 30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. En la película $D_{2,3}$ (Figura II.65.b) la variación de Q frente a v para la suma de las etapas **a'** y **b'** es lineal con una pendiente de $-0,45 \pm 0,023$ y por tanto, la desinserción de los aniones es difusiva en esta zona de potenciales. Al potencial que la onda **c'** se presenta, se produce una mezcla de mecanismos y que como se ve en esta figura tienen una menor participación en la globalidad del proceso de reducción.

A efecto de poder establecer un criterio en cuanto a la calidad de las películas de PFu/ ClO_4 desde el punto de vista electroquímico, basado en su electroactividad, en la reversibilidad de los procesos de dopado y desdopado y la velocidad con la que estos transcurren, se han realizado la

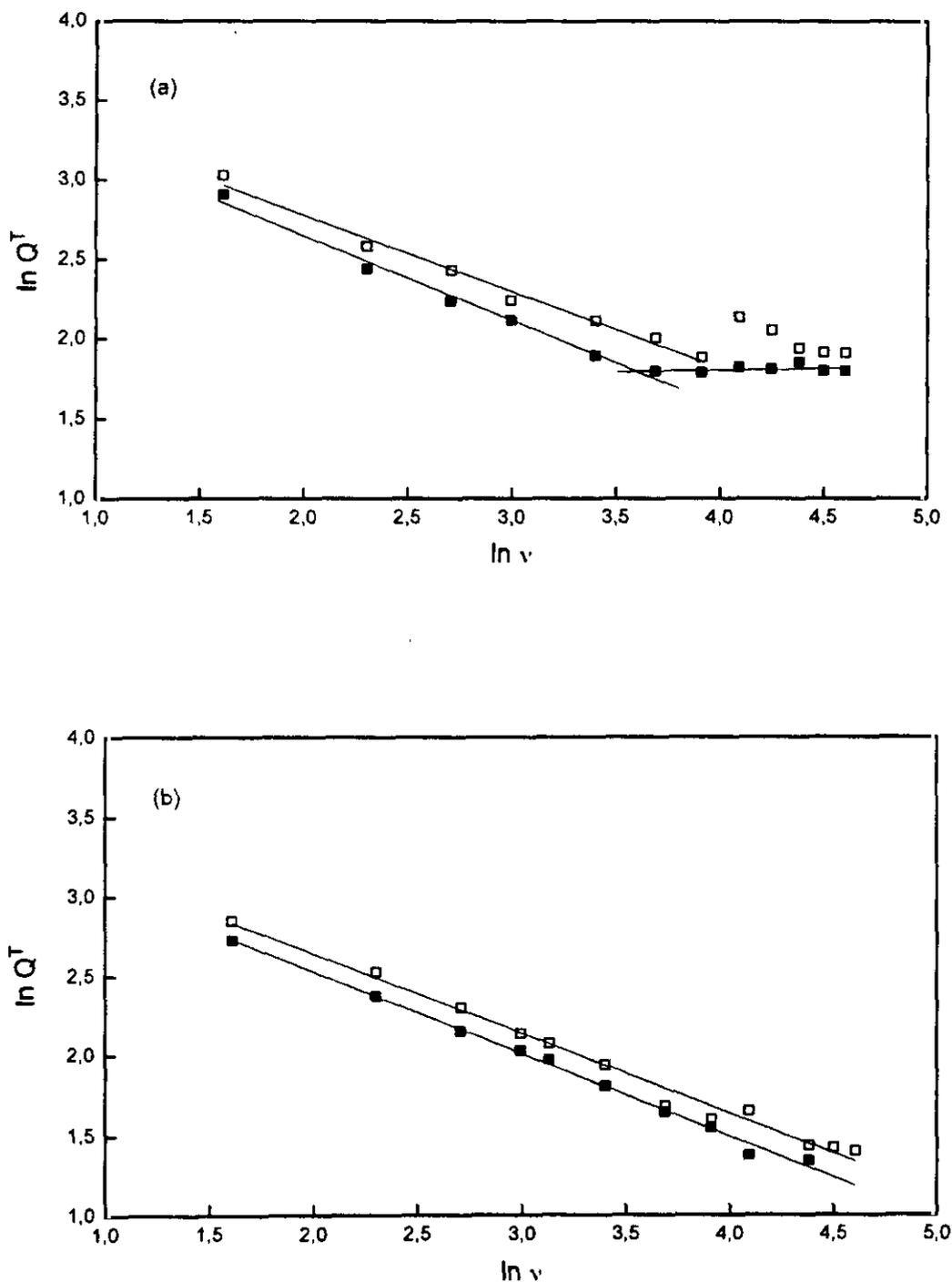


Figura II.64. Variación de la Q^T_{ox} (\square) y de la Q^T_{red} (\blacksquare) consumida en los voltamogramas trazados entre -1,4 y 2,3 V a distintas velocidades de barrido de potenciales. (a) Películas $D_{2,1}$; (b) Películas $D_{2,3}$.

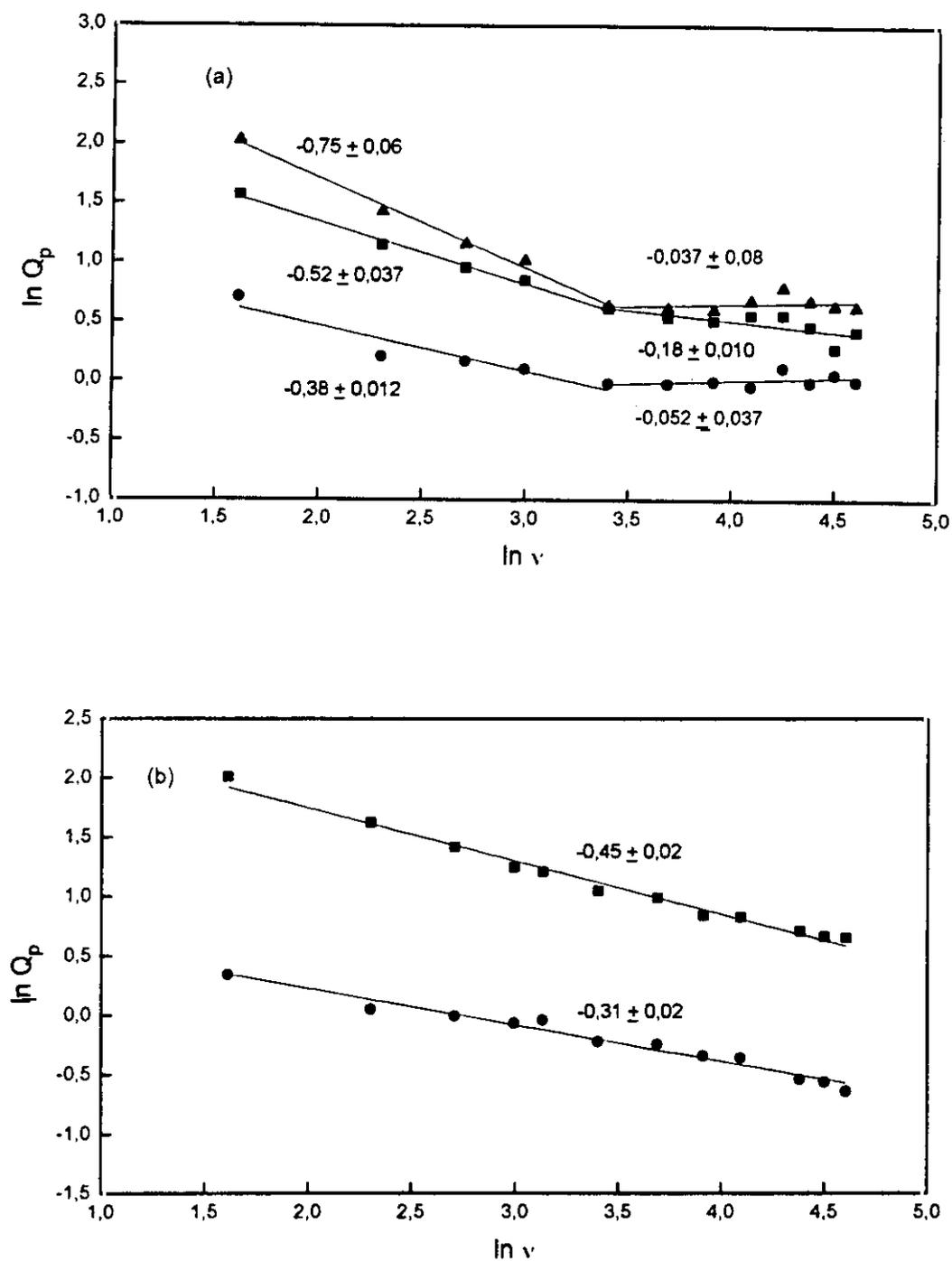


Figura II.65. Variación de la densidad de carga consumida en las ondas de reducción a' (■), b' (▲) y c' (●) con la velocidad de barrido de potenciales en las películas de PFu/ ClO_4 con relación de concentración $[\text{Fu}]/[\text{NaClO}_4] = 2$. (a) Películas $D_{2,1}$; (b) Películas $D_{2,3}$ ($a' + b'$ (■)).

superposición de CVs de películas obtenidas al mismo sobrepotencial y trazados a valores extremos de la velocidad de barrido de potenciales, de forma que las variaciones que se encuentren serán función de las condiciones de concentración de monómero y electrolito usadas en la síntesis.

Para un valor de $\eta_p = 2,1$ V, en las Figuras II.66 y II.67 se muestran los CVs de las películas $A_{2,1}$, $B_{2,1}$ y $D_{2,1}$ trazados a 10 y 80 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente. Usando la Tabla II.17 se puede hacer la comparación para ambas velocidades de barrido de las densidades de carga totales de oxidación y de reducción entre las tres películas y se ve que en la película $A_{2,1}$, el valor de Q_{ox}^T para los dos valores de v es el mayor, luego la película $A_{2,1}$ es la más electroactiva y en ella los procesos de dopado/desdopado se hacen más próximos a $v = 80$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Con respecto al valor de Q_{red}^T también es mayor en la película $A_{2,1}$. En la película $D_{2,1}$ se observa que la diferencia entre los valores de Q_{ox}^T y de Q_{red}^T para cada valor de v es bastante menor que en la película $A_{2,1}$, lo que confirma la mayor permeabilidad a los contraiones dentro de su estructura como ya se ha apuntado. Además ésta se ve favorecida a 80 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La película $B_{2,1}$ a $v = 10$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ inserta los contraaniones en suficiente cantidad y fuertemente ligados, pues, en el barrido de potenciales que cubre el ciclo catódico la desinserción es muy escasa. Como en la película $A_{2,1}$ la mayor velocidad de barrido favorece la reversibilidad de los procesos.

En el caso de las películas que por el sobrepotencial de síntesis utilizado se ha comprobado que están sobreoxidadas o degradadas, las películas $A_{2,3}$ y $D_{2,3}$, se pueden deducir las mismas conclusiones, ya que la $Q_{\text{ox}}^T(A_{2,3}) > Q_{\text{ox}}^T(D_{2,3})$, luego la película $A_{2,3}$ es la más electroactiva de las dos. Sin embargo, la densidad de carga total de reducción es mayor en la película $D_{2,3}$, lo que hace que la diferencia entre ambos valores de Q^T sea menor en esta película, como se ha comentado que ocurre en la $D_{2,1}$. Esta diferencia disminuye considerablemente con el aumento de velocidad de barrido de potenciales. El montaje de los CVs de las películas obtenidas a $\eta_p = 2,3$ V trazados a 10 y 80 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ se recoge en las Figuras II.68 y II.69.

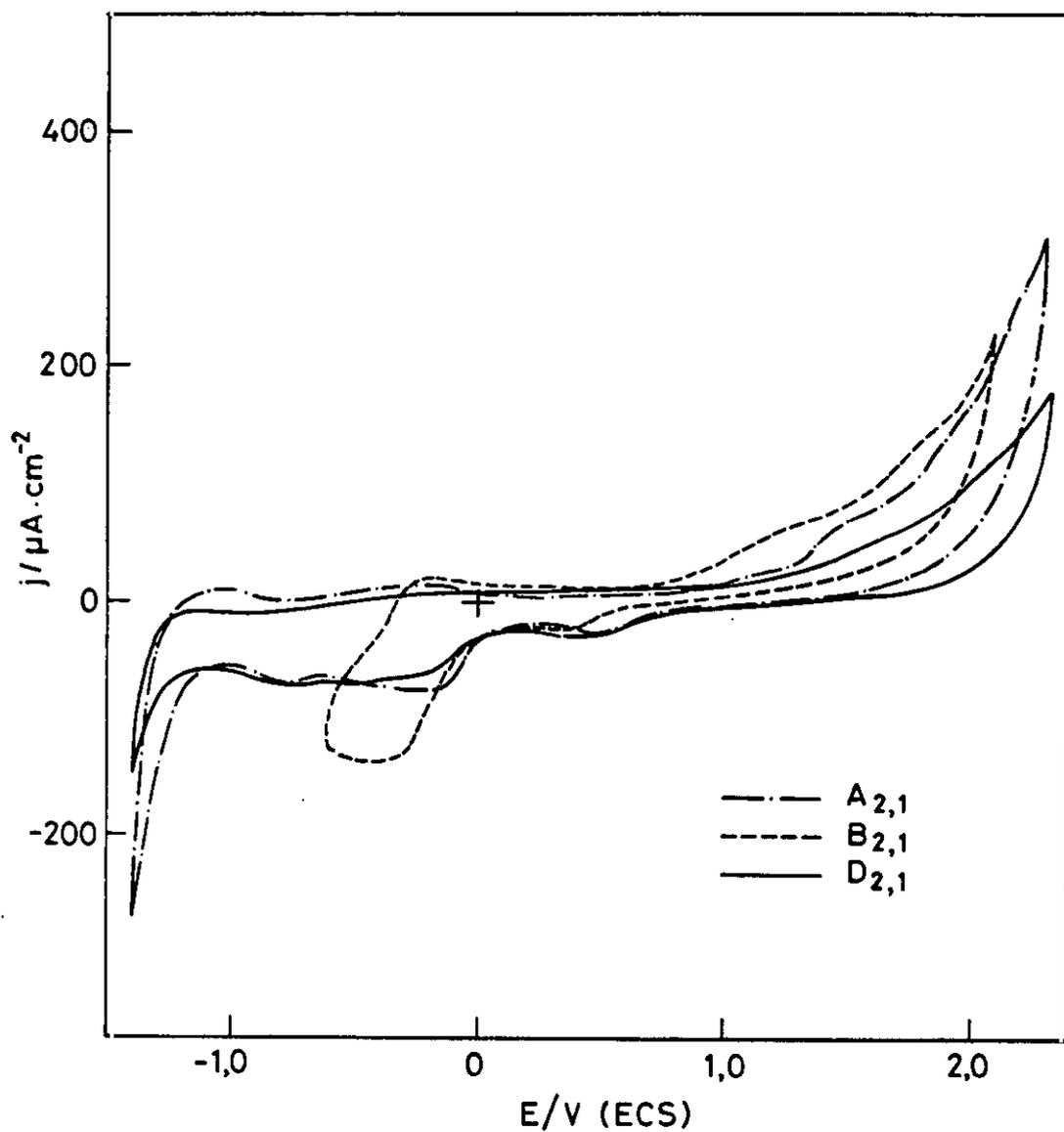


Figura II.66. Voltamogramas trazados entre -1,4 y 2,3 V a dos velocidades de barrido de potenciales a las películas de PFu/ ClO_4 obtenidas a $\eta_p = 2,1$ V ($A_{2,1}$, $B_{2,1}$ y $D_{2,1}$). $v = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

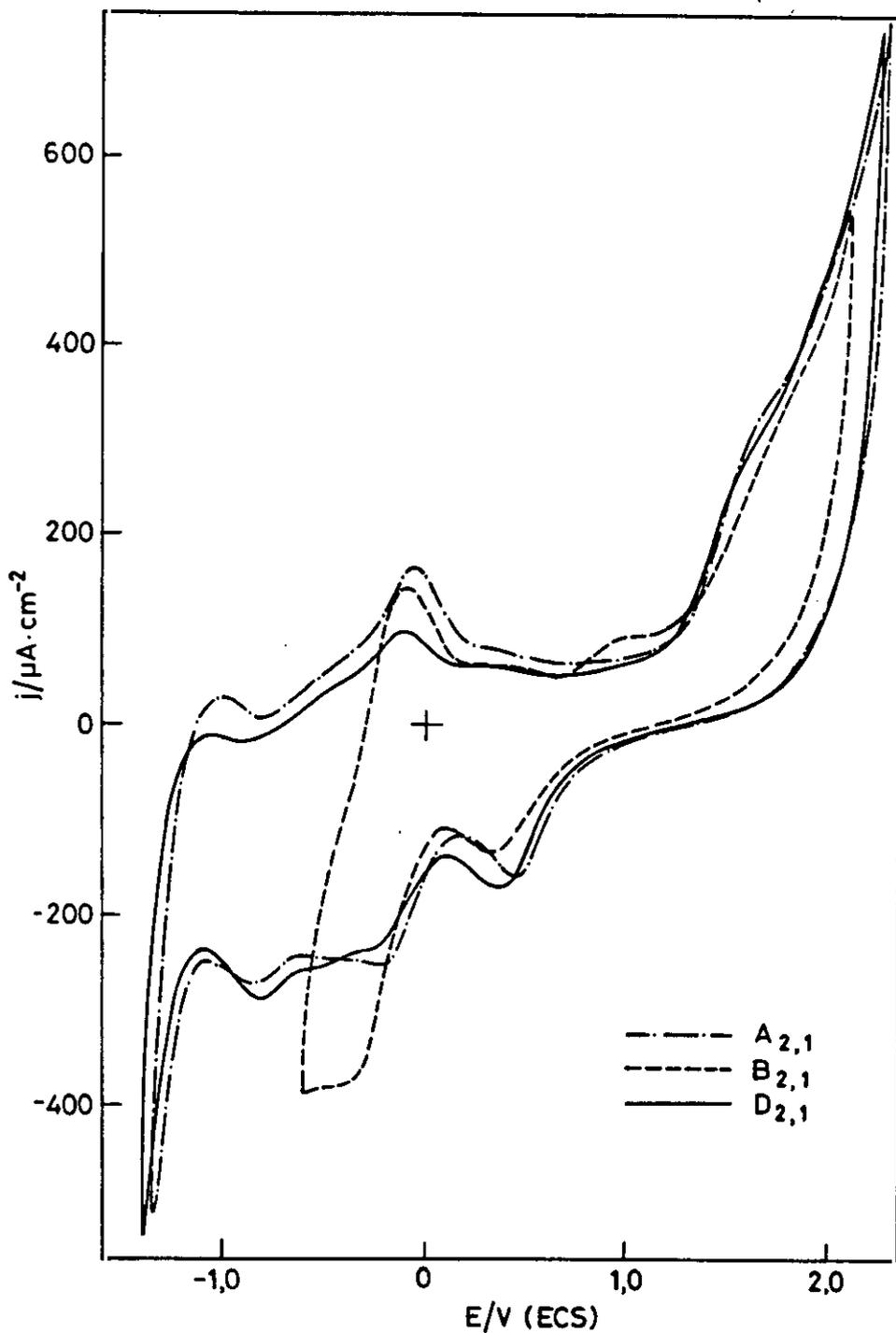


Figura II.67. Voltamogramas trazados entre -1,4 y 2,3 V a dos velocidades de barrido de potenciales a las películas de PFu/ ClO_4 obtenidas a $\eta_p = 2,1$ V ($A_{2,1}$, $B_{2,1}$ y $D_{2,1}$). $v = 80 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tabla II.17. Relaciones de cargas anódica y catódica en el estudio de la influencia de la velocidad de barrido para distintas películas de PFu/CIO₃.

Película	v (mV·s ⁻¹)	Q _{ox} ^T (mC·cm ⁻²)	Q _{red} ^T (mC·cm ⁻²)
A _{2,1}	5	34,98	19,88
	10	22,15	13,54
	15	17,61	10,63
	20	16,92	10,16
	30	12,88	8,16
	40	11,45	8,33
	50	10,56	8,03
	60	9,62	7,70
	70	9,55	6,43
	80	8,17	5,74
	90	7,62	5,32
	100	7,24	5,10
A _{2,3}	5	18,57	17,92
	10	14,14	9,40
	15	10,82	7,43
	20	9,21	6,52
	30	7,33	5,38
	40	6,39	5,26
	50	5,59	4,41
	60	5,50	4,85
	70	5,28	4,62
80	4,99	4,03	

Tabla II.17. (Continuación).

Película	ν ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	Q_{ox}^{T} ($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$Q_{\text{red}}^{\text{T}}$ ($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)
A_{2,1}	90	4,68	4,15
	100	4,50	4,00
B_{2,1}	5	29,28	16,6
	10	19,41	9,5
	20	11,47	6,34
	30	10,56	5,00
	40	7,74	4,43
	50	6,62	4,08
	60	6,18	3,96
	80	5,65	3,66
	100	4,86	3,06
D_{2,1}	5	20,55	18,26
	10	13,18	11,45
	15	11,33	9,33
	20	9,35	8,29
	30	8,24	6,63
	40	7,38	6,01
	50	6,55	5,98
	60	8,44	6,17
	70	7,77	6,10
	80	6,96	6,37
	90	6,78	6,04
100	6,76	6,03	

Tabla II.17. (Continuación).

Película	v ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	Q_{ox}^{T} ($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$Q_{\text{red}}^{\text{T}}$ ($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)
D_{2,3}	5	17,18	15,18
	10	12,41	10,66
	15	9,92	8,56
	20	8,43	7,58
	23	7,91	7,17
	30	6,94	6,09
	40	5,38	5,17
	50	4,94	4,70
	60	5,20	3,95
	80	4,20	3,83
	90	4,14	-
	100	4,05	-

II.3.4.5 Efecto del ciclado continuado sobre las películas de PFu/ ClO_4

En la introducción de esta Memoria se ha mencionado el campo de investigación que ha supuesto a partir de la década de los setenta la utilización de los polímeros orgánicos conjugados como sistemas con posibilidad de almacenamiento de energía eléctrica y por tanto su utilización como electrodos en las baterías primarias y secundarias con la ventaja añadida de que su estructura y composición química no experimenta cambios a lo largo de los procesos de carga

Este apartado va a servir para evaluar las posibilidades de utilización del polímero conductor constituido por películas de polifurano dopadas con perclorato sódico en procesos de acumulación de energía, en los que la vida del material en ciclos de carga/descarga juega un papel

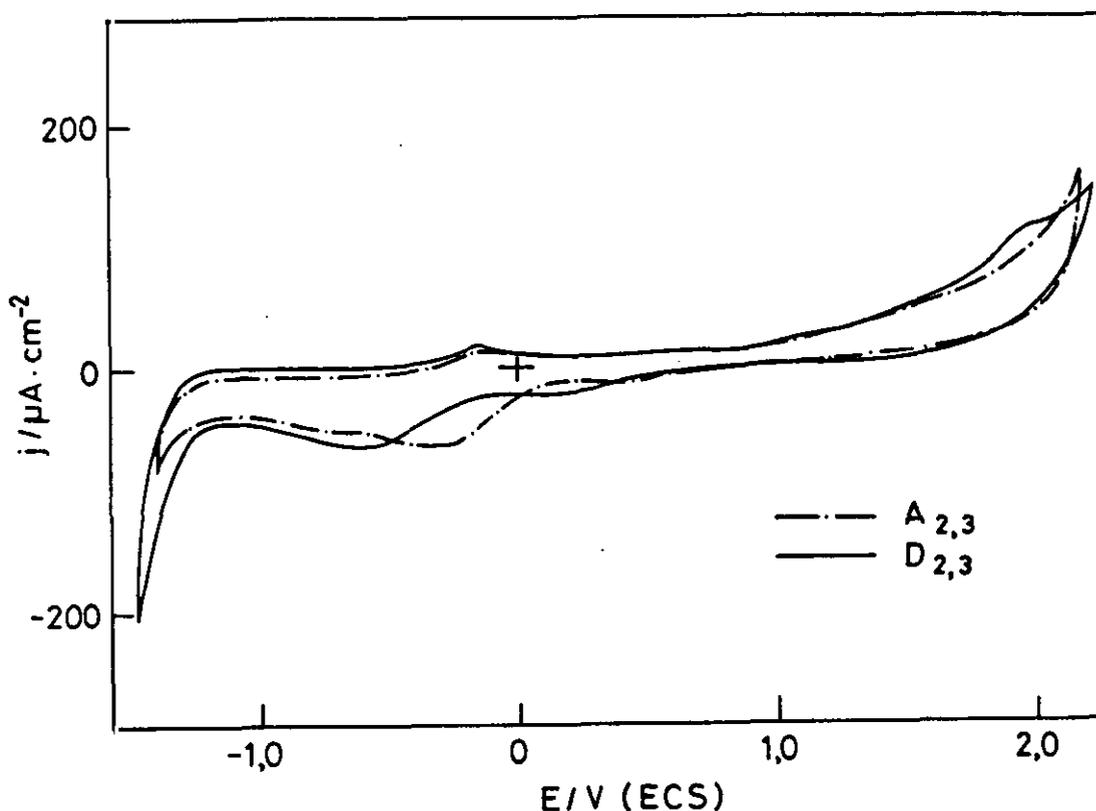


Figura II.68. Voltamogramas trazados entre -1,4 y 2,3 V a dos velocidades de barrido de potenciales a las películas de PFu/ ClO_4 obtenidas a $\eta_p = 2,1$ V ($A_{2,3}$ y $D_{2,3}$). $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

importante, sobretudo en relación con el aspecto económico asociado a su aplicación tecnológica.

Con estos criterios se han sometido a las películas con relación de concentraciones 1 ($A_{2,1}$ y $A_{2,3}$) y 2 ($D_{2,3}$) a un proceso de ciclado continuado entre los límites -1,4 y 2,3 V con una $v = 30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durante varias horas en el electrolito de fondo y a temperatura ambiente. En la Figura II.70 queda reflejada la evolución que tanto las densidades de carga totales de oxidación como de reducción experimentan a lo largo de un número de ciclos, $n = 58$ en el caso de la película $A_{2,1}$ y $n = 175$ en el de la película $A_{2,3}$.

Para ambas películas es siempre la Q_{ox}^T mayor que la Q_{red}^T y así mismo, ambas densidades de

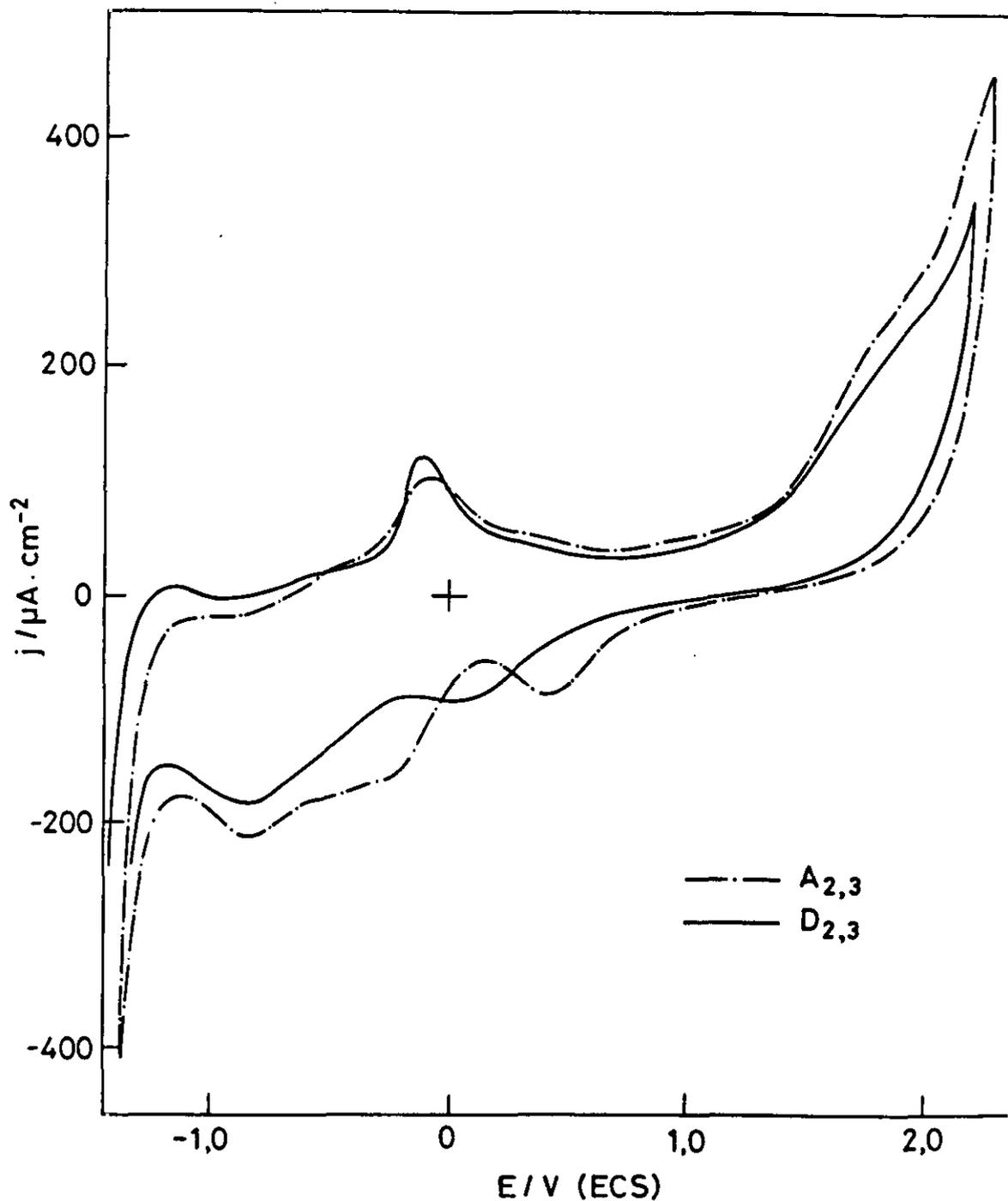


Figura II.69. Voltamogramas trazados entre -1,4 y 2,3 V a dos velocidades de barrido de potenciales a las películas de PFu/ ClO_4 obtenidas a $\eta_p = 2.1$ V ($A_{2,3}$ y $D_{2,3}$). $v = 80 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

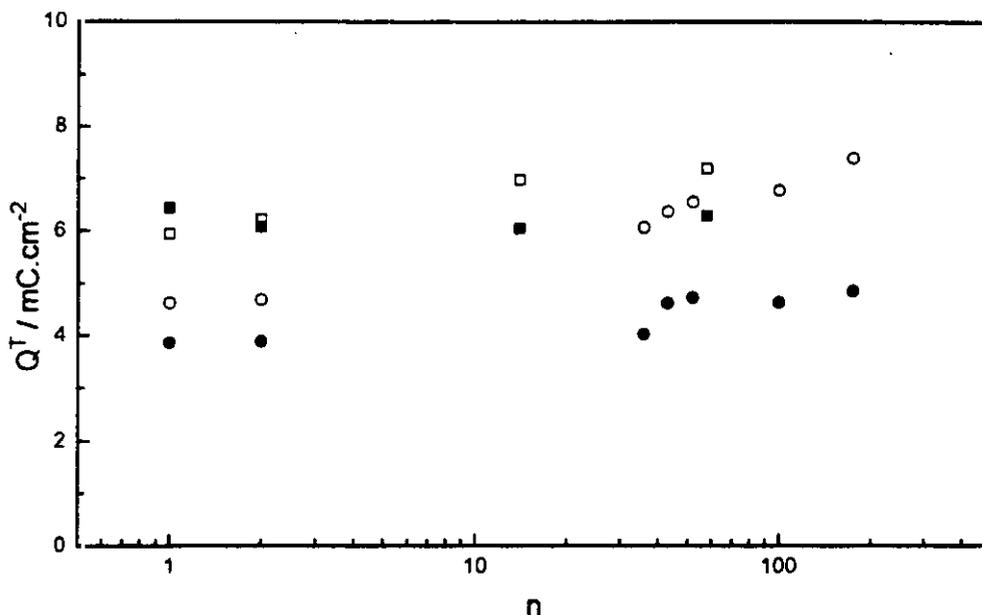


Figura II.70. Variación de la densidad de carga de oxidación y de reducción totales con el número de ciclos voltamétricos trazados entre -1,4 y 2,3 V a $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, sobre las películas de $\text{PFu}/\text{ClO}_4 \text{ A}_{2,1}$ (Q_{ox}^{T} (□) y $Q_{\text{red}}^{\text{T}}$ (■)) y a las películas $\text{A}_{2,3}$ (Q_{ox}^{T} (○) y $Q_{\text{red}}^{\text{T}}$ (●)).

carga son mayores en el caso de la película más electroactiva de las dos, que como se ha analizado en todo lo anterior, es la $\text{A}_{2,1}$. En esta película se puede comprobar fácilmente que en el segundo ciclo llegan prácticamente a ser iguales las cargas consumidas en la oxidación y en la reducción ($Q_{\text{red}}^{\text{T}}/Q_{\text{ox}}^{\text{T}} = 1,08$) y 1,15 en la Figura II.36 lo que indica que hay una mayor reversibilidad entre estos procesos, la matriz del polímero está estabilizada¹³². Razón ésta por lo que anteriormente se ha justificado el considerar los segundos ciclos como más representativos del comportamiento del polímero aunque en algunos casos muy específicos se ha trabajado con los primeros.

También queda evidente que el crecimiento de la Q_{ox}^{T} con el ciclado es mayor que el de la $Q_{\text{red}}^{\text{T}}$, como ya se comentó en los cinco primeros ciclos (Figura II.36). Esto es indicativo de una descarga incompleta de los contraiones por estar estos más ligados en la matriz del polímero, y es más evidente en la película $\text{A}_{2,3}$ que en la $\text{A}_{2,1}$. La relación $Q_{\text{red}}^{\text{T}}/Q_{\text{ox}}^{\text{T}}$ en la película $\text{A}_{2,1}$

evoluciona desde 1,08 ($n = 1$) a 0,88 ($n = 58$) mientras que en la película $A_{2,3}$ desde 0,83 ($n = 1$) a 0,72 en el ciclo 52.

Con la película $D_{2,3}$ se han extremado las condiciones de trabajo y se estuvo ciclando a lo largo de cinco días entre los mismos límites, positivo y negativo y a $v = 30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ con interrupción entre cada uno de ellos para comprobar la variación de los procesos de carga y descarga no sólo a lo largo del ciclado en todo el período de tiempo, sino de día en día.

Esta evolución se muestra en las Figuras II.71.a a II.71.e en las que se han superpuesto el segundo y último voltamograma registrado cada día. Así se puede ver que la película de polímero como consecuencia del tratamiento aplicado el primer día experimenta un aumento en las densidades de corriente en todas sus ondas y sus potenciales se desplazan ligeramente hacia valores más negativos. La densidad de carga total tanto de oxidación como de reducción crecen desde el ciclo primero al segundo, en éste estos valores son los más próximos entre sí, y después tienden ambas densidades de carga a una constancia. Esto se puede apreciar en el cuadro insertado en la Figura II.71.a.

La actividad alcanzada a lo largo de los 120 ciclos trazados el primer día decae bruscamente pues al día siguiente, para $n = 1, 2, 3$ no aparece la onda **a**, si bien se destacan bastante bien las ondas **b** y **c**. En la reducción, todas las etapas están englobadas en una onda ancha, inicialmente. A lo largo de los $n = 331$ ciclos que se trazaron durante este día se van definiendo todas las etapas, tanto de oxidación como las de reducción. En el ciclo anódico se definen las ondas **a**, **b** y **c** cuyos potenciales son bastante constantes y en el ciclo catódico dos amplias ondas, una a un potencial de $-0,1 \text{ V}$ que engloba las ondas **c'** y **b'** y otra a $-0,9 \text{ V}$ correspondiente a la onda **a'**. En el recuadro de la Figura II.71.b se representa la evolución de las densidades de carga de oxidación y de reducción hasta llegar a una constancia en ambos parámetros. La relación entre ambas $Q_{\text{red}}^T/Q_{\text{ox}}^T$ vale para $n = 67$, 1,14; para $n = 152$, 1,05; para $n = 230$, 1,05 y para $n = 331$, 1,04.

En la Figura II.71.c se representa la misma evolución entre el segundo y último ciclo a lo largo del tercer día, en el que $n = 960$ ciclos.

La evolución que el material ha sufrido desde el día anterior es muy semejante, así como,

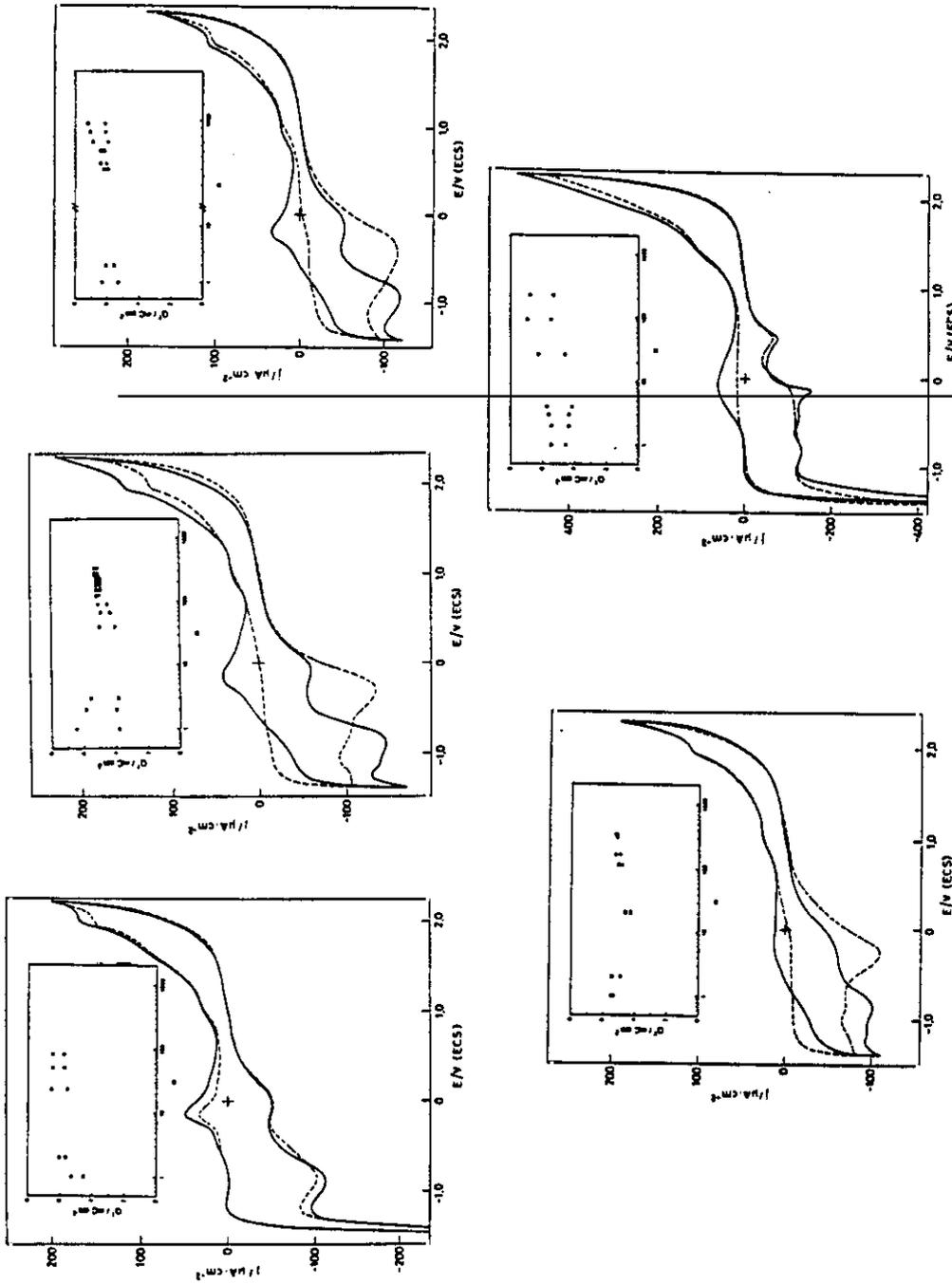


Figura II.71. Superposición del segundo (- - -) y último (—) voltamograma trazados a la película de PFu/ClO₄, D_{2,3}, entre -1,4 y 2,3 V a $v = 30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en 0,2 M NaClO₄ + MeCN. (a) primer día, $n = 120$ ciclos; (b) segundo día, $n = 331$ ciclos; (c) tercer día, $n = 960$ ciclos; (d) cuarto día, $n = 340$ ciclos; (e) quinto día, $n = 227$ ciclos. Recuadros: variación de las densidades de carga totales de oxidación, Q_{ox}^T (□), y reducción, Q_{red}^T (■), frente al número de ciclos.

también lo es a lo largo de este día. Si bien los valores de Q_{ox}^T y de Q_{red}^T del segundo ciclo de este día son mayores que las del segundo ciclo del segundo día, pero no se acaba con una relación constante entre las densidades de carga de oxidación y de reducción, más bien parece que tienden a distanciarse pues Q_{red}^T/Q_{ox}^T para $n = 503$, vale 0,95; para $n = 653$, 0,96 y para $n = 960$, 0,85. Esto es indicativo de una mayor oxidación en el polímero e inserción de contraiones y de una recuperación muy incompleta (véase el recuadro de esta Figura).

Con respecto al cuarto día, la evolución desde el primer ciclo al último ($n = 340$) es muy semejante a los anteriores, como se puede apreciar en la Figura II.71.d. También se resalta que el valor de la Q_{ox}^T en el primer y segundo ciclo de este día son muy semejantes a los del día anterior, no así la Q_{red}^T que en este día tienen un valor menor; es decir inicialmente el material polimérico conserva aun su capacidad de insertar dopantes (ClO_4^-) pero no así para desinsertarlos. Sin embargo la evolución que experimenta hace que ambos procesos lleguen a igualarse, como se refleja en el recuadro.

La degradación del material en cuanto a la reversibilidad de las etapas de dopado y desdopado es más evidente ya al inicio del quinto día pues si bien la Q_{ox}^T en los primeros ciclos es semejante a las del tercer y cuarto día y todos estos valores superiores a las del primer y segundo día, la Q_{red}^T es inferior a la medida todos los días. En el montaje de la Figura II.71.e en el ciclo anódico se observa que la onda **a** se ha ensanchado enormemente, casi abarca a la onda **b** y la onda que aparece a un potencial de 1,4 V es intermedia entre la onda **b** y la onda **c**. En el ciclo catódico sólo la onda **c'** se conserva pero a partir de 0 V y en sentido negativo aparecen una serie de picos y de ondas no identificadas signo evidente de cambios en la estructura de la matriz polimérica. Este quinto día se realizaron $n = 227$ ciclos y la relación Q_{red}^T/Q_{ox}^T vale para $n = 2$, 0,80; para $n = 93$, 0,78 y para $n = 227$, 0,78. Esta evolución queda reflejada en el recuadro correspondiente.

II.3.5. Efecto de la temperatura y de la humedad en la conductividad de las películas de PFu/ ClO_4

En la Figura II.72 se ha representado la variación de la conductividad de estos materiales en

función de la temperatura, medido en flujo constante de nitrógeno, desde -57 hasta 146°C. En todas las temperaturas y frecuencias estudiadas se aprecia una dependencia de tipo potencial de la conductividad en función de la frecuencia de medida, según:

$$\sigma'(\omega) \propto \omega^n \quad (\text{II.48})$$

Los valores experimentales de la conductividad de estos materiales están comprendidos entre 10^{-7} y 10^{-9} S·cm⁻¹ dependiendo de la temperatura estudiada. No obstante, en ningún caso se alcanza a distinguir un valor de la constante de conductividad a baja frecuencia debido a la conducción en corriente continua, lo que indica el carácter poco conductor de estos materiales.

Se ha analizado el valor del parámetro n que caracteriza la dependencia potencial de $\sigma'(\omega)$ en función de la temperatura encontrándose que oscila entre 0,92 y 0,75 a -57°C y 80 °C, respectivamente. También se ha comprobado que a medida que disminuye la temperatura, el valor de n se va haciendo más próximo a 1. Este comportamiento ha sido observado en otros materiales anteriormente y puede explicarse de acuerdo con un mecanismo de conducción por saltos (hopping)¹⁴⁴.

Para una frecuencia baja, la conductividad aumenta al aumentar la temperatura, si bien los valores de conductividad alcanzados en el intervalo de temperaturas utilizado son pequeños (ver Figuras II.72). Al aumentar la temperatura por encima de la ambiente, la conductividad se mantiene aproximadamente constante hasta alcanzar temperaturas superiores a 80 °C, que comienza a aumentar más destacadamente, este aumento coincide con la degradación térmica de la misma según se deduce del análisis termogravimétrico. La conductividad es proporcional a $T^{-1/4}$ en el intervalo de temperaturas de estudio, como se muestra en la Figura II.73 desde -57 hasta temperatura ambiente. Este tipo de comportamiento también puede explicarse con un modelo de conducción debido a un mecanismo de hopping. Resultados similares han sido encontrados por otros autores para el polipirrol¹⁴⁵ y poli(N-alkil-anilinas)¹⁴⁶.

En la Figura II.74 se muestra la evolución que sufre una película de polifurano cuando se mide al aire y se la introduce en un flujo de nitrógeno realizando medidas una vez transcurridos distintos intervalos de tiempo. Se observa una variación de la conductividad de tres ordenes de

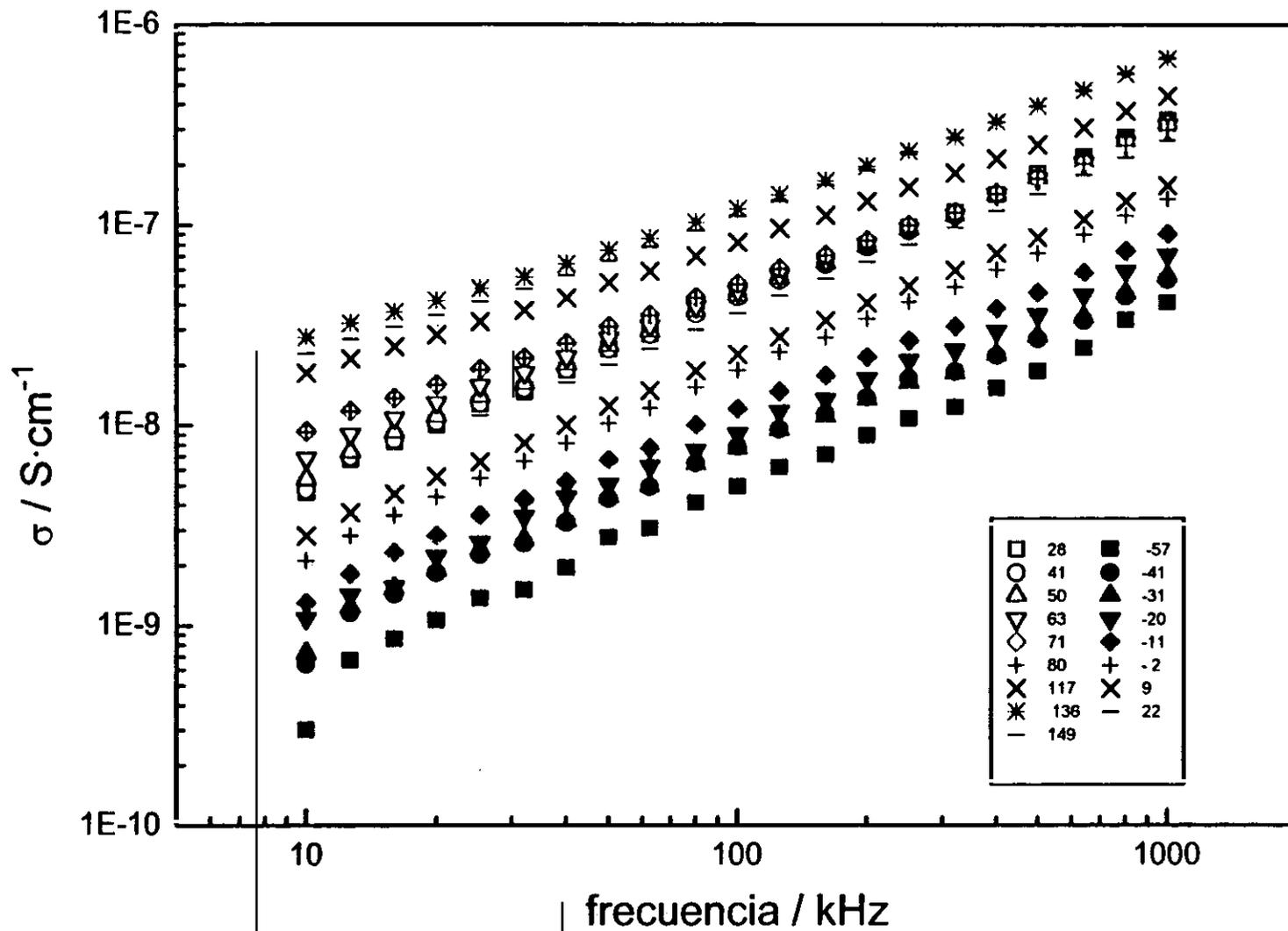


Figura II.72. Variación de la conductividad con la frecuencia en escala logarítmica a diferentes temperaturas.

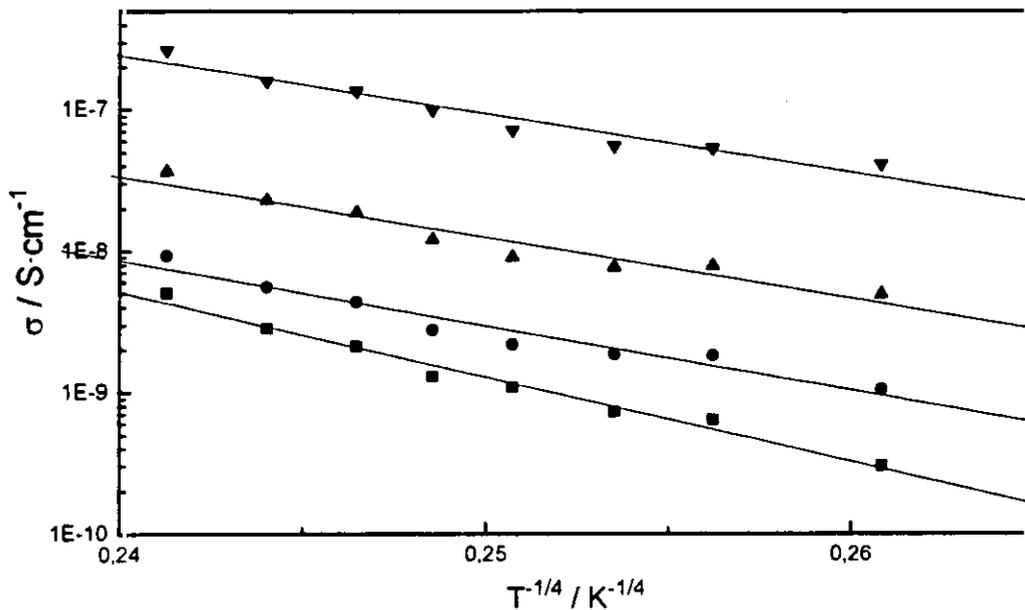


Figura II.73. Variación de la conductividad con la temperatura ($T^{-1/4}$) a distintas frecuencias: 10 (■), 20 (●), 100 (▲) y 1000 (▲)Hz.

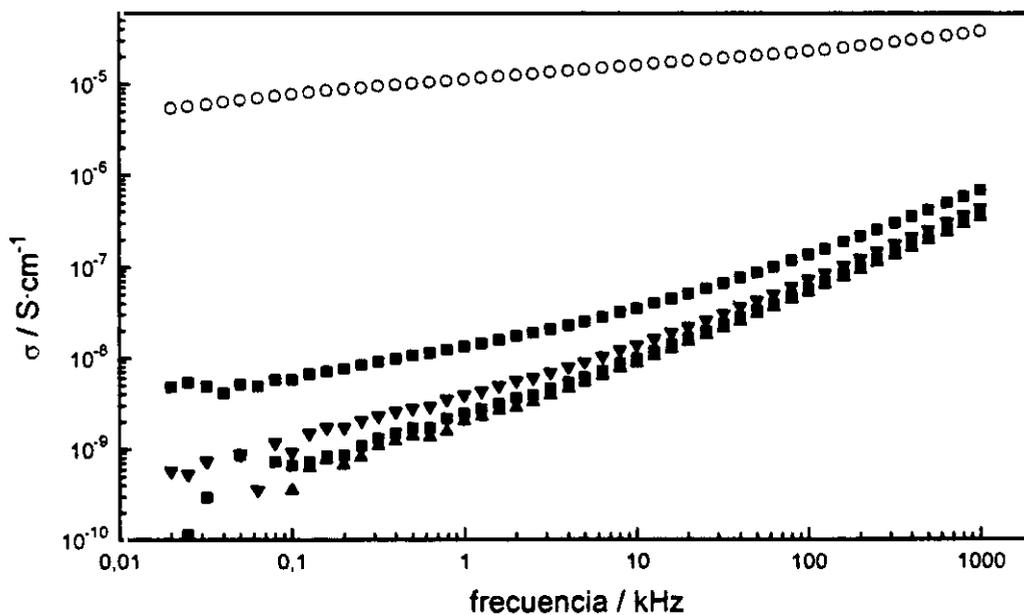


Figura II.74. Evolución de la conductividad de la película de PFu/ ClO_4 al medirla al aire (○) y en un flujo de nitrógeno a distintos intervalos de tiempo (●, ■, ▲).

magnitud al introducirla en un flujo de nitrógeno. Si bien al cabo de un cierto tiempo (3 minutos) se estabiliza la medida, sin observarse cambios notables en la misma a medida que pasa más nitrógeno en la célula. A bajas frecuencias en las medidas realizadas en flujo de nitrógeno se observa una cierta dispersión, debida al límite de precisión del equipo de conductividad. Esto pone de manifiesto, la influencia del agua en la medida de la conductividad de las películas de PFu/ClO_4 .

Los diagramas de impedancia de la película de PFu/ClO_4 $A_{2,8}(300)$ medidos a temperatura ambiente con o sin paso de una corriente de nitrógeno para eliminar la existencia de aire, humedad, etc se representan en la Figura II.75. En presencia de aire (Figura II.75.a) se observa la existencia de tres regiones. La primera, a la izquierda del diagrama, en la zona de altas frecuencias, consiste en un semicírculo no completo debido a la conducción del agua en volumen. Este no intercepta el eje real en la zona de frecuencia-media entorno de 10 kHz), ya que comienza un segundo semicírculo más abierto debido a un efecto de bloqueo de las fronteras de granos. Antes de alcanzar el punto medio de este semicírculo se aprecia un aumento de Z'' apareciendo otro semicírculo muy abierto provocado por un bloqueo en los electrodos. Sin embargo, si pasamos una corriente de nitrógeno para dejar una atmósfera inerte, se observa un cambio en el comportamiento del material, el diagrama de Argand obtenido (Figura II.75b) es diferente, está formado por un semicírculo de radio grande que intercepta al eje real a valores de frecuencia altos, pero no a bajos en el rango de medida utilizado. Esto nos indica que la conductividad electrónica del material es muy pequeña en atmósfera inerte, como se ha comentado anteriormente.

Este comportamiento de la conductividad en función de la humedad puede estar relacionado con la morfología de las películas de PFu/ClO_4 . Según se describe en el capítulo III de esta Memoria las películas presentan una estructura nodular laminar con huecos entre las mismas, si bien las distintas capas están conectadas entre sí por medio de un crecimiento perpendicular a la dirección del sustrato. Cuando se mide en flujo de nitrógeno su conductividad electrónica es la única que se manifiesta siendo esta muy pequeña debido a la estructura de las mismas. Al ponerlas en contacto con el aire, la humedad existente en el mismo hace que su conductividad aumente notablemente, indicándonos que existe una conductividad iónica provocada por el agua. Este aumento notable de la conductividad en función de la humedad en el medio ha sido puesto de manifiesto con anterioridad por Kaneto y col.²⁵.

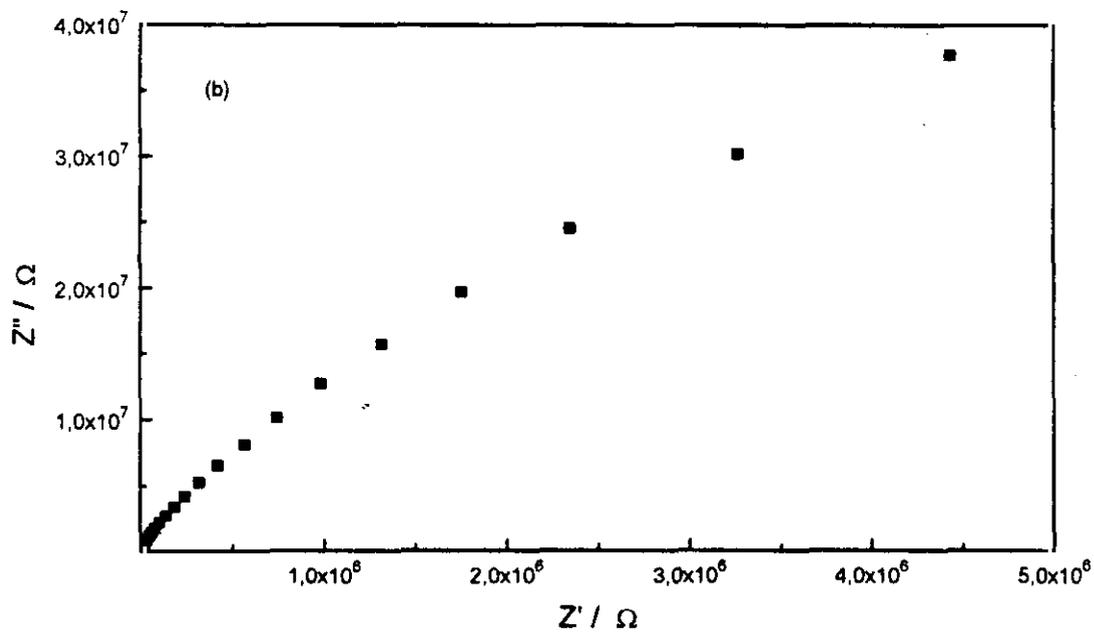
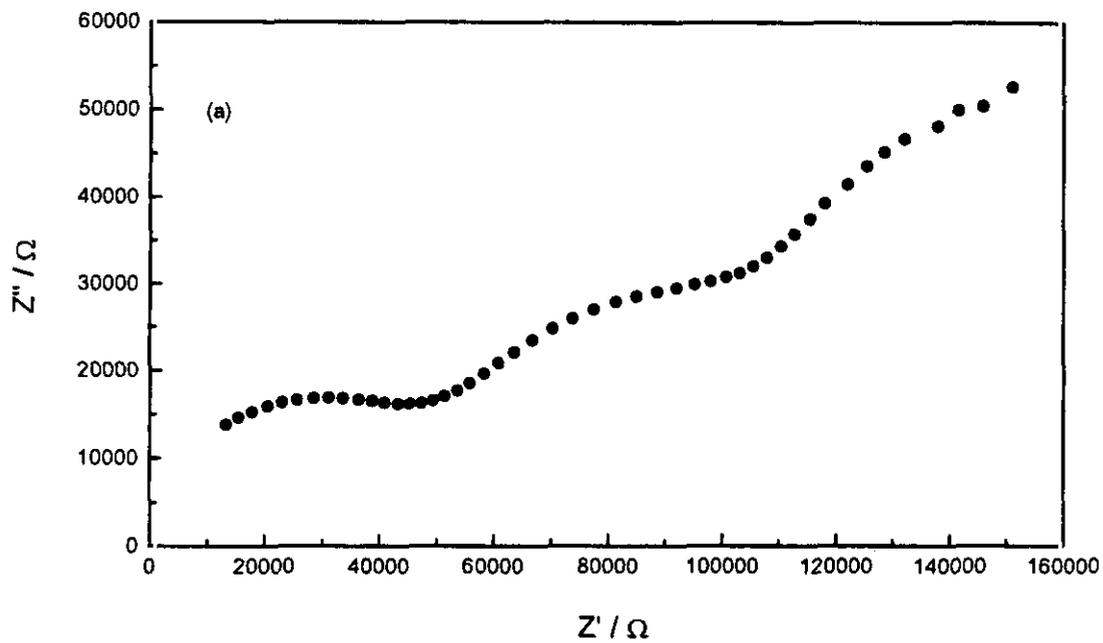


Figura II.75. Diagramas de impedancia compleja: (a) película de PFu/CIO₄ medida al aire, (b) medida en flujo de nitrógeno.

III. ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD TERMICA DE LAS PELICULAS DE PFu/CIO₄

III. ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD TÉRMICA DE LAS PELÍCULAS DE PFu/ClO₄

III.1. FUNDAMENTO TEÓRICO

III.1.1. Espectroscopía infrarroja en polímeros

La espectroscopía infrarroja ha sido reconocida como una técnica muy valiosa para la caracterización de polímeros. Proporciona información fisicoquímica sobre la estructura molecular y la naturaleza y magnitud de las fuerzas interatómicas. Así, permite detectar la existencia de distintos grupos funcionales, contribuyendo a averiguar que unidades repetitivas están presentes en una muestra desconocida de polímero o mezcla de polímeros. Además, los espectros infrarrojos son sensibles a la configuración y a la conformación local de las cadenas y a su empaquetamiento, por tanto, la información obtenida por medio de ellos es altamente selectiva y se puede utilizar en ciertos casos para caracterizar la orientación de los segmentos en las cadenas individuales, tanto en regiones cristalinas como amorfas^{148,149}.

A pesar de que toda molécula de polímero está constituida por un número muy elevado de átomos, los espectros infrarrojos de la mayoría de ellos son relativamente simples. Esto es debido a que cada unidad repetitiva del polímero prácticamente mantiene las mismas vibraciones normales que tendría si no estuviera incorporada a la cadena, aunque, en cierta medida, las frecuencias resultan afectadas por el acoplamiento de unidades repetitivas adyacentes. Por ello, el número de bandas del espectro infrarrojo de un polímero es del orden de $3n$ (n es el número de átomos de la unidad repetitiva) y no $3N-6$ (N es el número total de átomos en la macromolécula) y aparecen como bandas anchas.

Aunque la mayoría de los polímeros son amorfos existe un gran número que son semicristalinos, es decir, presentan dominios cristalinos embebidos en una matriz amorfa. Por tanto, incluso en polímeros sumamente regulares existirá una cierta participación de las cadenas en disposición al azar; su proporción aumentaría si en las áreas ordenadas se provocara la aparición de defectos, voluntaria o involuntariamente.

Si la cadena polimérica es perfectamente regular en una zona cristalina del polímero, sólo una pequeña fracción de los posibles modos normales de vibración de las unidades repetitivas vibran

en fase. Los otros modos son esencialmente modos estacionarios en los que las vibraciones de todas las unidades repetitivas son similares entre sí, pero las fases se alteran a lo largo de la cadena. Las interacciones de estas vibraciones con la radiación se anulan a lo largo de la cadena dando lugar a modos inactivos en Raman e infrarrojo¹⁵⁰. Las bandas de absorción que aparecen son estrechas. Sin embargo, para una cadena irregular en una región no cristalina del polímero todos los modos normales son potencialmente activos en infrarrojo y Raman porque no existe simetría molecular. Transiciones prohibidas en el estado cristalino están permitidas en las cadenas amorfas, resultando bandas de absorción únicamente características del estado amorfo. Además, las unidades repetitivas están rodeadas de entornos diferentes, lo que provoca también un ensanchamiento de las bandas de absorción. Sin embargo, el ensanchamiento de las bandas es ligeramente menor comparado con la separaciones entre bandas que son debidas a tipos de vibración diferentes de las unidades repetitivas. Comparando el espectro de una muestra altamente ordenada con el de otra totalmente desordenada del mismo polímero, se podría establecer el efecto de la cristalinidad e incluso determinar su porcentaje, si bien se deberían contrastar los resultados de espectroscopía infrarroja con los obtenidos por rayos X o densidad¹⁴⁹.

Por otro lado, teniendo en cuenta la relación existente entre la absorción de una banda y la concentración de la muestra se puede utilizar el espectro IR con fines cuantitativos. Además, la espectroscopía infrarroja permite estudiar procesos de degradación, oxidación o daño por irradiación de los materiales poliméricos, identificar restos de los productos de la síntesis del polímero, así como detectar su modificación al someterlos a procesos de tensión o deformación¹⁵¹.

153

III.1.1.1. *Análisis vibracional y frecuencias de grupo*

Debido a la complejidad estructural de los polímeros conductores, no es posible utilizar con ellos los métodos de tratamiento teóricos clásicos y cuánticos. En el tratamiento clásico de las vibraciones moleculares el problema fundamental reside en la obtención de una función potencial o campo de fuerzas intramolecular que tenga en cuenta todas las interacciones existentes entre los átomos que forman las moléculas. Dicha función potencial sólo se puede obtener para moléculas sencillas, resultando prácticamente imposible su formulación cuando se trata de

moléculas de tamaño medio. Así mismo, el tratamiento mecanocuántico que permite obtener las funciones de onda de los estados moleculares, así como la frecuencia e intensidad de las bandas de vibración, es, a su vez, aproximado, pues la función potencial de que se dispone es aproximada. Por tanto, la única posibilidad es recurrir al estudio de las denominadas frecuencias de grupo.

Las vibraciones asociadas a ciertas unidades o grupos estructurales presentes en compuestos relacionados, dan lugar a bandas de absorción de aproximadamente igual frecuencia e intensidad, denominadas frecuencias de grupo, que proporcionan la base de la diagnosis estructural. Dado que la frecuencia de las bandas de absorción viene determinada en gran medida por la masa de los átomos y la función potencial (campo de fuerzas) a que están sometidos, se encontrará una frecuencia de grupo cuando estos factores permanezcan constantes al pasar de unos compuestos a otros. Esta circunstancia se da en grupos estructurales presentes en moléculas cuya interacción vibracional con el resto de la molécula es débil.

Puesto que la simetría condiciona el número e intensidad de las bandas que aparecen en el espectro, el estudio de los espectros de vibración de series de compuestos relacionados estructuralmente entre sí, junto con la aplicación de los métodos de la Teoría de Grupos sobre modelos geométricos adecuados a la estructura molecular, proporciona un método de tipo semiempírico sencillo en aquellos casos en que, dada la complejidad estructural, sean de difícil aplicación los métodos antes mencionados.

III.1.1.2. *Influencia del dopado*

El dopado de un polímero, como se ha comentado en el Capítulo II de esta Memoria, genera defectos conjugacionales que alteran la distribución π electrónica a lo largo de la cadena. Es necesario resaltar que en sistemas poliméricos como el poliacetileno, PA, se produce un estado electrónico fundamental doblemente degenerado. Sin embargo, en poliheterociclos como el PFu aparece un mínimo absoluto (A) y otro local (B). La estructura que origina A corresponde a la configuración electrónica químicamente definida como aromática, mientras que la estructura B es la asociada a un estado electrónico de mayor energía químicamente definido como quinónico. Por tanto, en el dopado de los sistemas poliheterocíclicos, además de generarse los

transportadores de carga, polarones o bipolarones, se producen en la estructura aromática estructuras quinónicas que, lógicamente, modifican el espectro infrarrojo.

Durante el dopado de un polímero, la red comienza a polarizarse, es decir, las cargas se desplazan en la cadena y la fuerza dipolar vibracional aumenta. Debido a la disminución de la simetría molecular, modos normales que originalmente eran inactivos en infrarrojo, pierden esta inactividad. Los espectros de polímeros dopados muestran características que no pueden ser fácilmente explicadas con las teorías clásica y cuántica^{154,155}. Las bandas del espectro infrarrojo de un polímero conductor son debidas fundamentalmente a la intensificación de los modos normales pertenecientes a la parte dopada, producida por la deslocalización de los electrones, aunque modos activos en infrarrojo de la fracción del material que permanece sin dopar contribuyen también. En algunos polímeros como poliacetileno, PA, o politiofeno, PTh, existe una gran deslocalización en la cadena, dominando todo el espectro la intensificación de las bandas correspondientes a los modos normales pertenecientes a la parte dopada. Sin embargo, en PPy y PFu esta intensificación no es tan grande, hecho que posibilita la observación de los modos de la parte no dopada. La causa de este distinto comportamiento radica en el heteroátomo. Así, dado que los átomos de N y O son más electronegativos que los de S, en PTh los electrones están más deslocalizados a lo largo de la cadena. Por tanto, el carácter poliénico de estos polímeros varía en el siguiente sentido: PTh > PFu > PPy. Es decir, la deslocalización π electrónica a lo largo de la cadena C-C es mayor en el caso del PTh, mientras que la deslocalización π en el anillo es mayor en el PPy. El PTh es el polímero más similar al prototipo de polímeros conductores, PA, y una vez dopado su espectro está dominado por bandas bipolarónicas, mientras que en los espectros de PPy y PFu se pueden observar otras bandas. Al aumentar el carácter poliénico del polímero, la perturbación electrónica introducida después del dopado (fotoexcitación) también aumenta.

III.1.2. Análisis térmico

El análisis térmico se basa en el cambio de una propiedad física o mecánica del material en función de la temperatura, o en función del tiempo a una temperatura constante. Las técnicas termoanalíticas son muy numerosas, siendo las más importantes: termogravimetría (TG), análisis térmico diferencial (DTA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termomecánico

(MTA), análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) y relajación dieléctrica, (DETA).

Las propiedades de un material que pueden estudiarse por estas técnicas son numerosas, encontrándose entre ellas las transiciones físicas como temperatura de transición vítrea, T_g , temperatura de fusión, T_m , o transiciones entre fases cristalinas. Por otro lado, puede estudiarse la estabilidad térmica de un material mediante TG o la compatibilidad de polímeros o materiales compuestos.

III.1.2.1. *Transiciones térmicas de polímeros*

El efecto térmico de la temperatura sobre los polímeros juega un papel muy importante en sus propiedades aunque complejo. Existe una temperatura en los polímeros, denominada temperatura de transición vítrea, T_g , en la que los dominios amorfos del polímero toman las propiedades del estado vítreo: brillo, dureza y rigidez. A esta temperatura T_g , los movimientos de las cadenas se detienen, estas se quedan bloqueadas (congeladas) en conformaciones prácticamente fijas, los movimientos de las moléculas quedan restringidos a movimientos de conjuntos de fragmentos de cadena de unos diez segmentos o unidades monoméricas alrededor de dichas posiciones¹⁵⁶. Por debajo de la temperatura de transición vítrea las cadenas de polímero pueden considerarse congeladas en sus posiciones y el polímero es rígido, mientras que por encima es deformable: plástico o elástico según los casos debido a la flexibilidad de las cadenas¹⁵⁷⁻¹⁵⁹. Así mismo, las partes cristalinas del polímero pueden presentar una temperatura de fusión, T_f , temperatura a la que los dominios cristalinos del polímero pasan del estado sólido al fluido. De ahí que los polímeros totalmente amorfos presenten solamente T_g , mientras que los semicristalinos exhiben ambas, T_g y T_f , teniendo lugar la T_f a temperaturas más elevadas.

Se ha considerado la T_f como una transición de primer orden y la T_g como una transición termodinámica de segundo orden, debido a que las propiedades que sufren un salto en las proximidades de T_g están relacionadas con derivadas segundas de las funciones termodinámicas características^{159,160}. Sin embargo, esta transición no es realmente de tipo termodinámico sino cinético, ya que depende del tiempo, es decir, de la velocidad de calentamiento o enfriamiento. No obstante, diversos autores^{156,161} afirman que existe una verdadera temperatura de transición

vítrea termodinámica, T_2 , que se estima unos 50°C por debajo de la T_g experimental. A esta temperatura las cadenas de polímero adoptan una única conformación, la de contenido de mínima energía, y el polímero pasa a tener entropía nula. Para temperaturas iguales a la T_g , los cambios conformacionales quedan congelados y la cadena adopta una conformación fija, pero no todas las cadenas tienen una misma conformación, por lo que la entropía no es nula. El estado de entropía nula se alcanza al seguir enfriándose lentamente hasta llegar a T_2 . Este proceso es muy lento y el tiempo que requerirían las cadenas serían prácticamente infinito. Por ello experimentalmente, en vez de T_2 se observa T_g a diferentes velocidades y se extrapola a tiempo infinito.

Las transiciones en un sistema polimérico no tienen lugar a una temperatura fija, sino que cubren un amplio intervalo de temperaturas, debido a la naturaleza irregular de los sistemas poliméricos: polimolecularidad, distinto tamaño de cristales, distribución de pesos moleculares, etc. En el caso de la fusión, existen algunos fenómenos adicionales que pueden complicar aún más los resultados, los más importantes son el sobrecalentamiento de la muestra y su reorganización durante el mismo. En el primer caso, porciones internas de la muestra todavía sin fundir pueden sobrecalentarse y fundir a temperaturas más altas. También es posible que una muestra de polímero, parcial o totalmente fundida, recristalice en un forma cristalina más estable que la anterior, fundiendo posteriormente a mayor temperatura.

Existen una gran variedad de técnicas experimentales para determinar estas temperaturas tales como, dilatometría, análisis térmico, pérdida dieléctrica entre otras siendo la más utilizada la calorimetría diferencial de barrido, DSC^{159,160}.

III.1.2.2. *Análisis termogravimétrico*

En el análisis termogravimétrico, TG, se detectan los cambios en la masa de la muestra. Para ello, en una atmósfera controlada, se varía la temperatura aplicada a la muestra a una cierta velocidad de calentamiento constante o con un programa preestablecido (variación de velocidades de calentamiento durante la medida), o bien, se mide la variación de masa en función del tiempo a una cierta temperatura fija (isoterma). Así mismo, se puede medir el gradiente de la variación de masa con la temperatura o el tiempo, análisis termogravimétrico diferencial, DTG¹⁶².

Los cambios de masa, fundamentalmente pérdidas, que se producen en la muestra pueden ser debidos a distintos procesos de transformación de la misma durante el calentamiento.

Las aplicaciones de esta técnica termoanalítica son numerosas, ya que permite estudiar la estabilidad térmica en atmósfera inerte, la oxidación en aire o en atmósfera rica en oxígeno y la degradación térmica en polímeros. También se pueden realizar estudios de la cinética de degradación, así como, realizar estudios de control de calidad.

III.1.2.3. Calorimetría diferencial de barrido

En esta técnica se somete a una muestra encapsulada de la sustancia objeto de estudio (cuya masa es del orden de miligramos) y una referencia inerte (generalmente una cápsula vacía)¹⁶³ a un calentamiento o enfriamiento a una velocidad de barrido programada. Para ello, se suministran cantidades de energía adecuadas para que la muestra y la referencia se mantengan a la misma temperatura, éste es el llamado "principio de balance nulo". La diferencia de energía requerida para mantener las dos células a la misma temperatura es la que se representa, en el termograma, como función de la temperatura.

En DSC los procesos térmicos en una muestra aparecen como desviaciones de la línea base del termograma. Las reacciones endotérmicas se representan en la parte positiva del diagrama (sobre la línea base), ya que corresponden a una mayor transferencia de calor a la muestra que a la referencia. Las transiciones térmicas de primer orden aparecen como picos, representando el área de cada uno la energía puesta en juego en dicha transición. Las transiciones de segundo orden aparecen como cambios abruptos en la pendiente y posición de la línea base del termograma. La transición vítrea en polímeros se manifiesta como un salto en la capacidad calorífica en la que no existe cambio de entalpía ($\Delta H = 0$).

Existen muchas variables experimentales que afectan a las curvas de DSC y que deben tenerse en cuenta a la hora de realizar un termograma, aunque muchas veces son difíciles de controlar. Estos factores que afectan a los termogramas son de tipo instrumental y referentes a la muestra o al material de referencia. Entre los factores de tipo instrumental están la velocidad de calentamiento, la geometría de las células y el tipo de sensor de temperatura o de registro del

termograma. En cuanto a la muestra es importante tener en cuenta su tamaño, su grado de división y empaquetamiento, su historia térmica o tratamiento previo, y así mismo se debe controlar la atmósfera ambiente^{148,162}.

III.2. EXPERIMENTAL

Se ha estudiado por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, FTIR, la influencia que ciertos parámetros del proceso de electrogeneración (concentraciones de monómero y electrolito, sobrepotencial de electropolimerización y tiempo de electropolimerización) tienen sobre la estructura de las películas de PFu/ClO₄ formadas y la posible modificación que la misma puede experimentar con el tiempo. De forma paralela se ha analizado el efecto que produce sobre la estructura de las películas someterlas a un proceso de reducción prolongado o a distintos tratamientos térmicos mediante termogravimetría, TG, y calorimetría diferencial de barrido, DSC.

Antes de iniciar el estudio de las películas de PFu/ClO₄ se procedió al análisis por FTIR de: furano, perclorato sódico y acetonitrilo.

III.2.1. Materiales

Se ha empleado furano (Fu, Aldrich Chemie, 99 %) destilado a vacío inmediatamente antes de ser utilizado, perclorato sódico (NaClO₄, Aldrich Chemie, 99%), acetonitrilo (MeCN, Carlo Erba, calidad HPLC), secado sobre tamices moleculares Merck de 3 Å y bromuro potásico (KBr, Merck, suprapur).

Las películas de PFu/ClO₄ seleccionadas para el estudio estructural por FTIR se presentan seguidamente agrupadas de acuerdo con los parámetros o procesos a estudiar en relación a su estructura:

Para el análisis de la influencia de las concentraciones de monómero y electrolito y del

sobrepotencial de electropolimerización sobre la estructura se han seleccionado once películas de PFu/ClO₄ pertenecientes a las series A, B, C y D:

Serie A ([Fu] = [NaClO₄] = 0,1 M) : A_{2,1} y A_{2,3}

Serie B ([Fu] = [NaClO₄] = 0,2 M) : B_{2,1} y B_{2,3}

Serie C ([Fu] = 2[NaClO₄] = 0,2 M): C_{1,9}, C_{2,1} y C_{2,3}

Serie D ([Fu] = 2[NaClO₄] = 0,4 M): D_{1,7}, D_{1,9}, D_{2,1} y D_{2,3}

cuya síntesis se ha descrito en el Capítulo II de esta Memoria. También se ha procedido al estudio de estas mismas películas un año después de su síntesis para comprobar su estabilidad o analizar su evolución.

Para obtener una información más precisa sobre la estructura de las películas de PFu/ClO₄ se ha sometido a la película D_{2,1} a un proceso de reducción prolongado (~ 1 hora) a un potencial constante de 2,1 V (ECS). A la película así tratada se la denominará en lo sucesivo D_{2,1r}.

La influencia del tiempo de polimerización en la estructura de las películas de PFu/ClO₄ se ha investigado sobre seis películas de las serie A ([Fu] = [NaClO₄] = 0,1 M): A_{2,8}(300), A_{2,8}(600), A_{2,8}(1800), A_{2,8}(3600), A_{2,8}(4400) y A_{2,8}(6000), en las que el número entre paréntesis representa el tiempo de electropolimerización en segundos. Tal y como indica el subíndice todas las películas fueron sintetizadas al mismo sobrepotencial, $\eta_p = 2,8$ V (ECS).

La estabilidad térmica de las películas de PFu/ClO₄ se ha evaluado por FTIR sometiéndolas, previamente, a distintos tratamientos térmicos. Las películas A_{2,8}(1800) y D_{2,8}(1800) fueron seleccionadas para los distintos tratamientos por TG. Los correspondientes por DSC se realizaron sobre las películas A_{2,8}(1800), A_{2,8}(6000) y D_{2,8}(1800).

III.2.2. Equipos de medida

Los espectros infrarrojos se han registrado en el intervalo de frecuencias de 4000-400 cm⁻¹ en un interferómetro de transformada de Fourier, modelo Nicolet 60 SX equipado con un detector DTGS. Todos los espectros han sido registrados con una resolución de 1 cm⁻¹ y se han realizado 32 barridos para mejorar la señal. El equipo fue purgado previamente con aire seco. Los espectros en todos los casos se han obtenido a temperatura ambiente.

El estudio por TG se ha realizado en una termobalanza Perkin-Elmer TGS2 conectada a una estación de datos TADS3700. Antes de iniciar las medidas se ha procedido tanto al calibrado de la balanza como de la escala de temperatura, en el intervalo utilizado. La temperatura se ha calibrado utilizando las temperaturas de transición magnética de sustancias tales como monel, alumel y níquel. El error estimado en la temperatura ha sido de $\pm 0,5$ °C y en la masa de $\pm 0,01$ mg.

Para el análisis por DSC se han utilizado dos calorímetros. Para las experiencias realizadas en el intervalo de temperaturas 30 - 400 °C se ha empleado un calorímetro Perkin Elmer DSC-7/TAC/DX, serie PC, equipado con un sistema de circulación de agua Julabo Ultratemp FP40, mientras que el utilizado en el intervalo -73 - 50 °C fue un Perkin Elmer DSC-2C, con unidad de frío de nitrógeno líquido (B012-8743) y sistema de adquisición de datos TADS 3700.

La temperatura ha sido calibrada en el intervalo de altas temperaturas con las temperaturas de fusión de sustancias químicamente puras (>99,95%), tales como ácido laúrico, ácido esteárico e indio, y en el de bajas con las temperaturas de transición sólido-sólido y fusión del ciclohexano. En ambos equipos la respuesta en energía ha sido calibrada mediante la entalpía de fusión de indio. El error en la temperatura de medida y el ruido máximo han sido de $\pm 0,5$ °C y $\pm 0,004$ mcal·s⁻¹, respectivamente.

III.2.3. Método operativo

Los espectros FTIR del furano y del acetonitrilo se han obtenido en fase líquida en una célula de 500 μm de espesor con ventanas de bromuro potásico. Los correspondientes a las películas de PFu/CIO₄ y al NaClO₄ se han realizado en fase sólida. De los métodos de preparación de muestras en estado sólido se ha elegido la formación de pastillas de KBr con las distintas películas de PFu/CIO₄ o con NaClO₄ debido a que el espectro del KBr carece de bandas que interfieran con las de las muestras a estudiar, además, las pastillas pueden ser conservadas durante largos períodos de tiempo sin alterarse. La cantidad aproximada de KBr en todas las pastillas ha sido de 0,30 g, determinada con una precisión de $\pm 0,01$ g.

Antes de realizar el espectro FTIR de una muestra se ha obtenido el espectro FTIR de una pastilla de KBr puro o aire, según el caso. Posteriormente, uno de dichos espectros (el adecuado)

ha sido sustraído al espectro FTIR de la muestra objeto de estudio, obteniéndose así el espectro real de dicha muestra. Esta sustracción ha sido aplicada a todos los espectros presentados en esta Memoria.

Para proceder al estudio por TG de las películas de PFu/ClO₄ ha sido necesario triturarlas en un mortero de ágata hasta obtener un tamaño de grano muy fino. Seguidamente, se han introducido, sin ninguna orientación específica, en pequeñas cápsulas de aluminio para sólidos que se situaban en el platillo de platino de la termobalanza. La masa de todas las muestras ha sido aproximadamente de 2 mg, determinada con una precisión de $\pm 0,001$ mg. Todas las experiencias se han llevado a cabo en atmósfera de nitrógeno seco, con un flujo constante de $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento han sido siempre 10 y $80 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, respectivamente.

El barrido termogravimétrico se ha realizado en el intervalo de $30 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$. No obstante, para disponer de muestras de las películas de PFu/ClO₄ correspondientes a estados intermedios del proceso de degradación, se realizaron barridos termogravimétricos que cubrían intervalos más estrechos $30 - 210 \text{ }^\circ\text{C}$ y $30 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$.

El método operativo empleado para el registro de los termogramas con los dos equipos de DSC ha sido el mismo. Análogamente a como se hizo en TG, las películas de PFu/ClO₄ objeto de estudio fueron trituradas en un mortero de ágata e introducidas en pequeñas cápsulas de aluminio para líquidos. Dada la escasa cantidad de material disponible las muestras utilizadas tenían masas aproximadas de 2 ó 10 mg, según la muestra seleccionada. Dichas masas fueron determinadas con una precisión de $0,001$ mg en una balanza electrónica Perkin Elmer AD4 Autobalance. Como sistema de referencia se ha empleado una cápsula de aluminio para líquidos vacía análoga a las anteriores. Todas las medidas se han llevado a cabo en atmósfera de nitrógeno seco con un flujo de $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

El intervalo de temperaturas barrido ha sido $-73 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$. En el tramo $30 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$ se ha empleado el calorímetro DSC-7/TAC/DX, mientras que en el correspondiente $-73 - 50 \text{ }^\circ\text{C}$ el DSC-2C; siendo siempre las velocidades de calentamiento y enfriamiento 20 y $80 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, respectivamente.

III.3. RESULTADOS Y DISCUSION

III.3.1. Espectros FTIR de Fu, NaClO₄ y MeCN

Antes de comenzar el estudio por espectroscopía FTIR de las películas de PFu/ClO₄, se han obtenido los espectros FTIR de furano, perclorato sódico y acetonitrilo, con el fin de analizar su contribución en los espectros de las películas de PFu/ClO₄. En las Figuras III.1 a III.3 se muestran los espectros FTIR (4000-400 cm⁻¹) registrados para los compuestos citados anteriormente. La frecuencia y asignación de las bandas se incluyen en las Tablas III.1 a III.3, en donde se comparan con los datos bibliográficos¹⁶⁴⁻¹⁶⁶.

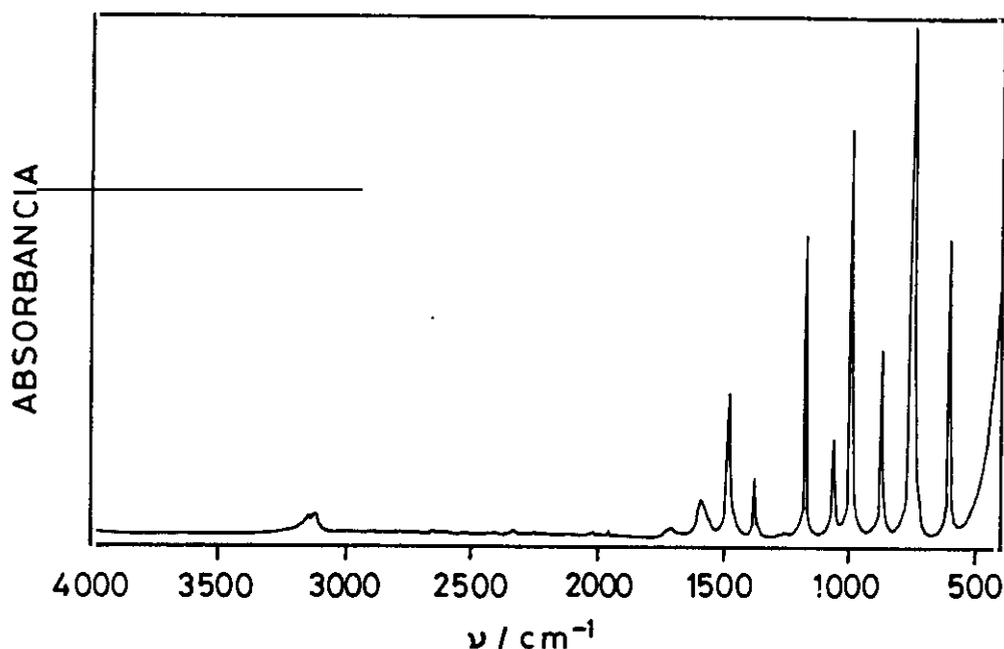


Figura III.1. Espectro FTIR del furano en estado líquido (4000-400 cm⁻¹).

En el espectro del Fu presentado en esta Memoria se observa un ligero desplazamiento de las distintas bandas de vibración analizadas, así como la ausencia de otras, cuando se compara con los resultados bibliográficos¹⁶⁴. Esto es debido a que los espectros en la bibliografía fueron obtenidos en estado gaseoso, mientras que aquí lo ha sido en estado líquido. Con el fin de

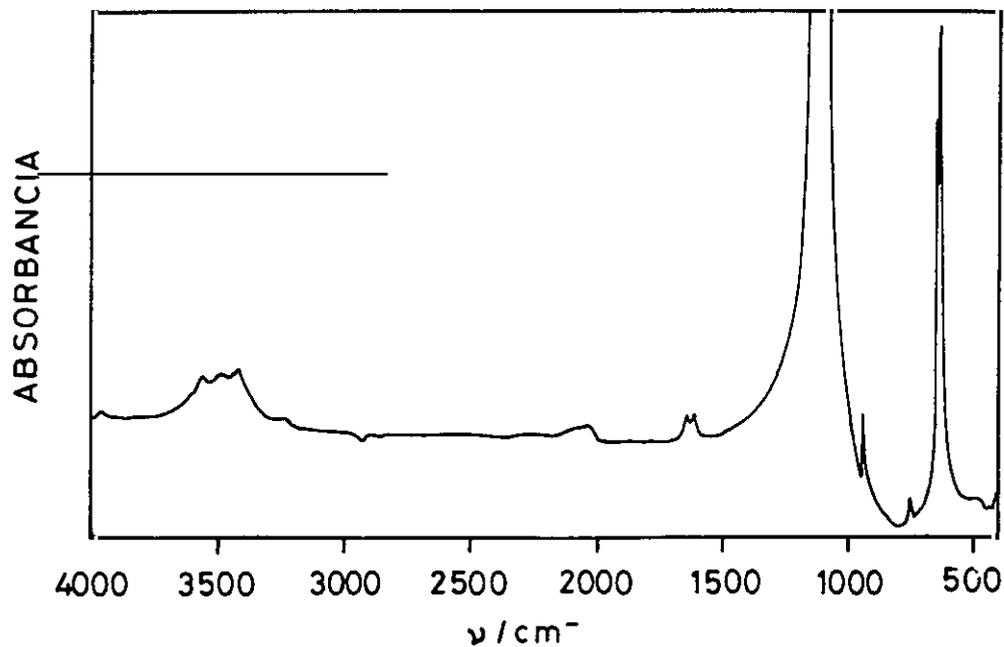


Figura III.2. Espectro FTIR del perclorato sódico (4000-400 cm^{-1}).

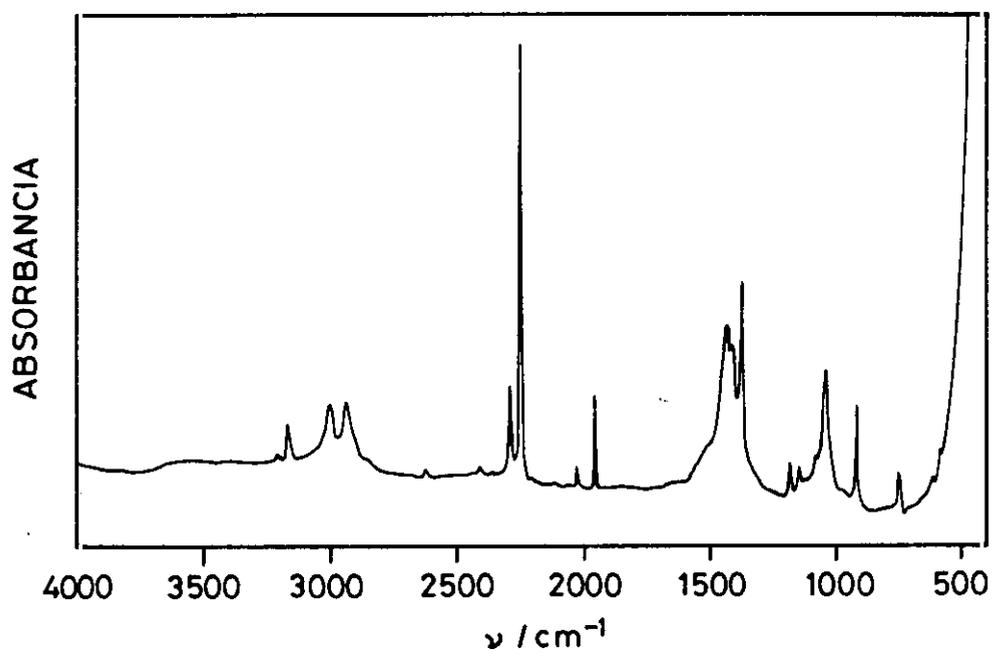


Figura III.3. Espectro FTIR del acetonitrilo en estado líquido (4000-400 cm^{-1}).

Tabla III.1. Frecuencias e intensidades de las bandas de vibración de los espectros FTIR y Raman del furano.

$\nu_{\text{liquido}}^* / (\text{cm}^{-1})$		$\nu_{\text{gas}}^{**} / (\text{cm}^{-1})$		Asignación**
Infrarrojo	Raman	Infrarrojo	Raman	
3151 d	3155 f	3164 d	3154 mf	$\nu(\text{CH})_{\text{aromático}}$
		3161 d		
3130 h	-	3140 d		"
3122 d	-	3129 d	3129 f	"
-	3090 d	-	3090	sobretono de 1552
1593 m-d	-	1556 m	1556 md	ν_{anillo}
1487 d	1485 f	1491 f	1491 mf	deform. anillo + $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{anillo}}$
1381 m-d	1376 m	1384 d	1384 f	"
-	-	1267 md	1267 md	$\delta(\text{CH})$
1173 f	-	1180 f	1180 d	$\delta(\text{CH})$
-	1137 f	1140(l) md	1140 mf	$\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{anillo}}$
1062 m	1057 m-d	1066 m	1066 m	$\delta(\text{CH})$
992 mf	989 d	995 mf	995 m	$\delta(\text{CH})$
870 m	-	871 m	873 d	δ_{anillo}
748mf	-	745 md	745 md	"
603 f	-	603 d	603 d	"

ν = vibración de tensión; δ = vibración de deformación en el plano; γ = vibración de deformación fuera del plano.
md = muy débil; d = débil; m = media; f = fuerte; mf = muy fuerte

* Este trabajo

** Ref. 164

Tabla III.2. Frecuencias e intensidades de las bandas de vibración del espectros FTIR del perclorato sódico.

ν^* (cm ⁻¹)	ν^{**} (cm ⁻¹)	Asignación**
1187-1048 abs. tot.	1119	$\nu_s(\text{ClO})$
942 m	928	$\nu_s(\text{ClO})$
647-616 f, a	625	$\delta_s(\text{OCIO})$
486 d	459	$\delta_s(\text{OCIO})$

a = ancha.

* Este trabajo

**Ref. 165

Tabla III.3. Frecuencias e intensidades de las bandas de vibración del espectros FTIR del acetonitrilo.

ν^* _{líquido} (cm ⁻¹)	ν^{**} (cm ⁻¹)	Asignación**
3005 m	3010 d	$\nu(\text{CH})$
2946 m	2954 m-d	"
2854 h	-	"
2294 m	2267 d	$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{C-C})$
2254 mf	-	"
1445 f, a	1417 mf	$\delta(\text{CH})$
1377 f	1388 f	$\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{CH})$
1040 m	1059 d	$\beta(\text{CCH}) + \gamma(\text{CCN})$
918 d	918 d	$\nu(\text{C-C})$

* Ref. 166

confirmar la pureza del Fu se realizó un espectro Raman del mismo recién destilado (Figura III.4),

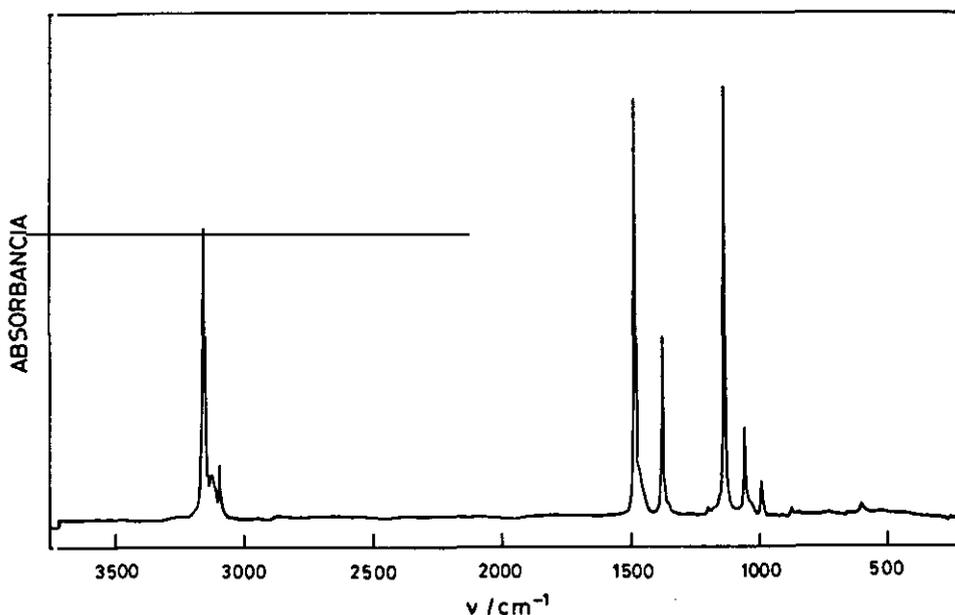


Figura III.4. Espectro Raman del furano en estado líquido (4000-400cm⁻¹).

cuyas absorciones se incluyen también en la Tabla III.1, junto con las bibliográficas, con las que muestran buen acuerdo.

Dado que el NaClO₄ se ha utilizado en la síntesis de películas de PFu/ClO₄ sin someterlo a ningún tratamiento previo, se ha registrado su espectro FTIR en las mismas condiciones (Figura II.2). En ese estado muestra a 3500 y 1600 cm⁻¹ absorciones asignadas a las vibraciones de tensión y flexión de OH, $\nu(\text{OH})$ y $\delta(\text{OH})$, respectivamente, debido a su carácter higroscópico. Cabe destacar que el NaClO₄ da absorción total en la zona 1187 - 1048 cm⁻¹, debido a la vibración de tensión antisimétrica del ClO, $\nu_s(\text{ClO})$. La correspondiente vibración de tensión simétrica, $\nu_s(\text{ClO})$ aparece a 942 cm⁻¹ solapada con la vibración de deformación fuera del plano de los OH, $\gamma(\text{OH})$. Por último, las vibraciones de flexión simétrica y antisimétrica asignadas al grupo OClO, $\delta_s(\text{OClO})$ y $\delta_a(\text{OClO})$, respectivamente, aparecen como dos bandas, una a 647-616 cm⁻¹, muy ancha, y otra a 486 cm⁻¹. Se observa una buena concordancia entre los resultados obtenidos en este trabajo y los bibliográficos (ver Tabla III.2).

Es conveniente resaltar que el estudio de los espectros FTIR de las películas de polifurano dopadas con NaClO₄, será difícil de realizar en las zonas espectrales en las que el NaClO₄ presenta una absorción muy fuerte o total, particularmente en la zona correspondiente a $\nu_s(\text{ClO})$.

Por último, se ha obtenido el espectro FTIR del MeCN (Figura III.3) en las mismas condiciones en las que fue utilizado en la síntesis de las películas de PFu/ClO₄, con el fin de poder confirmar su total eliminación en las películas secas. Sus vibraciones se muestran en la Tabla III.3; las diferencias existentes entre ellas y las bibliográficas son atribuibles, como en el caso del Fu, a que el espectro bibliográfico se obtuvo en estado gaseoso y no en líquido como en esta Memoria.

III.3.2. Espectros FTIR de las películas de PFu/ClO₄

III.3.2.1. Asignación de bandas

Para efectuar la asignación de bandas de los espectros FTIR de las películas de PFu/ClO₄, se han seleccionado las películas A_{2,1}, A_{2,3}, B_{2,1}, B_{2,3}, C_{1,9}, C_{2,1}, C_{2,3}, D_{1,7}, D_{1,9}, D_{2,1} y D_{2,3}. Sus espectros FTIR en la región espectral de 4000-400 cm⁻¹ se muestran en las Figuras III.5 a III.7.

No ha sido posible incluir las películas A_{1,7}, A_{1,9}, B_{1,7}, y B_{1,9} debido a que eran muy finas y no resultó posible separarlas del electrodo. Sin embargo, aunque la calidad de los depósitos obtenidos en las películas C_{1,9}, D_{1,7} y D_{1,9} era muy deficiente (películas muy finas y poco compactas) sus espectros pueden observarse en la Figura III.5. Las dificultades habidas en la electropolimerización de la película C_{1,9} fueron la causa por la que no se intentó sintetizar la correspondiente C_{1,7}.

El análisis global de los espectros de todas las películas permite llegar a las siguientes conclusiones:

En la zona de altas frecuencias se observan distintas bandas de absorción; en el entorno de 3500 cm⁻¹ existe una banda ancha asignada a la vibración de tensión de los grupos OH, $\nu(\text{OH})$, provocada en parte por la higroscopicidad del NaClO₄. Al lado de la banda de vibración de

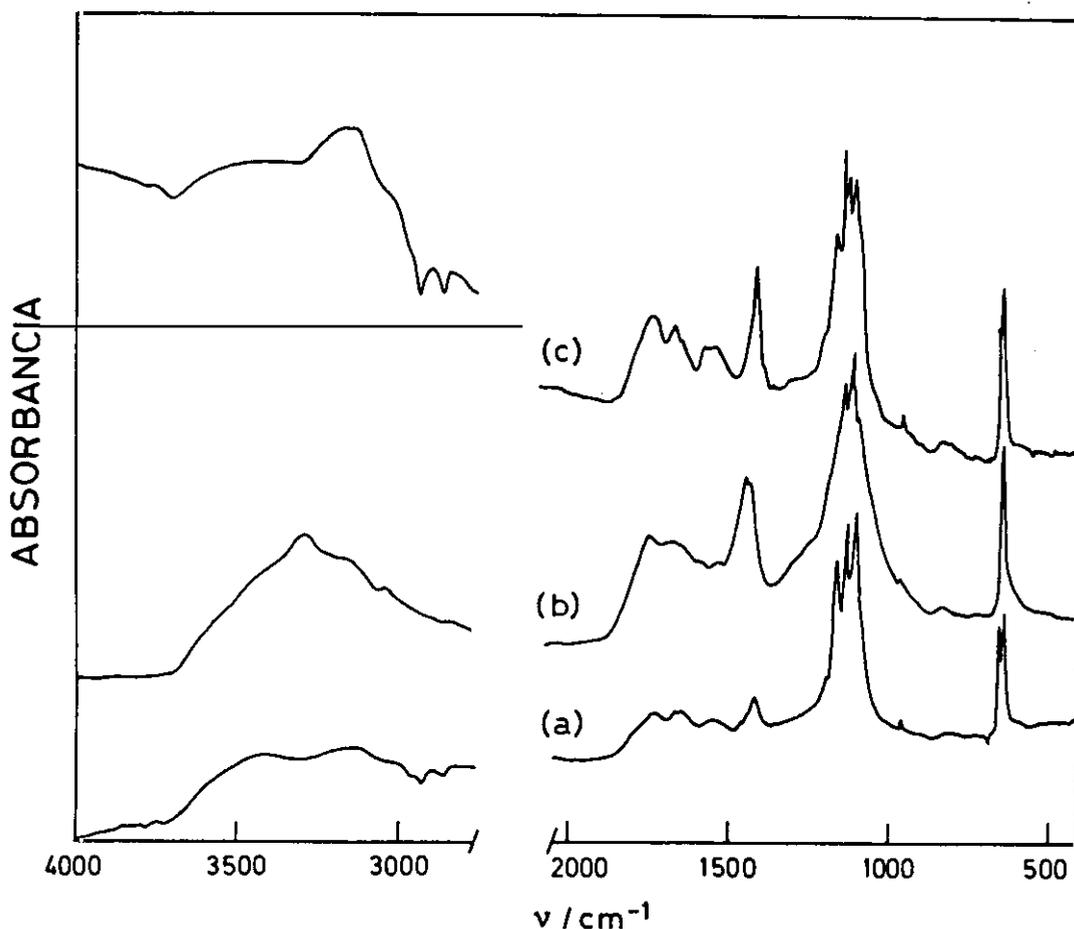


Figura III.5. Espectros FTIR de las películas D_{1,7} (a), C_{1,9} (b) y D_{1,9} (c) de PFu/ClO₄.

tensión de los CH aromáticos, $\nu(\text{CH})_{\text{aromático}}$, (3200-3000 cm^{-1}) aparece una banda debida a la vibración de tensión de los CH alifáticos, $\nu(\text{CH})_{\text{alifático}}$ (3000-2900 cm^{-1}), lo que sugiere la apertura de algunos anillos de furano.

En la zona 2000-400 cm^{-1} se observan distintas bandas. Entorno a 1700, 1550 y 1400 cm^{-1} aparecen tres bandas, la primera asignada a la vibración de tensión de los grupos C=O, $\nu(\text{C}=\text{O})$, la segunda surge como una banda de combinación de la vibración de flexión de los grupos CH, $\delta(\text{CH})$, con la vibración de tensión del anillo aromático, ν_{anillo} y la tercera como una banda de combinación de la vibración de tensión C=C del anillo aromático, $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{anillo}}$, con la vibración

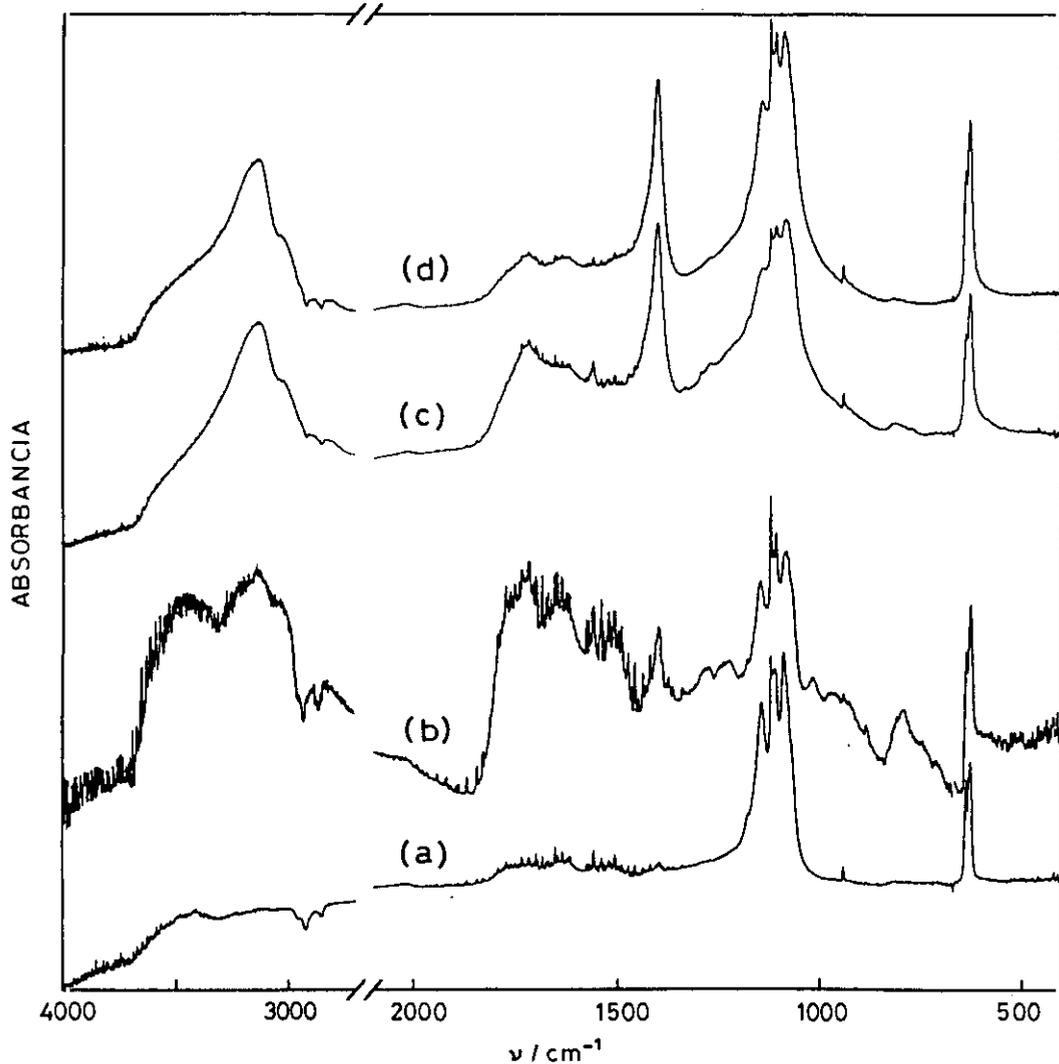


Figura III.6. Espectros FTIR de las películas A_{2,1} (a), B_{2,1} (b), C_{2,1} (c) y D_{2,1} (d) de PFu/ClO₄.

de deformación de éste. La zona espectral comprendida aproximadamente entre 1250 y 900 cm⁻¹ no se puede resolver debido a la fuerte absorción del NaClO₄, $\nu(\text{ClO})$, centrada en 1187-1048 cm⁻¹ que dificulta la observación clara de las bandas de absorción de menor intensidad propias del polifurano sin dopar, que quedan ocultas en esta región espectral. Por último, la vibración de flexión CH fuera del plano, $\gamma(\text{CH})$, aparece como una banda muy débil en la zona de 800 cm⁻¹, mientras que entorno a 650 cm⁻¹ surge la banda correspondiente a la vibración de flexión simétrica

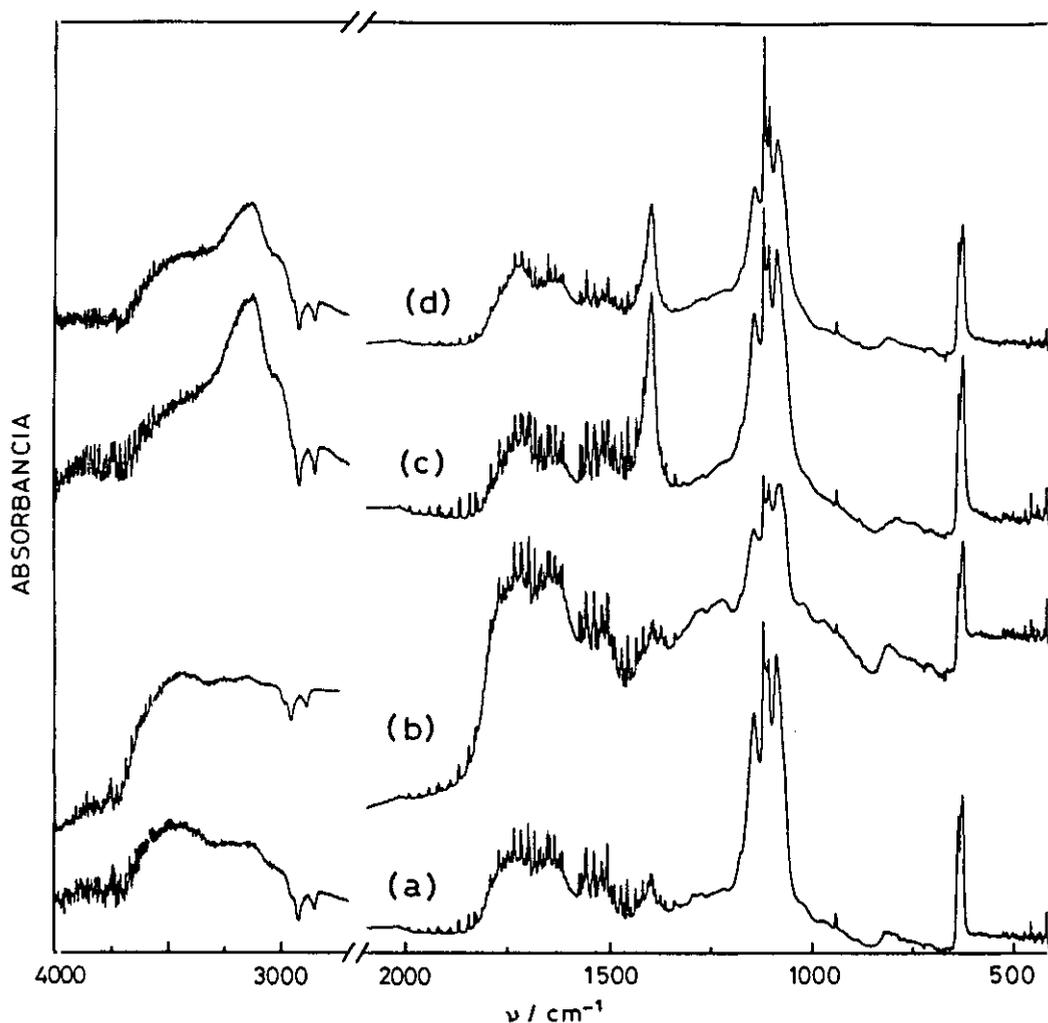


Figura III.7. Espectros FTIR de las películas A_{2,3} (a), B_{2,3} (b), C_{2,3} (c) y D_{2,3} (d) de PFu/ClO₄.

$\delta_s(\text{OCIO})$ debida al NaClO₄.

Hay que resaltar que la forma e intensidad de algunas bandas en las películas de PFu/ClO₄ depende de la proporción relativa de Fu y NaClO₄ utilizada en la electropolimerización, es decir: [Fu] = [NaClO₄], películas de las series A y B ó [Fu] = 2[NaClO₄], películas de las series C y D. En la zona de altas frecuencias, las películas A y B presentan una mayor intensidad de la banda $\nu(\text{OH})$, lo que indica una mayor proporción de grupos OH en las mismas; mientras que la banda debida a la vibración $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{millo}}$ se incrementa notablemente en las películas C y D, como

debida a la vibración $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{anillo}}$ se incrementa notablemente en las películas C y D, como resultado de la mayor deslocalización de electrones π a lo largo de las cadenas, lo que indica una mayor aromaticidad en estas últimas.

Los espectros de las películas C_{1,9}, D_{1,7} y D_{1,9} (Figura III.5) muestran una banda ancha asignada a $\nu(\text{OH})$ que indica una gran proporción de grupos OH provocada por la mayor proporción de anillos de furano abiertos. También están presentes, absorciones debidas al NaClO₄ que confirman la presencia del dopante en estas películas. La gran proporción de OH y la calidad deficiente de los depósitos obtenidos ha motivado que centremos nuestro estudio en los espectros de las películas de PFu/ClO₄ sintetizadas a los dos sobrepotenciales superiores, $\eta_p = 2,1$ y $2,3$ V (ECS). Entre ellos, la fuerte absorción del NaClO₄ dificulta la observación y el análisis de determinadas frecuencias como son las correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{OH})$ y $\nu(\text{C}=\text{O})$ que indican la ruptura de anillos de Fu, con la correspondiente pérdida de aromaticidad en la estructura. Con el fin de poder clarificar estas zonas espectrales y establecer la relación R que representa la proporción entre CH aromáticos y CH alifáticos en las distintas películas de PFu/ClO₄, se ha sustraído a todos ellos el espectro del NaClO₄. Las regiones espectrales en las que se ha centrado el estudio han sido aquellas en las que el NaClO₄ no presentaba absorción total. Los resultados obtenidos para las zonas espectrales analizadas $4000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ y $1820\text{-}1345\text{ cm}^{-1}$ se presentan en las Figuras III.8 a III.11.

En la Tabla III.4. se muestra la asignación completa de bandas para las películas de PFu/ClO₄, una vez sustraído el espectro del NaClO₄, y se comparan con las realizadas por otros autores²⁹ para el PFu sin dopar y dopado con AsF₅. En el PFu no dopado no se detecta apertura de anillos. Por otra parte, la zona de altas frecuencias en el PFu dopado con AsF₅ no había sido estudiada, por lo que no hemos podido hacer la comparación con nuestros resultados. Cabe destacar que en el PFu dopado con AsF₅ no se observa la existencia de grupos C=O, en contraste con lo encontrado por nosotros. A pesar de las diferencias indicadas, la correlación entre ambas asignaciones es aceptable.

Incluso después de la sustracción del NaClO₄ se sigue observando en los espectros de las Figuras III.8 y III.10 una banda correspondiente a la vibración de tensión de los grupos OH,

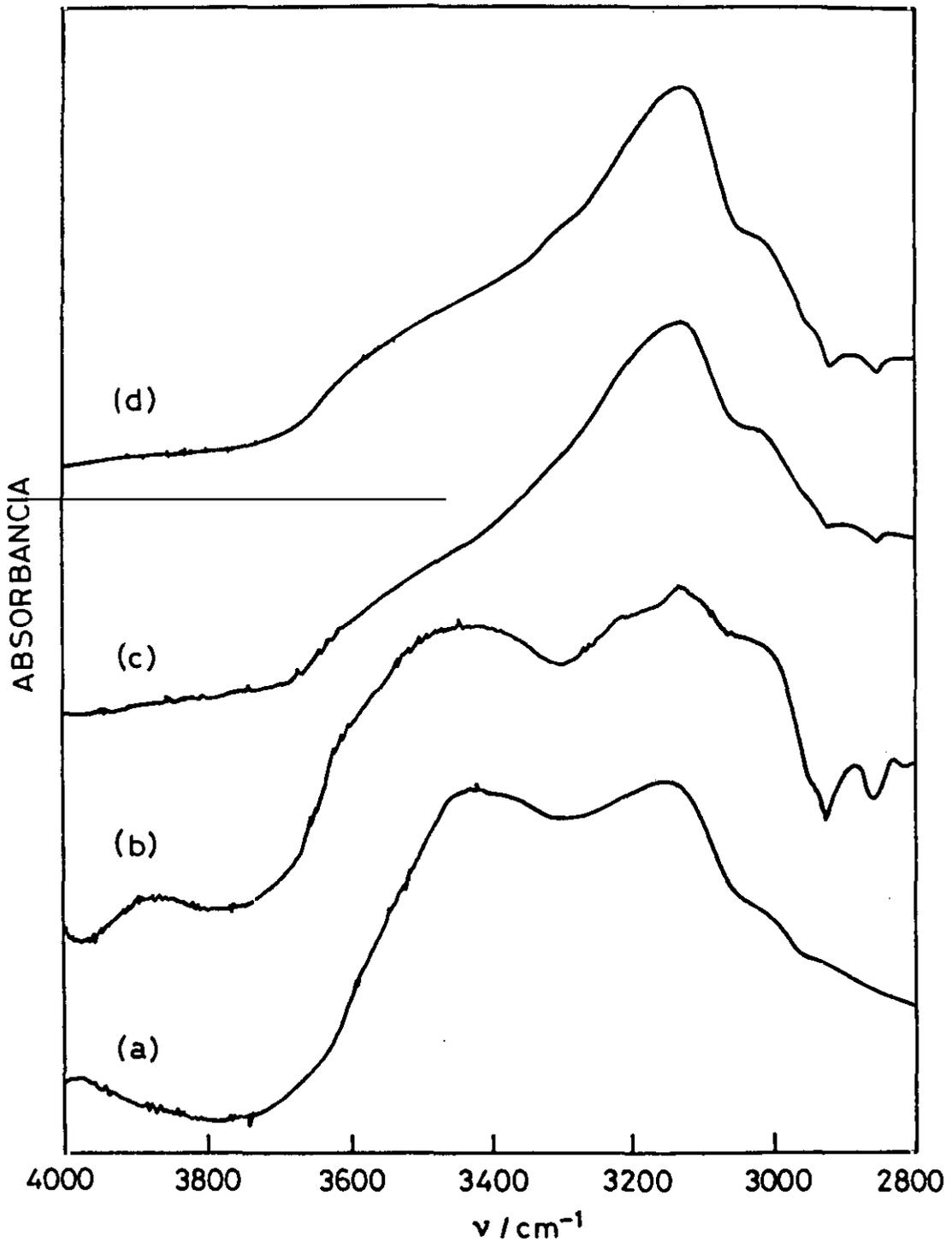


Figura III.8. Espectro FTIR de las películas A_{2,1} (a), B_{2,1} (b), C_{2,1} (c) y D_{2,1} (d), después de la sustracción del espectro del NaClO₄. Región espectral 4000-2800 cm⁻¹.

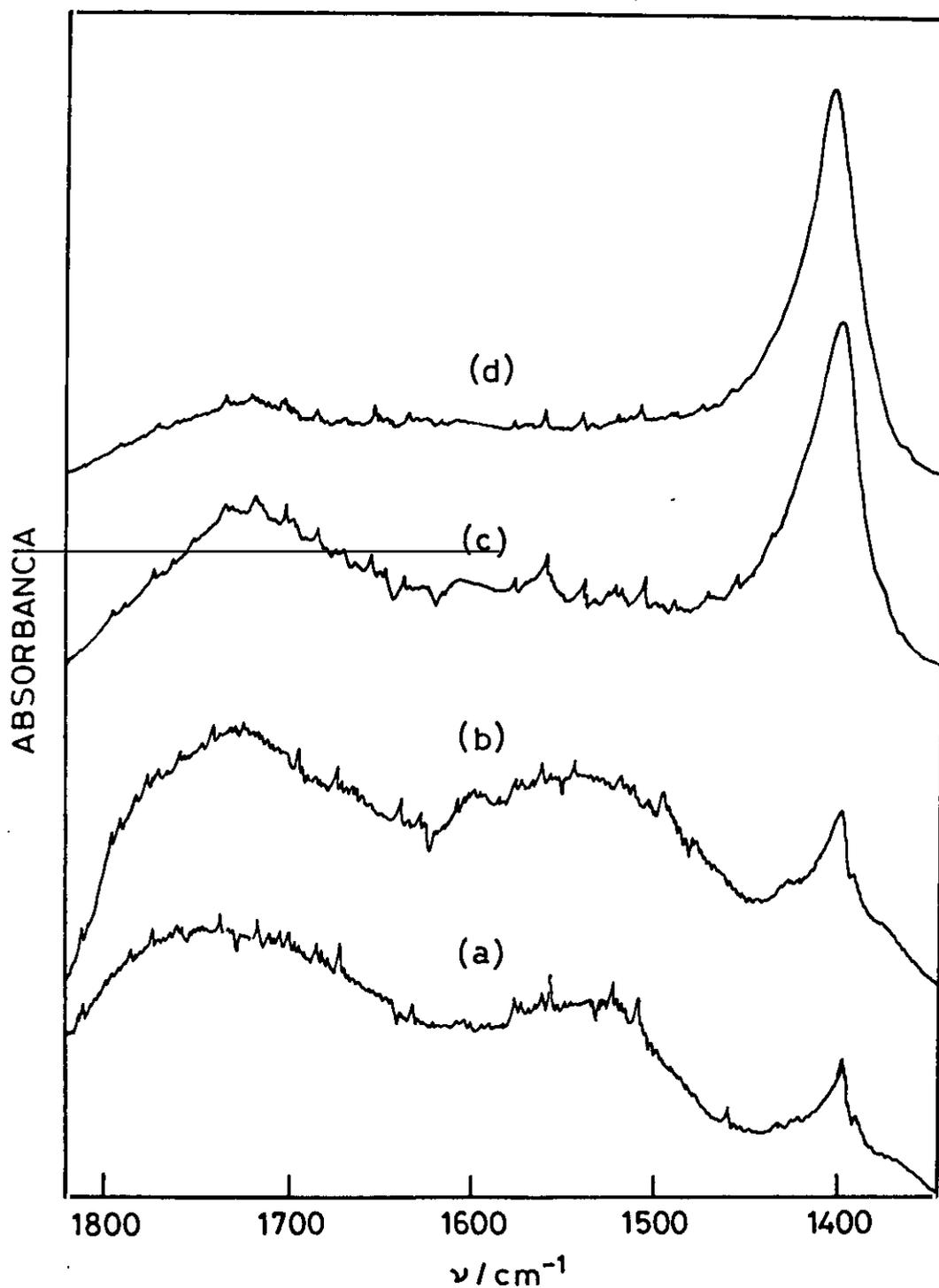


Figura III.9. Espectro FTIR de las películas A_{2,1} (a), B_{2,1} (b), C_{2,1} (c) y D_{2,1} (d), después de la sustracción del espectro del NaClO₄. Región espectral 1820-1345 cm^{-1} .

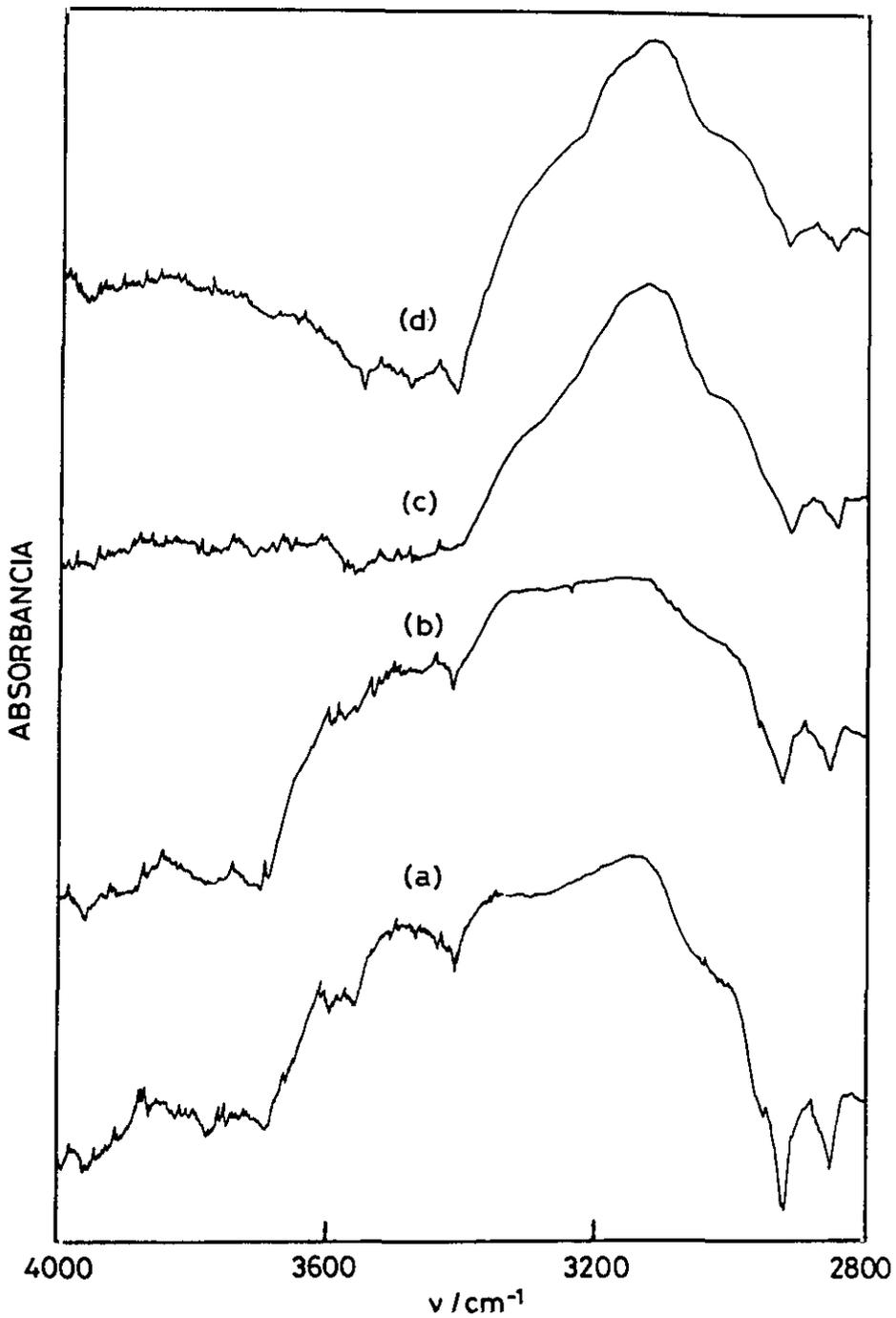


Figura III.10. Espectro FTIR de las películas A_{2,3} (a), B_{2,3} (b), C_{2,3} (c) y D_{2,3} (d), después de la sustracción del espectro del NaClO₄. Región espectral 4000-2800 cm⁻¹.

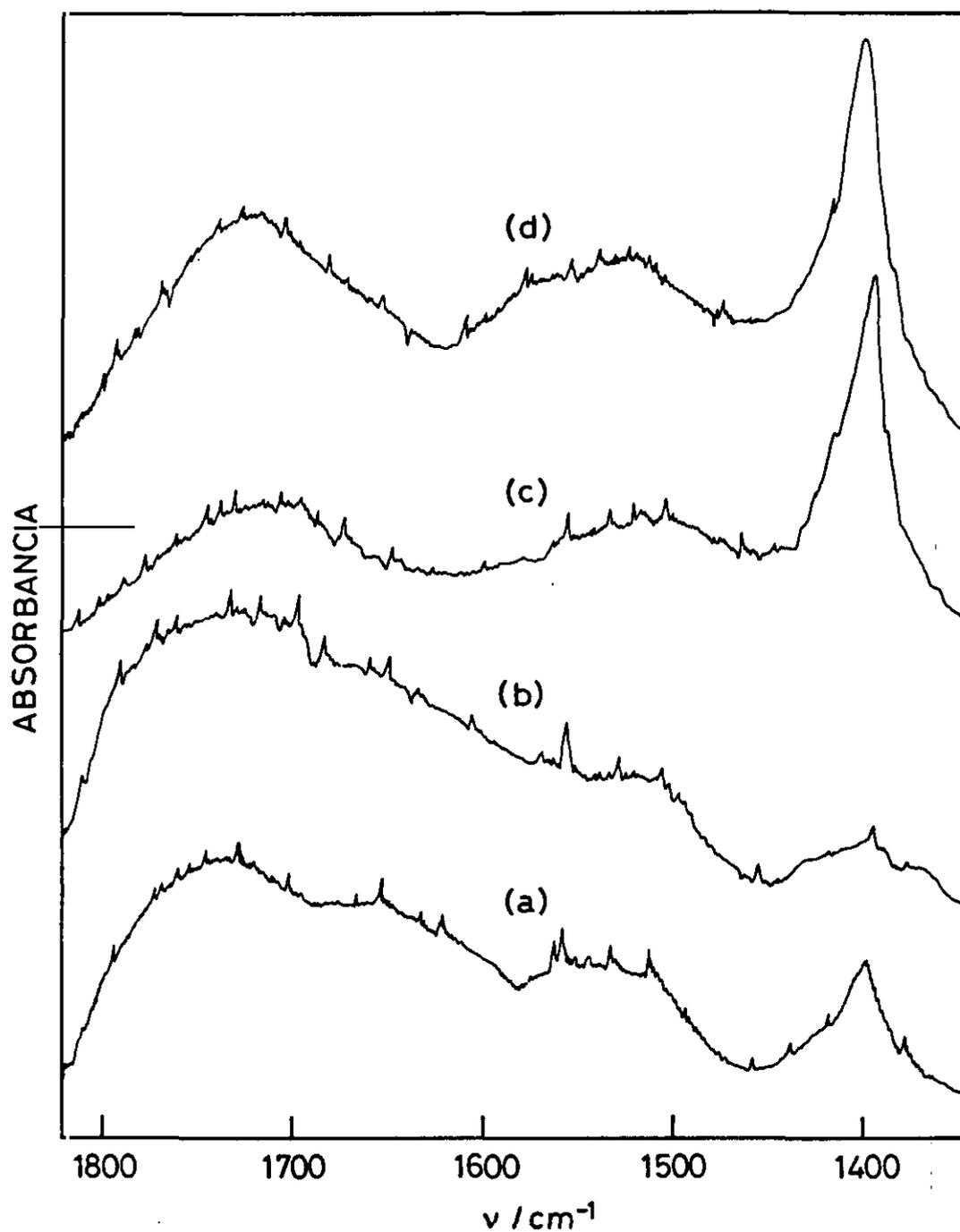


Figura III.11 Espectro FTIR de las películas A_{2.3} (a), B_{2.3} (b), C_{2.3} (c) y D_{2.3} (d), después de la sustracción del espectro del NaClO₄. Región espectral 1820-1345 cm⁻¹.

Tabla III.4. Asignación de las bandas del espectro FTIR de las películas de PFu/ClO₄ y su comparación con las bibliográficas para el PFu dopado con AsF₅ y sin dopar.

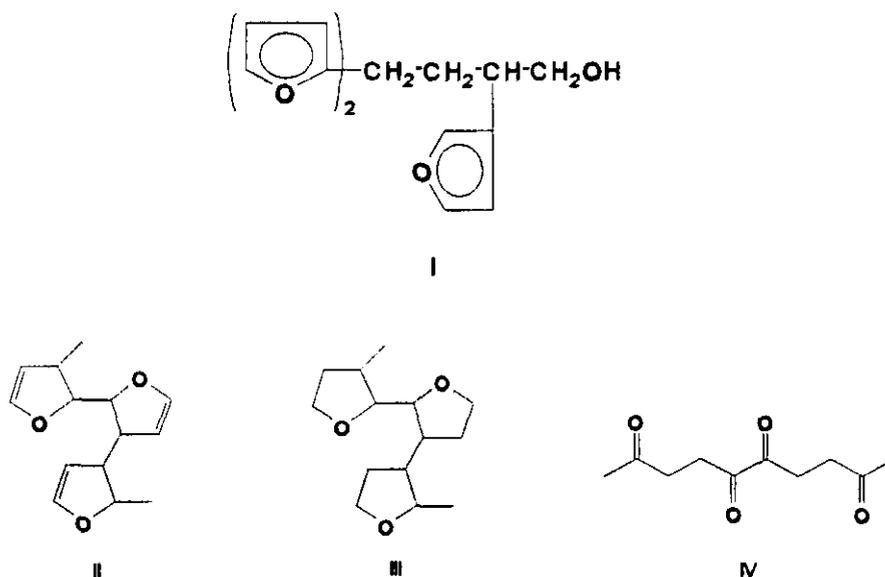
$\nu_{\text{PFu/ClO}_4}^*$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{PFu sin dopar}}^{**}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{PFu Dopado}}^{**}$ (cm ⁻¹)	Asignación
3450	-	-	$\nu(\text{OH})$
3133	3122	-	$\nu(\text{CH})_{\text{aromático}}$
3000-2900	-	-	$\nu(\text{CH})_{\text{alifático}}$
1721	-	-	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1540	1540	526	$\delta(\text{CH}) + \nu_{\text{anillo}}$
1400	1472	1430	deformación anillo + $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{anillo}}$
-	1398	-	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{anillo}} + \delta(\text{CH})$
-	1266	-	$\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{anillo}} + \delta(\text{CH})$
-	1120	1167	$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C}-\text{O})_{\text{anillo}}$
-	1014	1093-1065	$\delta_{\text{anillo}} + \delta(\text{CH}) + \nu(\text{C}-\text{O})_{\text{anillo}}$
-	958	1000	$\delta_{\text{anillo}} + \delta(\text{CH}) + \nu(\text{C}-\text{O})_{\text{anillo}}$
-	888	-	$\delta_{\text{anillo}} + \nu(\text{C}-\text{O})_{\text{anillo}}$
800	782	-	$\gamma(\text{CH})$

* Este trabajo

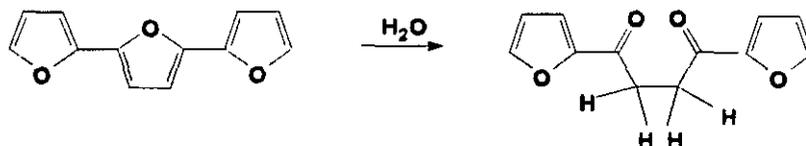
**Ref.31

$\nu(\text{OH})$, a 3450 cm⁻¹. Así mismo, se puede observar la existencia de la banda debida a $\nu(\text{CO})$ (1723 cm⁻¹) en todas las películas (Figuras III.9 y III.11). La presencia de estas bandas puede ser atribuida a la ruptura de anillos de Fu, ya que el acoplamiento oxidativo inicial del furano puede promover en alguna extensión su polimerización no-oxidativa por catálisis ácida, produciendo muestras de polifurano formadas principalmente por cadenas conjugadas con una pequeña cantidad de estructuras no conjugadas¹²³.

La estructura I incorpora tres anillos de furano que pueden intervenir en etapas posteriores de la polimerización dando lugar a reacciones de entrecruzamiento en el polímero. La existencia de esta estructura justifica la presencia de grupos OH, así como la apertura de anillos aromáticos. Además, algunos anillos de furano en las cadenas se pueden convertir en estructuras dihidro (II) y tetrahidrofurano (III) o incluso en segmentos abiertos (IV) provocados por una apertura de anillos.



Así mismo, también puede ocurrir durante la formación de las películas de PFu/ClO₄ un ataque nucleófilo del dopante y/o de moléculas de agua³³ en los centros de carbonos α cargados positivamente. Esto lleva consigo la aparición de grupos C=O en las películas de PFu/ClO₄:



III.3.2.2. Efecto del sobrepotencial de electropolimerización y de las concentraciones de monómero y electrolito

Para analizar la influencia del potencial de electropolimerización y de las concentraciones de monómero y electrolito en la estructura de las películas de PFu/ClO₄ se han seleccionado las siguientes: A_{2,1}, A_{2,3}, B_{2,1}, B_{2,3}, C_{2,1}, C_{2,3}, D_{2,1} y D_{2,3}, cuyos espectros FTIR se presentaron en la sección anterior. Dicho análisis permitirá optimizar las condiciones de síntesis para obtener sistemas π -conjugados lo más extendidos posibles.

El valor del sobrepotencial seleccionado para la electrogeneración afecta de forma diferente a la estructura de las películas según sea el valor de la relación de concentraciones de Fu y NaClO₄ utilizada. Las diferencias en la estructura se particularizan en el nivel de aromaticidad logrado en las películas, como ponen de manifiesto las variaciones en las intensidades relativas de las bandas correspondientes a los CH_{aromático} y CH_{alifático} en la región de altas frecuencias. En la Tabla III.5 se muestra la relación, R, entre las intensidades de las bandas asignadas a las vibraciones de tensión de los CH aromáticos y CH alifáticos. El nivel de aromaticidad en todas las películas de PFu/ClO₄ es mucho mayor que el obtenido por otros autores en películas de PFu, a pesar de la anteriormente comentada inevitable ruptura de anillos de Fu.

Tabla III.5. Estimación del nivel de aromaticidad, $R = \text{CH}_{\text{aromático}}/\text{CH}_{\text{alifático}}$, de las películas de PFu/ClO₄ electropolimerizadas a $\eta_p = 2,1$ y $2,3$ V (ECS) de las series A, B, C y D.

PFu/ClO ₄ Serie	R	
	$\eta_p = 2,1\text{V}$	$\eta_p = 2,3\text{V}$
A	1,14	-
B	1,23	1,31
C	1,62	1,56
D	1,73	1,38

Después de la sustracción del espectro del NaClO₄, a los espectros de las películas de PFu/ClO₄, se ha ajustado el perfil experimental de la región espectral 1820-1345 cm⁻¹ de cada uno de ellos a suma de funciones teóricas del tipo Cauchy-Gauss. Para ello se ha utilizado el programa de ajuste CAPR del software del espectrofotómetro FTIR Nicolet 60SX. Dichos ajustes han tenido como finalidad el estudio más riguroso de la presencia de grupos C=O, así como de la aromaticidad de las películas. En el ajuste de funciones teóricas a los datos experimentales, el área relativa de las bandas se ha estimado teniendo en cuenta los parámetros de anchura, intensidad, frecuencia y el porcentaje de carácter gaussiano de las bandas. A título de ejemplo se muestra en la Figura III.12 dicho ajuste para las películas D_{2,1} de PFu/ClO₄, respectivamente. La asignación de bandas y el área relativa de las mismas, expresada en tanto por ciento, se muestra en la Tabla III.6 para todas las películas de PFu/ClO₄.

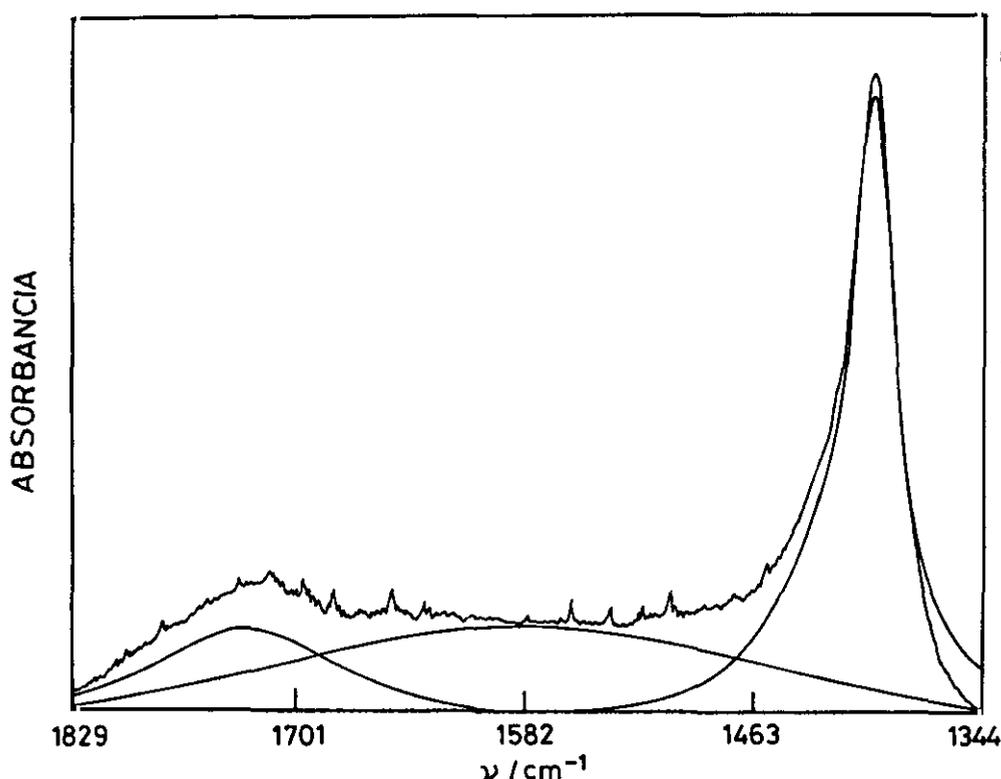


Figura III.12. Ajuste teórico de las funciones Cauchy-Gauss espectros FTIR de la película D_{2,1} de PFu/ClO₄. Región espectral 1820-1345 cm⁻¹.

Tabla III.6. Asignación y área relativa de las bandas de FTIR de las películas de PFu/ClO₄ electrogeneradas a $\eta_p = 2,1$ y $2,3$ V (ECS). Región espectral: 1820-1345 cm⁻¹.

Serie PFu/ClO ₄	v / cm ⁻¹		Area		Asignación
	$\eta_p = 2,1$ V	$\eta_p = 2,3$ V	$\eta_p = 2,1$ V	$\eta_p = 2,3$ V	
A	1400	1398	1,75	5,26	Deformación anillo + v(C=C) _{anillo}
	1532	1532	18,81	12,84	δ (CH) + v(C=C) _{anillo}
	1731	1715	79,44	81,90	v(C=O)
B	1400	1399	4,04	12,41	Deformación anillo + v(C=C) _{anillo}
	1540	1530	56,95	25,34	δ (CH) + v(C=C) _{anillo}
	1716	1716	39,05	62,24	v(C=O)
C	1401	1400	26,82	23,31	Deformación anillo + v(C=C) _{anillo}
	1552	1522	44,62	40,09	δ (CH) + v(C=C) _{anillo}
	1722	1723	28,56	36,60	v(C=O)
D	1402	1400	32,55	17,49	Deformación anillo + v(C=C) _{anillo}
	1582	1531	52,25	49,67	δ (CH) + v(C=C) _{anillo}
	1729	1721	15,20	32,84	v(C=O)

El valor del sobrepotencial seleccionado en la electrogeneración de las películas afecta de forma diferente a su estructura según sea el valor de la relación de concentraciones de Fu y NaClO₄ utilizadas. Las diferencias en la estructura se particularizan en el nivel de aromaticidad logrado en las películas, como ponen de manifiesto las modificaciones en las intensidades relativas de las bandas correspondientes a los CH_{aromáticos} y CH_{alifáticos} en la región de altas frecuencias. En dicha región R disminuye al aumentar el valor del sobrepotencial en el caso de las películas C y D (ver Tabla III.5). En la zona 1820-1345 cm⁻¹ se observa un efecto similar, disminuye el área de las bandas correspondiente a las distintas vibraciones del anillo y aumenta el área correspondiente a la banda v(CO) (1720 cm⁻¹) al aumentar η_p . Sin embargo, cuando la [Fu] = [NaClO₄], películas A y B, se observa el efecto opuesto en ambas regiones espectrales (ver Tablas III.5 y III.6). Aunque el aumento del sobrepotencial de electropolimerización cuando la relación de

concentraciones entre monómero y electrolito es igual a uno, provoca películas más aromáticas no lo son tanto como las obtenidas cuando esta relación es el doble. De todas las películas estudiadas la D_{2,1} es la que presenta una mayor aromaticidad.

También, se observa un ligero desplazamiento hacia la zona de altas frecuencias de la banda $\gamma(\text{CH})$ a 800 cm⁻¹ en las películas de PFu/ClO₄ C_{2,1} y D_{2,1}, confirmándose la mayor aromaticidad prevista para estas películas en otras regiones.

Si comparamos las películas sintetizadas cuando $[\text{Fu}] = 2[\text{NaClO}_4]$ para el mismo η_p existe un comportamiento diferente al cambiar $[\text{Fu}]$ de 0,2 a 0,4 M, es decir, al pasar de películas C a D. Mientras que a $\eta_p = 2,1$ V, la aromaticidad de las películas aumenta con la concentración de furano en ambas regiones espectrales analizadas, en las sintetizadas a $\eta_p = 2,3$ V disminuye. En las películas, C_{2,3} y D_{2,3}, en la zona de altas frecuencias, R es 1,56 y 1,38 (ver Tabla III.5), respectivamente, observándose al mismo tiempo, en la región de 1820-1345 cm⁻¹ una disminución del tanto por ciento del área de las bandas $\nu(\text{CO})$ y deformación del anillo + $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{anillo}}$, junto con un aumento de la banda $\delta(\text{CH})$ al pasar de la C_{2,3} a la D_{2,3} (ver Tabla III.6). Esto puede indicar la existencia de una mayor insaturación en la película D_{2,3} con ruptura de anillo confirmada por la mayor proporción de grupos OH (ver Figura III.10 y III.12), hecho que está de acuerdo con las estructuras propuestas por Zotti²⁹.

Es interesante recordar que cuando la concentración de electrolito es inferior a la de furano, no se observa formación de películas consistentes, homogéneas y negras siendo, por tanto, necesario que la concentración de Fu sea al menos igual a la de NaClO₄, según se comentó en el primer Capítulo de esta Memoria.

A ambos sobrepotenciales de electropolimerización estudiados, se ha encontrado un comportamiento similar cuando la concentración de electrolito se aumenta manteniendo la de furano constante, es decir, al cambiar de películas C a B. El valor de R disminuye cuando la concentración de electrolito aumenta (ver Tabla III.5), y el área de la banda asignada a la vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$ aumenta, por tanto disminuye el grado de aromaticidad confirmado por la menor área de la banda de deformación de anillos $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{anillo}}$ (ver Tabla II.6). Esto indica que un aumento de la concentración de electrolito provoca películas menos aromáticas.

Al aumentar la concentración de furano manteniendo la de electrolito constante, es decir, al

pasar de películas A a C, y de B a D, se aprecia un fuerte aumento de la aromaticidad de estas películas en ambas regiones espectrales a ambos sobrepotenciales de electropolimerización. El valor de R aumenta así como el área de las bandas de deformación del anillo + $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{anillo}}$, disminuyendo el área de la banda de vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$. El aumento de la aromaticidad es más acusado en las películas sintetizadas a $\eta_p = 2,1$ V, que en conclusión son las más aromáticas.

III.3.2.3 Efecto del tiempo de electropolimerización

Se ha analizado la influencia del tiempo de depósito en las películas sintetizadas a $\eta_p = 2,8$ V (ECS), $[\text{Fu}] = [\text{NaClO}_4] = 0,1$ M y distintos tiempos de electropolimerización, $t_p > 300$ s, casos en los que el electrodo de platino se lograba recubrir completamente con la película. Las películas sintetizadas a $t_p = 1, 4$ y 10 s, producían en el electrodo un recubrimiento tan pequeño (se ha comentado en el Capítulo II), que no permitía disponer de la cantidad de PFu/CIO₄ necesaria para poder realizar su espectro infrarrojo. En la Figura III.13 se muestran los espectros FTIR (2000-400 cm^{-1}) para las películas A_{2,8}(300), A_{2,8}(600), A_{2,8}(1800), A_{2,8}(4400) y A_{2,8}(6000).

En los espectros FTIR se siguen observando las mismas vibraciones comentadas anteriormente para los espectros de las películas obtenidas a menores sobrepotenciales de electropolimerización.

En la zona de altas frecuencias se observa una mayor intensidad de la banda correspondiente a la vibración $\nu(\text{CH})_{\text{aromáticos}}$ que la correspondiente a la vibración $\nu(\text{CH})_{\text{alifáticos}}$, lo que indica una mayor proporción de grupos aromáticos que alifáticos en todos los espectros estudiados. Así mismo, sigue observándose la banda de vibración correspondiente a la tensión de los grupos OH (3500 cm^{-1}). La proporción de CH aromáticos aumenta al aumentar el tiempo de depósito hasta $t_p = 1800$ s, tiempo a partir del cual el número de CH aromáticos comienza a disminuir. Similar efecto se observa en la zona de 2000-400 cm^{-1} , la intensidad relativa de la banda de combinación provocada por la deformación del anillo + $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{anillo}}$ que aparece a 1400 cm^{-1} presenta la misma dependencia con t_p . Es interesante comentar, el hecho que durante la síntesis se produce desprendimiento de trozos de las películas a la disolución a $t_p \geq 1200$ s, lo que indica que la adhesión de la película formada es peor quizás por su menor aromaticidad, aunque el mayor

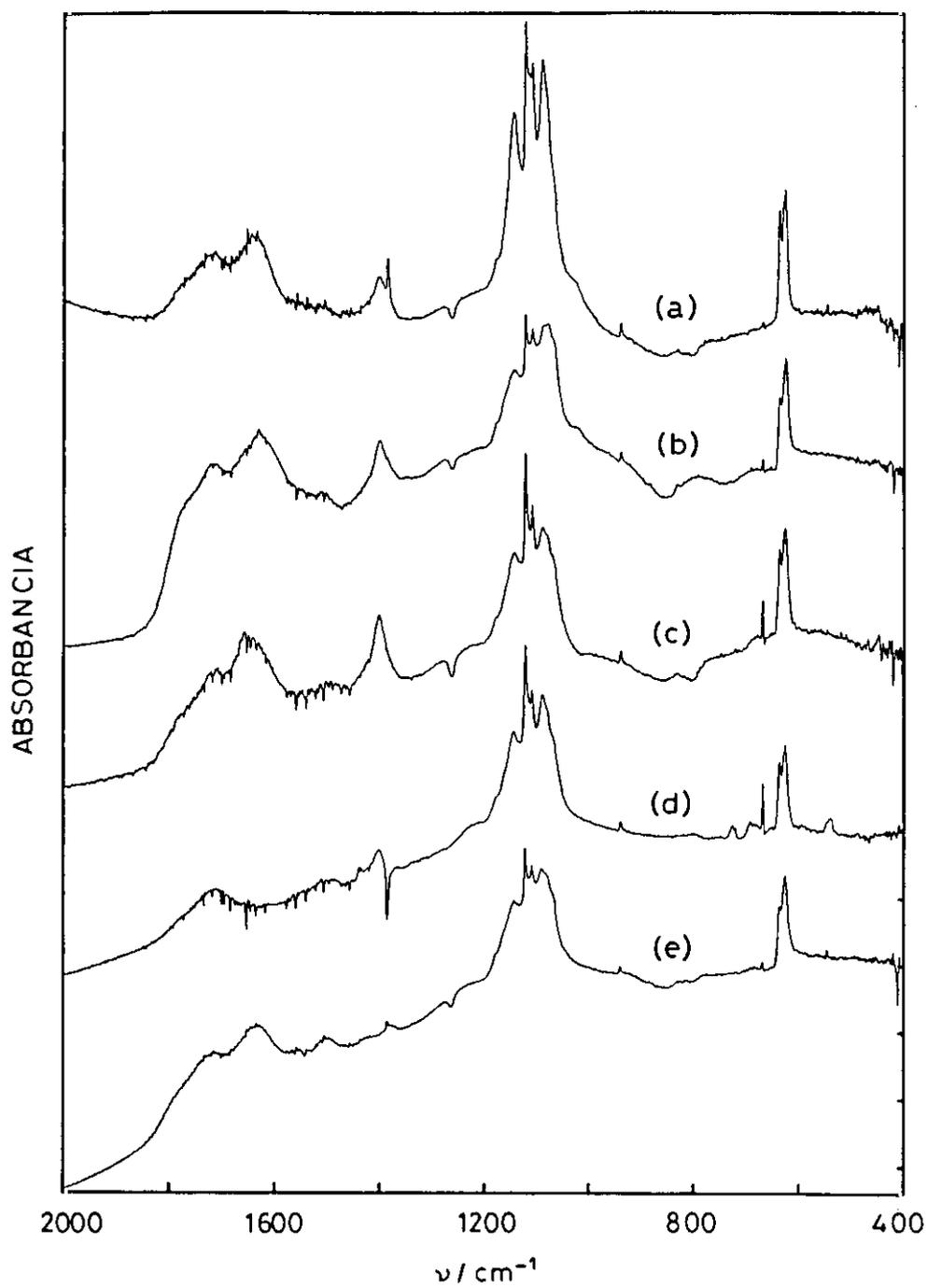


Figura III.13. Espectro FTIR de las películas $A_{2.8}(300)$ (a), $A_{2.8}(600)$ (b), $A_{2.8}(1800)$ (c), $A_{2.8}(4400)$ (d) y $A_{2.8}(6000)$ (e). Región espectral 2000-400 cm^{-1} .

grosor de la misma puede también influir.

En la zona de 2000-400 cm⁻¹ se siguen observado distintas bandas, la vibración de tensión de los grupos C=O, $\nu(\text{C=O})$, (1700 cm⁻¹), la banda de combinación de la vibración de tensión de C=C del anillo aromático, $\nu(\text{C=C})_{\text{comb}}$, y la de deformación de éste, $\delta(\text{CH})$, (1550 cm⁻¹). La fuerte absorción de NaClO₄, $\nu(\text{ClO})$, sigue impidiendo analizar esa zona. Por último, la vibración de flexión CH fuera del plano, $\gamma(\text{CH})$, aparece como una banda muy débil en la zona de 800 cm⁻¹.

En la película A_{2,8}(300), la banda correspondiente a la $\delta(\text{CH}_3)$ (1386 cm⁻¹) aparece como una banda fina intensa, esto indica la presencia de grupos CH₃ terminales en esta estructura. Al aumentar t_p aumenta, como se ha indicado, la aromaticidad de estas películas, la intensidad de la banda a 1400 cm⁻¹ aumenta disminuyendo al mismo tiempo la de la banda correspondiente a la $\nu(\text{CH}_3)$ (1386 cm⁻¹). Esta última banda a un tiempo de 600 s aparece como un hombro y a t_p = 1800 s no se hace visible. A t_p = 4400 s, se observa la existencia de una banda negativa a esta misma frecuencia que puede ser debida a un "agujero de Evans"¹⁸⁷. Según Evans¹⁶⁸ estas bandas negativas aparecen cuando una vibración normal de deformación, que da lugar a bandas anchas, que interacciona con otras vibraciones normales correspondientes a grupos fundamentales que dan lugar a bandas estrechas perturbándose entre sí. Las bandas anchas pueden ser debidas a la banda de deformación o tensión de los grupos OH correspondientes a enlaces de hidrógeno muy fuertes. Estas se observan en espectros de sólidos que contienen enlaces de hidrógeno OH...O menores 2,160 Å, dando una banda de absorción ancha en la región de 1800 a 600 cm⁻¹. Las bandas estrechas pertenecen a vibraciones correspondientes a modos de esqueleto, en nuestro caso la vibración de flexión de los grupos CH₃. El desplazamiento hacia menores frecuencias de la banda $\nu(\text{OH})$ parece corroborar dicha suposición. El mismo efecto se ha observado en otros polímeros conductores como la polianilina¹⁶⁷. Sin embargo, en las películas A_{2,8}(6000) no se observa, apareciendo las bandas $\nu(\text{OH})$ y $\gamma(\text{CH}_3)$. Este efecto se observa mejor una vez se ha sustraído el perclorato sódico de estos espectros (Figura III.14)

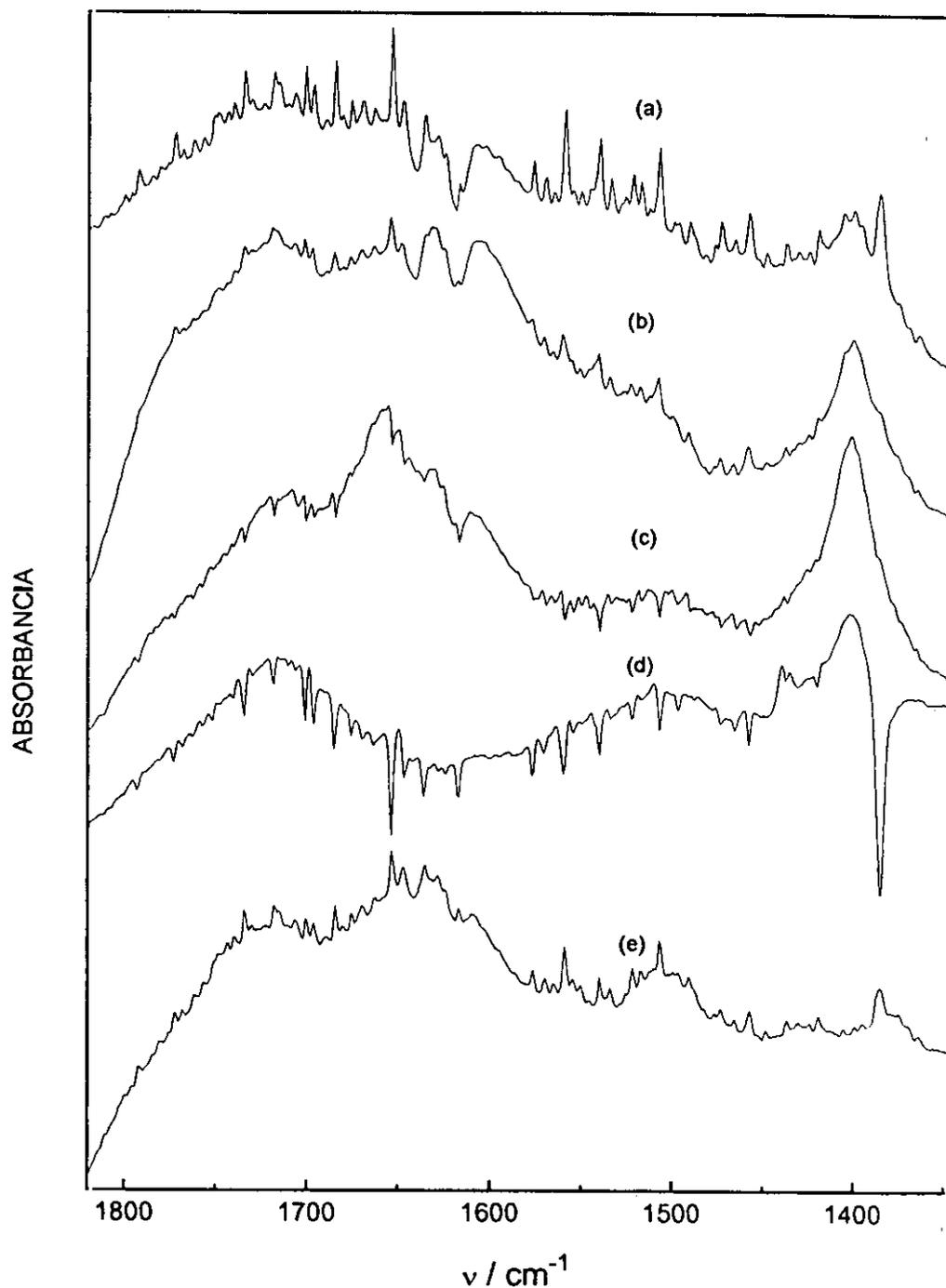


Figura III.14. Espectro FTIR de las películas $A_{2,8}(300)$ (a), $A_{2,8}(600)$ (b), $A_{2,8}(1800)$ (c), $A_{2,8}(4400)$ (d) y $A_{2,8}(6000)$ (e), después de la sustracción del espectro del NaClO_4 . Región espectral 1820-1345 cm^{-1} .

III.3.3. Película de polifurano reducida

En la Figura III.15 se presenta el espectro FTIR de la película D_{2,1r} en la región espectral de 4000-400 cm⁻¹ y se compara con el correspondiente de la película D_{2,1} sin reducir. En la zona de altas frecuencias se observa un aumento de la absorción de la banda de tensión de los OH, $\nu(\text{OH})$, junto con una disminución de la banda correspondiente a la vibración de los CH aromáticos. Por otra parte, en la zona de 1200-1000 cm⁻¹ es destacable la notable disminución de la absorción debida a la vibración de tensión antisimétrica de ClO, $\nu_s(\text{ClO})$ (1187-1048 cm⁻¹) que en la película D_{2,1} daba absorción total. Esta disminución indica una menor presencia de aniones ClO₄ en la muestra ya que el proceso de reducción provoca una desinserción del anión dopante.

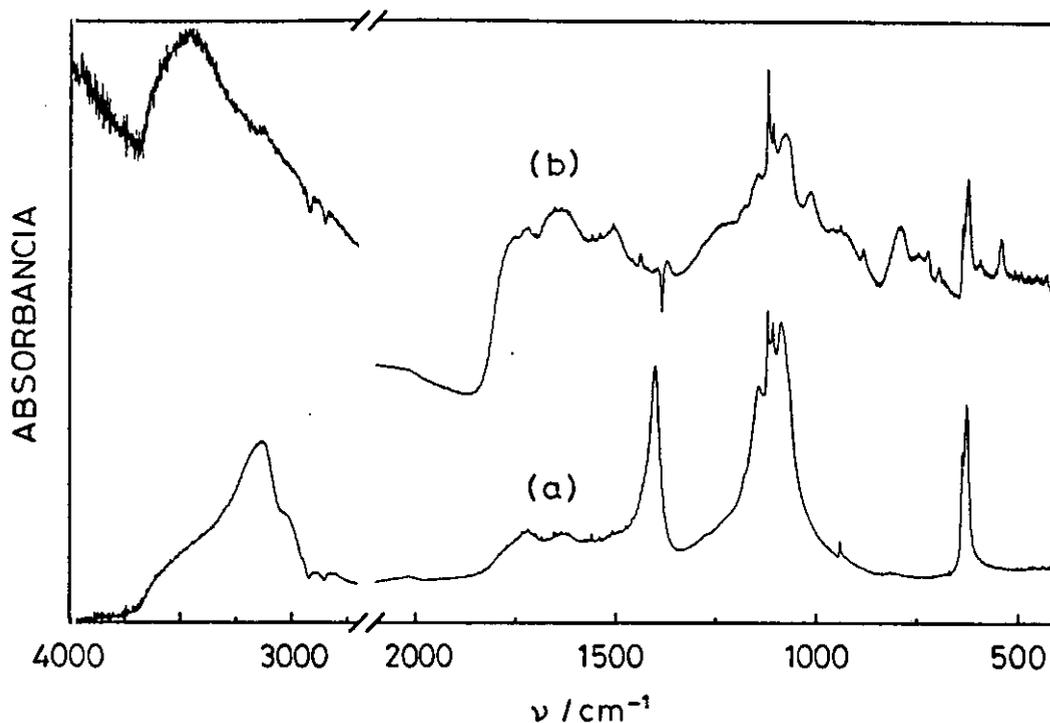


Figura III.15. Espectro FTIR de las películas D_{2,1r} (a) y D_{2,1} (b). Región espectral 4000-400 cm⁻¹.

La menor proporción de ClO₄⁻ en la película D_{2,1r} permite ahora resolver bandas de la cadena de PFu que antes no era posible observar. En la Tabla III.7 se muestran las absorciones de la película D_{2,1} en comparación con las de la D_{2,1r}, así como su posible asignación. En dicha tabla no

Tabla III.7. Comparación de las frecuencias de las vibraciones de infrarrojo de las películas de PFu/ClO₄: D_{2,1} y D_{2,1r}.

$\nu(D_{2,1})$ cm ⁻¹	$\nu(D_{2,1r})$ cm ⁻¹	I(D _{2,1r})	Asignación
3450	3466	mf, a	$\nu(\text{OH})$
3133	3137	h	$\nu(\text{CH})_{\text{anillo}}$
3000-2800	3000-2800	h	$\nu(\text{CH})_{\text{alifático}}$
1723	1726	d	$\nu(\text{C=O})$
1552	1508	md	$\delta(\text{CH}) + \nu_{\text{anillo}}$
1401	-	-	Deformación anillo + $\nu(\text{C=C})_{\text{anillo}}$
-	1373	d	$\nu(\text{C-C})_{\text{anillo}} + \delta(\text{CH})$
-	1220	m	$\nu(\text{C-O})_{\text{anillo}} + \delta(\text{CH})$
-	1146	m	$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C-O})_{\text{anillo}}$
-	1015	m	$\delta_{\text{anillo}} + \delta(\text{CH}) + \nu(\text{C-O})_{\text{anillo}}$
-	941	md	$\delta_{\text{anillo}} + \delta(\text{CH}) + \nu(\text{C-O})_{\text{anillo}} + \gamma(\text{OH})$
-	885,2	d	$\delta_{\text{anillo}} + \nu(\text{C-O})_{\text{anillo}}$
800	794	d-m	$\gamma(\text{CH})$
	593,5	m	γ_{anillo}

se incluyen las absorciones correspondientes al ClO₄⁻.

La presencia de grupos C=O es bastante menor en la película D_{2,1r}, ya que la banda correspondiente a la $\nu(\text{C=O})$ a 1723 cm⁻¹ aparece con una intensidad relativa menor. Esto puede ser debido a que durante el proceso de reducción no sólo han salido aniones dopantes de la película de polifurano, sino que también ha existido un proceso de reducción de los grupos C=O a grupos C-OH, cuyo aumento se ha observado en la zona de altas frecuencias. Así mismo, es importante resaltar la aparente desaparición de la banda a 1400 cm⁻¹ correspondiente a la deformación anillo y a la $\nu(\text{C=C})_{\text{anillo}}$. Esto indica que la insaturación detallada en la zona de altas frecuencias no corresponde a la presencia de anillos aromáticos perdiéndose la conjugación y

apareciendo estructuras tipo di y tetrahidrofurano.

Si comparamos la frecuencias de las bandas de la película D_{2,1r} con las recogidas en la Tabla III.7. para el furano sin dopar, sintetizado por Zotti y col.²⁹, se observa una gran concordancia, si bien en el no dopado no aparecen grupos OH, C=O ó CH alifáticos, provocados en la reducida por los mecanismos descritos con anterioridad.

III.3.4. Estructura del depósito producido sobre el contraelectrodo en la generación de las películas A_{2,8} a t_p grandes

Durante la síntesis de las películas de polifurano a t_p elevados se observó que sobre el contraelectrodo se depositaba una fina película soluble en agua, por lo que se seleccionó el depósito formado durante la síntesis de la película A_{2,8}(6000) para su estudio por FTIR debido a su mayor grosor. En la Figura III.16 se muestra su espectro FTIR.

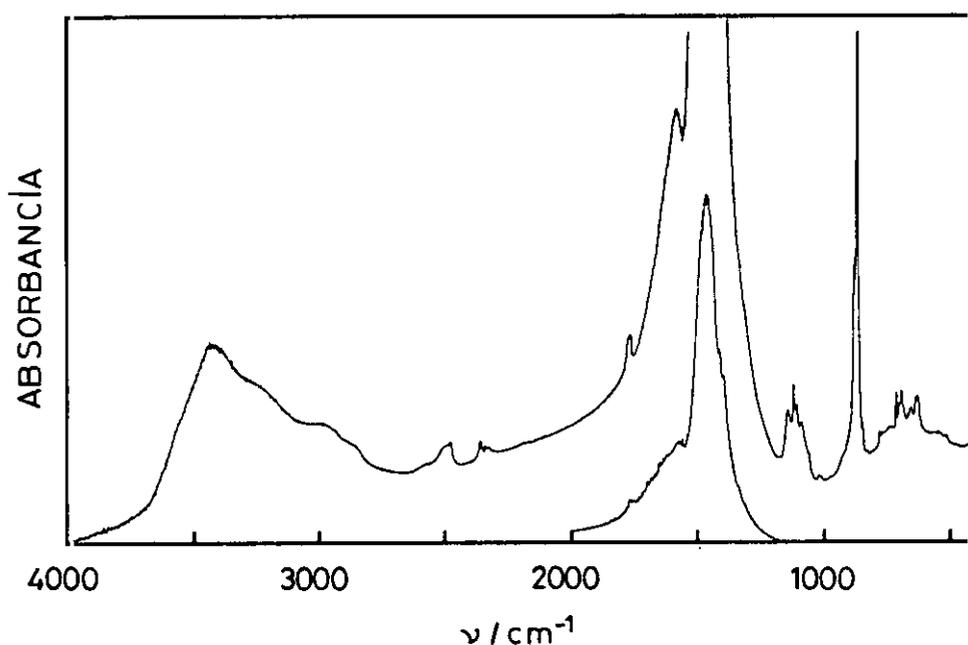


Figura III.16. Espectro FTIR del depósito producido en el contraelectrodo durante la síntesis de la película A_{2,8}(6000) de PFu/CIO₄.

En la zona de altas frecuencias no se observan diferencias significativas entre los espectros del depósito y de la película A_{2,8}(6000). Las mayores diferencias se aprecian en la zona 2000-1000 cm⁻¹. En este caso la absorción asignable al ClO₄⁻ ha disminuido notablemente, indicando una menor proporción del mismo en la muestra. En este caso la absorción total que aparece en la región espectral de 1550-1350 cm⁻¹ se ha podido resolver, correspondiendo a bandas que serían asignables a las vibraciones del anillo a frecuencias ligeramente menores que las del furano puro, debido a la existencia de sustituyentes conjugados. La anchura de esta banda puede ser atribuida a la presencia de oligómeros de distinto tamaño. En la zona de 1000 a 400 cm⁻¹ aparecen las bandas de flexión fuera del plano (868 cm⁻¹) y de esqueleto del anillo (690 cm⁻¹).

III.3.5. Evolución de la estructura de las películas con el transcurso del tiempo

Con el fin de estudiar la estabilidad en el tiempo de las películas de PFu/ClO₄ de las series A, B, C y D obtenidas a $\eta_p = 2,1$ y $2,3$ V (ECS) se mantuvieron durante un año en contacto con aire, registrándose después sus espectros FTIR (Figuras III.17 y II.18, respectivamente).

En todos los casos se detecta una gran pérdida de dopante, ya que la banda debida a la vibración $\nu_a(\text{Cl-O})$ tiene una absorción mucho menor. Así mismo, en la zona de altas frecuencias se observa una disminución notable de grupos OH (Figuras III.17 y II.18), confirmando que parte de los OH existentes en las películas de PFu/ClO₄ son consecuencia de la higroscopicidad del NaClO₄. Por otra parte, no se observa la aparición de nuevas bandas sino más bien una mejor resolución de las primitivas como consecuencia de la menor absorción del ClO₄⁻.

Se siguen observando diferencias en la forma de las bandas dependiendo de que la relación de concentraciones entre Fu y NaClO₄ sea igual a 1 ó 2. Las películas A y B son las que se ven más afectadas por el paso del tiempo, están más deteriorados, y su aromaticidad es mucho menor, como indica la menor intensidad de la banda correspondiente a la vibración $\nu(\text{CH})_{\text{aromáticos}}$ y la banda de combinación que aparece a 1400 cm⁻¹, existiendo un número mayor de anillos con una mayor proporción de grupos OH (3500 cm⁻¹) en comparación con las C y D. Por tanto, debido

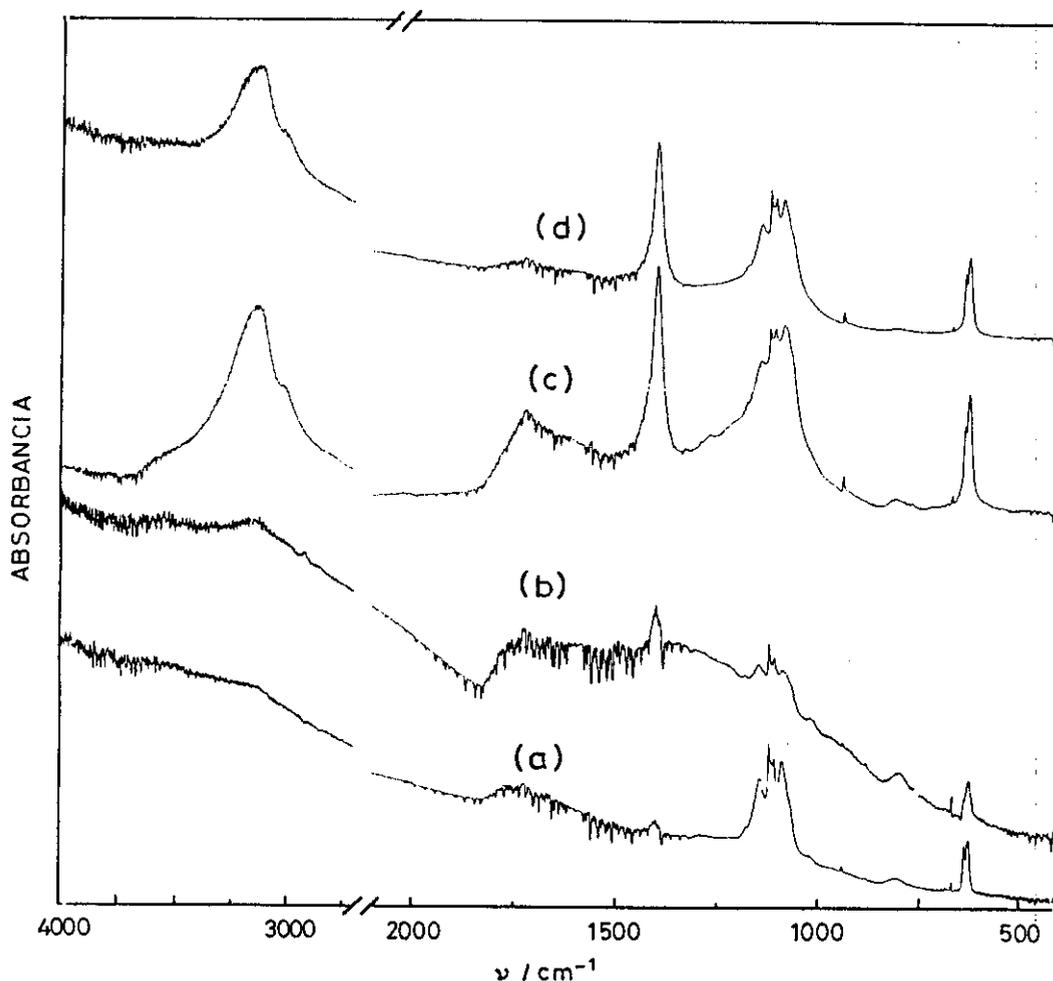


Figura III.17. Espectros FTIR de las películas A_{2,1} (a), B_{2,1} (b), C_{2,1} (c) y D_{2,1} (d) de PFu/ClO₄ un año después de su síntesis.

a que la aromaticidad de las películas A y B es muchísimo menor y su deterioro muy grande, se ha realizado un análisis más profundo (haciendo la sustracción del NaClO₄ de los espectros FTIR, similar al realizado con las películas recién obtenidas) únicamente en las películas de las series C y D sintetizadas a ambos $\eta_p = 2,1$ y $2,3$ V. En las Figuras III.19 - III.22 se muestran los espectros resultantes de la sustracción para las regiones espectrales 4000-2800 cm⁻¹ y 1820-1345 cm⁻¹.

En la zona de altas frecuencias se ha analizado la proporción entre los CH aromáticos y

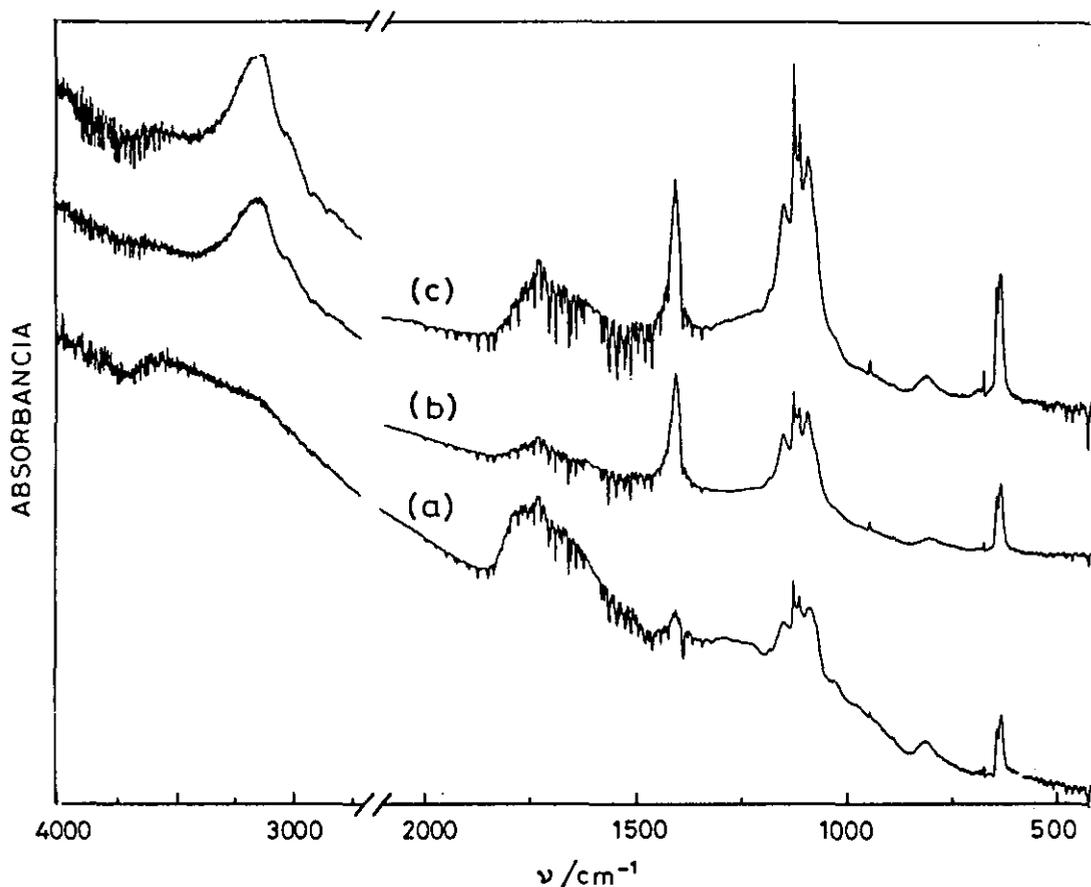


Figura III.18. Espectros FTIR de las películas B_{2,3} (a), C_{2,3} (b) y D_{2,3} (c) de PFu/ClO₄ un año después de su síntesis.

alifáticos encontrándose en todos los espectros estudiados un valor menor que en los recién obtenidos. En la zona de 1820-1345 cm⁻¹ se ha procedido a ajustar las bandas obtenidas a funciones teóricas del tipo Cauchy-Gauss. En la Tabla III.7 se resumen los resultados obtenidos para las películas C_{2,1}, C_{2,3}, D_{2,1} y D_{2,3}.

En estas películas se observa un aumento del área de la banda de 1401 cm⁻¹ causada por la deformación del anillo + ν(C=C)_{anillo}, disminuyendo la banda a 1595 cm⁻¹, δ(CH) + ν(C=C)_{anillo}, mientras que la variación del área de la banda ν(C=O) es pequeña manteniéndose casi constante en todos los casos. Así mismo, se observa un desplazamiento de las banda causadas por la δ(CH)

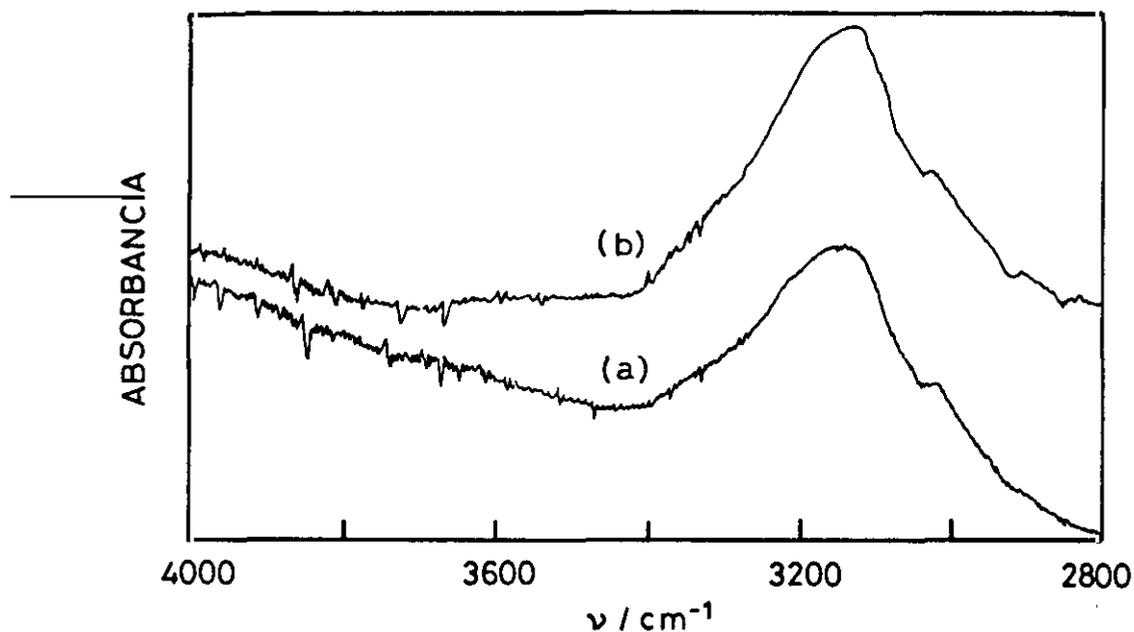


Figura III.19. Espectro FTIR de las películas C_{2,1} (a) y D_{2,1} (b) después de la sustracción del espectro del NaClO₄. Región espectral 4000-2800 cm^{-1} .

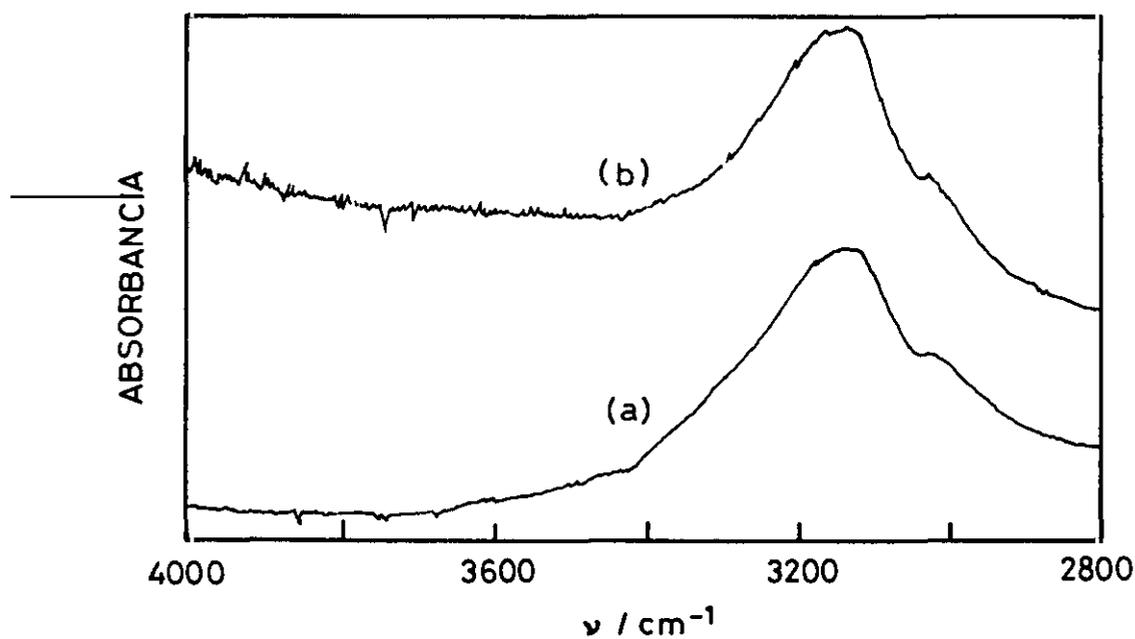


Figura III.20. Espectro FTIR de las películas C_{2,3} (a) y D_{2,3} (b) después de la sustracción del espectro del NaClO₄. Región espectral 4000-2800 cm^{-1} .

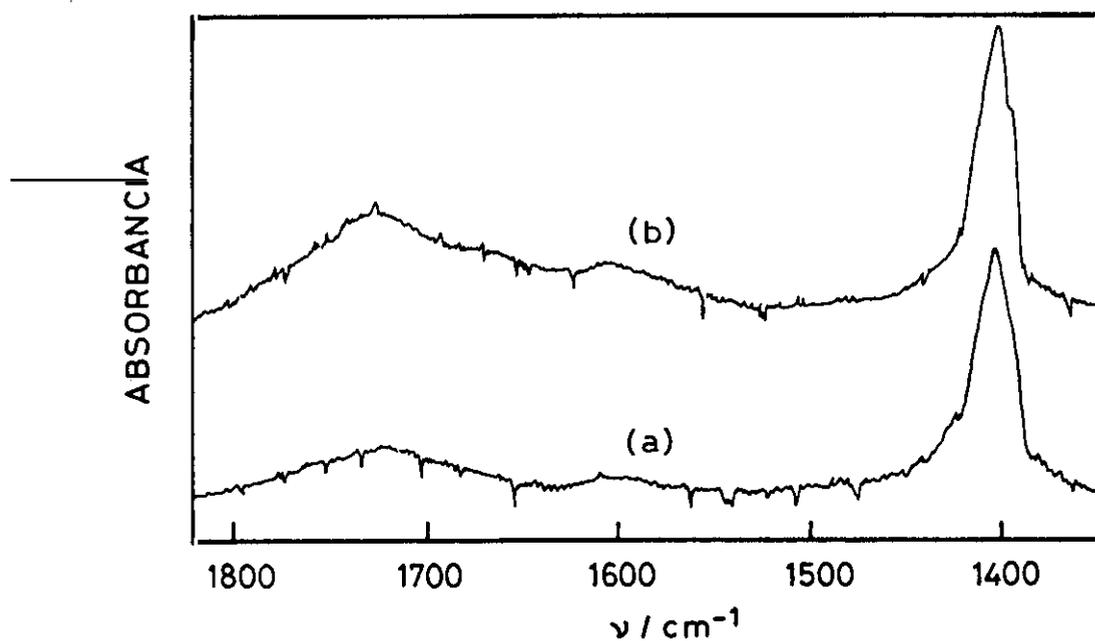


Figura III.21. Espectro FTIR de las películas C_{2,1} (a) y D_{2,1} (b) después de la sustracción del espectro del NaClO₄. Región espectral 1820 - 1345 cm^{-1} .

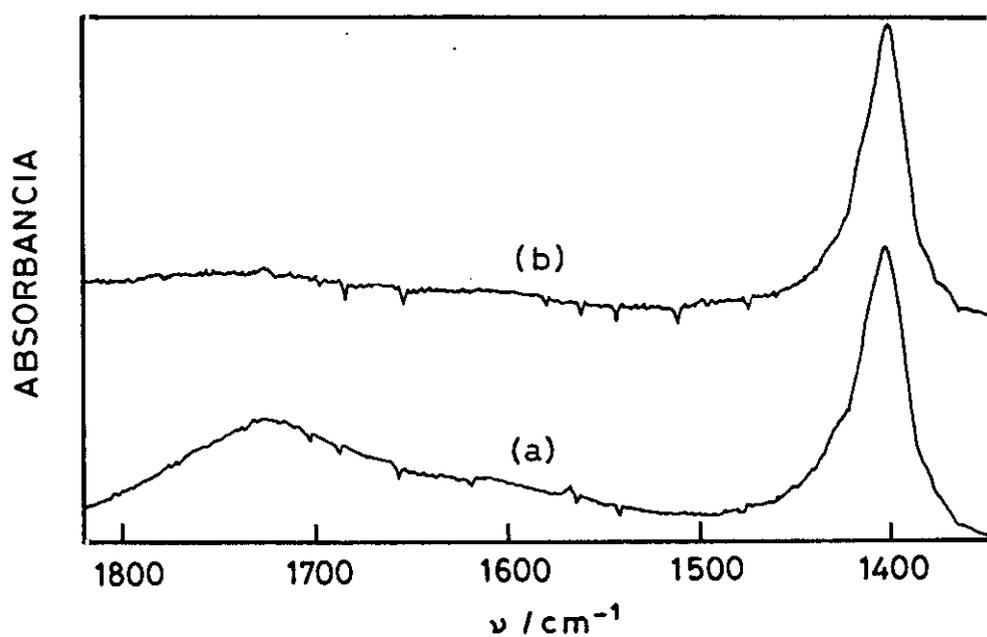


Figura III.22. Espectro FTIR de las películas C_{2,1} (a) y D_{2,1} (b) después de la sustracción del espectro del NaClO₄. Región espectral 1820 - 1345 cm^{-1} .

Tabla III.7. Asignación de las bandas de FTIR y porcentaje de área en la región 1820-1345 cm⁻¹ de las películas C_{2,1}, C_{2,3}, D_{2,1} y D_{2,3} de PFu/ClO₄ un año después de su síntesis.

Serie PFu/ClO ₄	ν / cm ⁻¹		Area		Asignación
	η _p = 2,1 V	η _p = 2,3 V	η _p = 2,1 V	η _p = 2,3 V	
C	1401	1401	44,52	54,18	Deformación anillo + ν(C=C) _{anillo}
	1598	1599	19,07	14,40	δ(CH) + ν(C=C) _{anillo}
	1721	1723	36,72	31,42	ν(C=O)
D	1401	1401	68,63	44,83	Deformación anillo + ν(C=C) _{anillo}
	1596	1593	13,73	19,20	δ(CH) + ν(C=C) _{anillo}
	1728	1724	17,80	35,97	ν(C=O)

+ ν(C=C)_{anillo}, hacia mayores frecuencias mientras que las bandas debidas a la deformación + ν(C=C)_{anillo} y ν(C=O) se mantiene aproximadamente constante.

Por tanto, cabe destacar que una vez substraído el NaClO₄ de los espectros se detecta una mayor aromaticidad y una presencia ligeramente mayor de grupos C=O. Esto parece indicar que al disminuir el perclorato existe una reorganización de las cadenas poliméricas. El dopante produce una cierta inestabilidad en las cadenas macromoleculares debido a la creación de defectos electrónicos en las mismas que llevan a veces consigo la ruptura de anillos por los procesos anteriormente comentados. Al disminuir la proporción de agente dopante con el tiempo existe un menor número de defectos a lo largo de la cadena polimérica, lo que podría justificar la mayor aromaticidad encontrada. Por otro lado, existe un porcentaje ligeramente mayor de grupos C=O, esto podría ser debido a que parte de los grupos OH detectados en las películas recién sintetizadas pasan a grupos C=O por medio de oxidación atmosférica.

Análogamente, a lo ocurrido en el caso de las películas de PFu/ClO₄ recién obtenidas, al cabo de un año la mayor aromaticidad y la menor proporción de ruptura de anillos la presenta la D_{2,1}.

III.3.6. Análisis termogravimétrico

En la Figura III.23 se presenta el termograma de las películas A_{2,8}(1800) de PFu/ClO₄ obtenido por Tg y correspondiente al tratamiento térmico 30-500°C. No se aprecia ninguna pérdida de peso en el material hasta alcanzar la temperatura de 95°C, aunque la descomposición es casi total a 500°C, siendo la pérdida de peso entonces de aproximadamente el 75%. La degradación térmica en estas películas muestra tres etapas. La primera, con una pérdida de peso del 28%, va desde 95 a 210°C y se puede atribuir principalmente a la descomposición térmica del perclorato sódico que comienza a 130°C en su estado químico libre, y que se puede observar en el termograma a la temperatura "onset" de aproximadamente 164°C. La eliminación de agua y acetonitrilo residuales, fuertemente absorbidos por la matriz polimérica y detectados por DSC. Contribuye también, aunque en muy poca proporción, dado su contenido residual en las películas, secadas a vacío. La presencia de estas sustancias en las películas secas de PFu/ClO₄ está favorecida por la estructura porosa de las mismas (ver Capítulo IV).

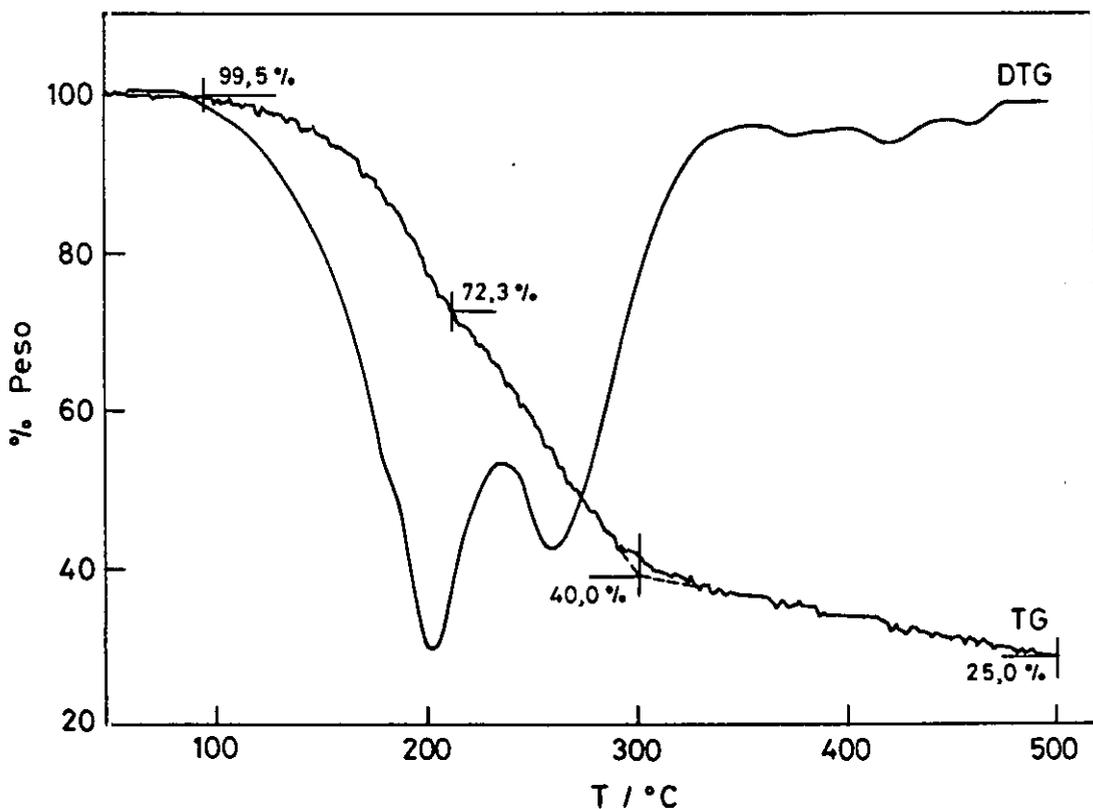


Figura II.23. Termograma de las películas A_{2,8}(1800) de PFu/ClO₄.

La siguiente pérdida de peso tiene lugar entre 210-300°C, ésta puede atribuirse a la descomposición térmica del esqueleto de la cadena polimérica como ocurre en otros polímeros conductores^{169,170}. A partir de 300°C se detecta una tendencia asintótica en la pérdida de peso. El mismo comportamiento se ha observado en películas de PFu/CIO₄ sintetizadas en otras condiciones como se muestra para la D_{2,8}(1800).

III.3.7. Análisis por calorimetría diferencial de barrido

En la Figura III.24 se muestra el termograma obtenido por DSC para la película A_{2,8}(1800) en el intervalo 0 - 120°C. En él puede apreciarse la aparición de una reacción endotérmica a partir de 86°C, sin embargo, no se observa la existencia de transición vítrea en el intervalo estudiado, aunque ésta podría quedar solapada por la reacción endotérmica. Con el fin de comprobar esto, se realizaron sucesivos barridos en el mismo intervalo de temperaturas (ver Figura III.24). Se comprueba que la reacción va transcurriendo, pero sigue sin aparecer ninguna T_g en esta región.

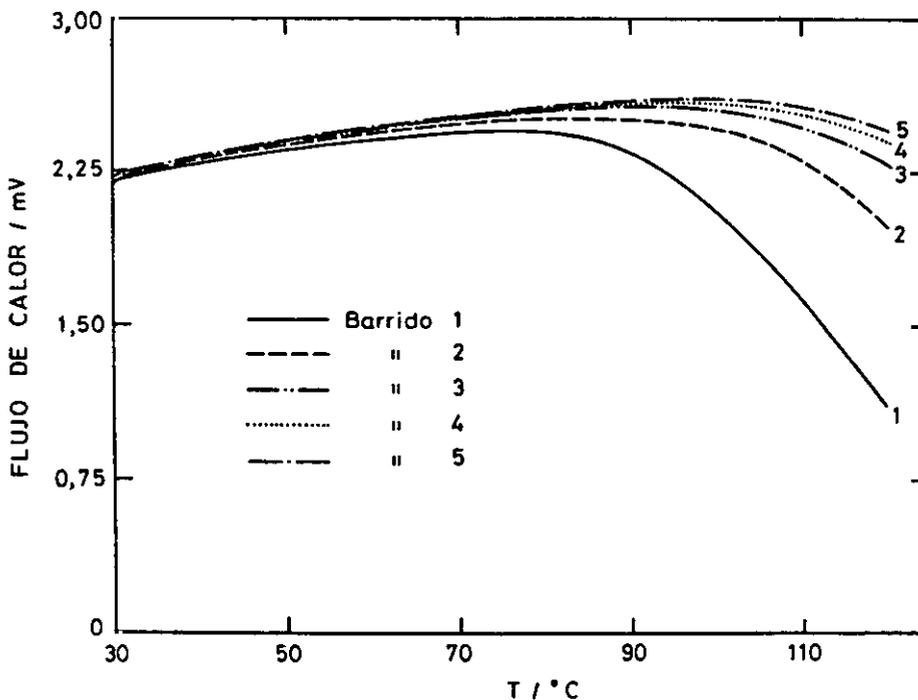


Figura III.24. Termograma obtenido por DSC para la película A_{2,8}(1800). Intervalo: 0 - 120°C

Posteriormente, se barrió otro termograma en el intervalo 40 - 400°C con otra muestra de la misma película de PFu/ClO₄ A_{2,8}(1800) (ver Figura III.25). En el se confirma que la reacción endotérmica comienza a 86°C y llega hasta aproximadamente 190°C, pudiendo ser debida a la descomposición del NaClO₄. A partir de esta temperatura se observa un descenso más fuerte que alcanza un mínimo a unos 250°C que puede ser debido a una reacción endotérmica en la que tiene lugar un cambio morfológico en el polímero¹⁶⁹.

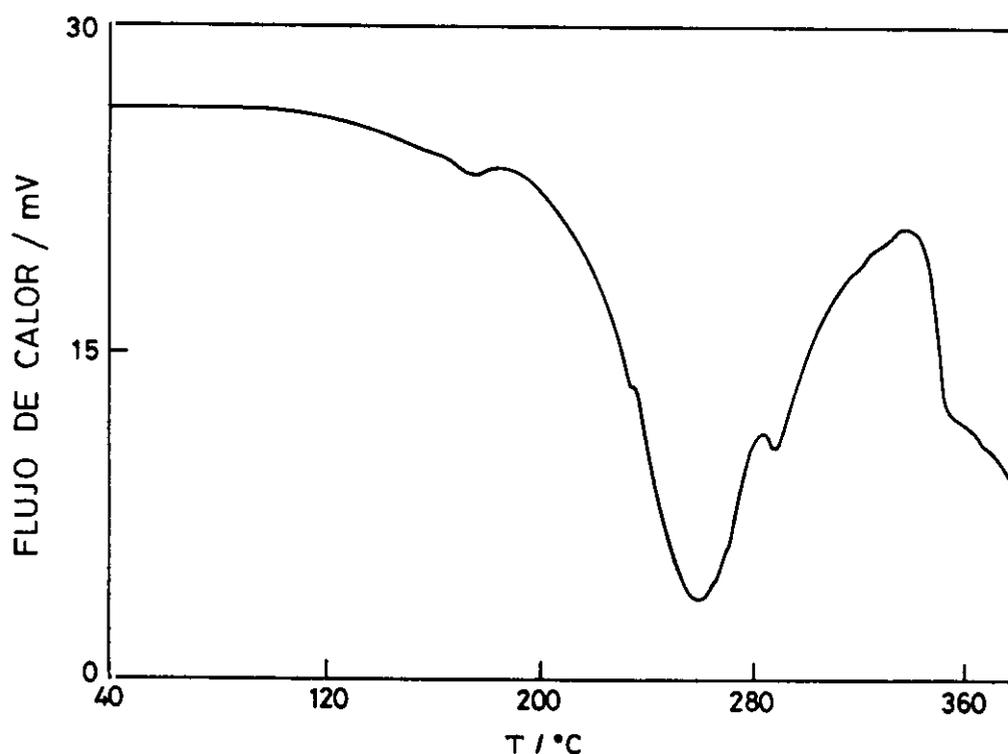


Figura III.24. Termograma obtenido por DSC para la película A_{2,8}(1800). Intervalo: 40 - 400°C

Se han realizado también termogramas por DSC de las películas A_{2,8}(6000) y D_{2,8}(1800) desde -73°C hasta temperatura ambiente. En ambos casos no se observa la transición vítrea, tan sólo se detectan dos pequeños procesos exotérmicos causado por la fusión del MeCN, cuyo punto de fusión es -46°C, y del agua. La existencia de restos de acetonitrilo y de agua en las películas de PFu/ClO₄ es debido a la estructura porosa de las mismas (ver Capítulo IV). Es necesario destacar que estas películas de PFu/ClO₄ estuvieron sometidas a un vacío de 10⁻⁴ mmHg durante

varios días, pero a pesar de ello, restos muy ocluidos de estas dos sustancias permanecían en las películas.

La película A_{2,8}(6000) fue sometida a sucesivos barridos, obteniendo en todos ellos la producción del primero. Es necesario comentar que solo se estudiaron estas películas y no más porque el comportamiento térmico de las demás será similar ya que las estudiadas suponen los casos extremos.

III.3.8. Influencia del tratamiento térmico en la estabilidad de las películas de PFu/ClO₄

III.3.8.1. Tratamiento térmico por termogravimetría

En la Figura III.25 se observan los espectros FTIR de la película A_{2,8}(1800) de PFu/ClO₄ antes y después de someterla a un tratamiento térmico por termogravimetría. La temperatura final de calentamiento se ha variado siendo T_f = 210, 300 y 500°C con el fin de obtener información sobre los cambios estructurales de las películas después de las tres pérdidas de peso más destacadas.

Al aumentar la temperatura hasta 210°C la estructura de la película A_{2,8}(1800) cambia como se puede observar en la Figura III.25.b. La aparición más definida de las bandas asignadas a las vibraciones de tensión de los CH alifáticos, $\nu(\text{CH})$, (2824 y 2858 cm⁻¹) junto con la que aparece a 1398 cm⁻¹ parece indicar la existencia de grupos CH₃. Esto puede ser debido a la apertura de anillos confirmada por la disminución de las bandas asignadas a las vibraciones de tensión de los grupos OH y CO, y por una menor presencia de anión dopante como se observa en la disminución de la absorción de las bandas alrededor de 1200 y 600 cm⁻¹. Esta menor presencia de ClO₄⁻ se ha confirmado también por medio de los microanálisis realizados a estas películas. Cabe destacar, que a pesar de todo lo anterior el carácter aromático permanece en las mismas como indica la existencia de las bandas alrededor de 3145 y 1400 cm⁻¹.

La forma del espectro realizado a la película A_{2,8}(1800) sometida a un calentamiento hasta 300°C, temperatura a partir de la cual se observa una tendencia asintótica en la pérdida de peso, cambia ligeramente con respecto al obtenido a 210°C, adquiriendo un estado intermedio entre el

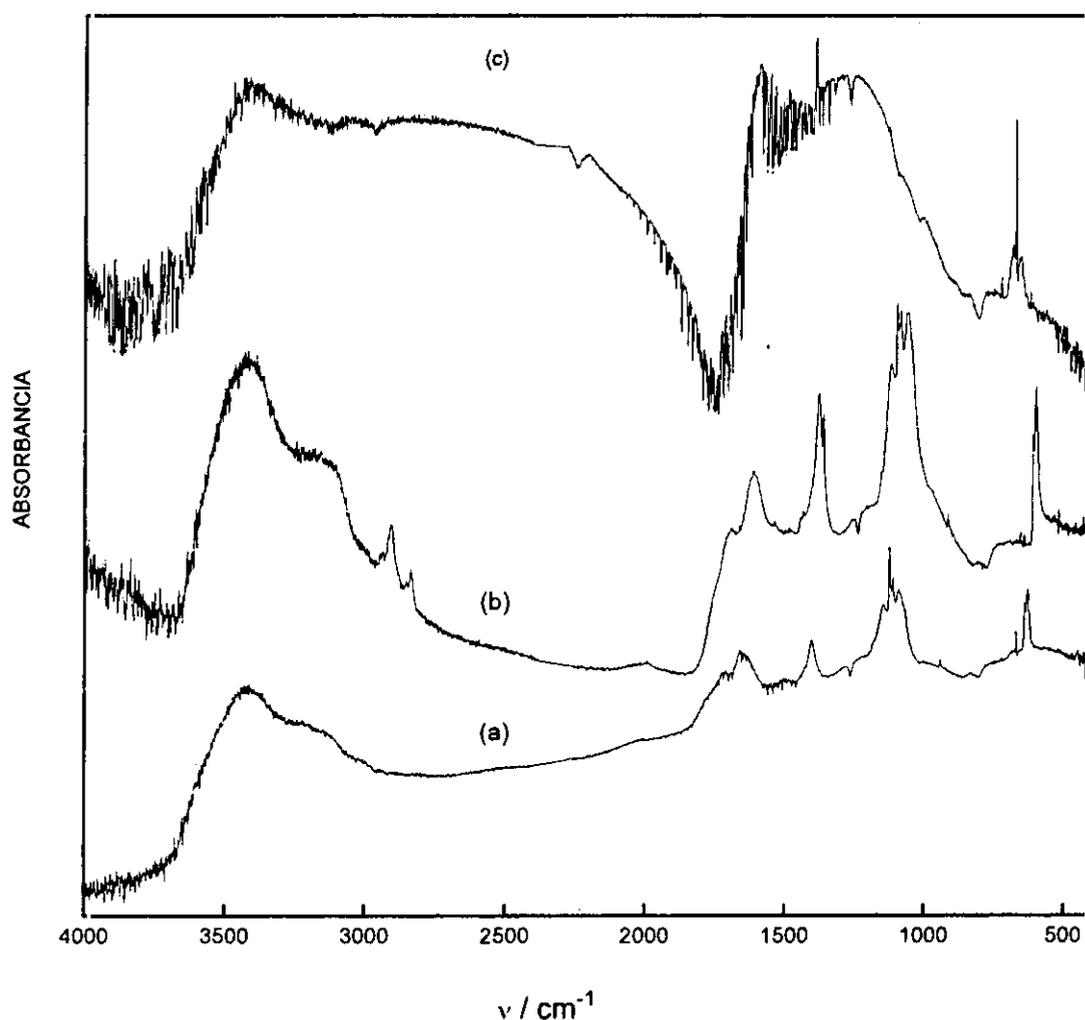


Figura II.25. Espectros FTIR de las películas A_{2,8}(1800) antes (a) y después del tratamiento térmico por TG, (b)T_f = 210 °C, (c)T_f = 500 °C.

registrado para la película a 210 y 500°C. Si bien, sigue existiendo una progresiva pérdida de ClO₄ al aumentar la temperatura. La película se ha ido deteriorando más. Se aprecia una fuerte disminución de la intensidad de la banda a 1400 cm⁻¹ así como la de 3133 cm⁻¹, lo que indica una pérdida de aromaticidad; llegando incluso a desaparecer las bandas asignadas a la vibración de tensión de los CH de los grupos CH₃ (1398 cm⁻¹) en el espectro FTIR de las películas tratadas hasta 210°C.

Tanto en la película tratada hasta 210°C como en la tratada hasta 300°C, se observa que siguen existiendo vibraciones que indican la posible existencia de grupos OH y C=O lo que sugiere la existencia de estructuras abiertas en ambos casos. A 500°C la descomposición de las películas de PFu/CIO₄ es casi completa, su espectro es diferente a los anteriores, destacando la ausencia de grupos CIO₄ y la fuerte absorción atribuida al carbón formado al calentar hasta esa temperatura y que podría ocultar otras bandas (ver Figura III.25.c).

III.3.8.2. Tratamiento térmico por DSC

En la Figura III.26 se muestran los espectros FTIR de las películas de PFu/CIO₄ tratadas por DSC hasta $T_f = 120^\circ\text{C}$ y a 400°C .

Como se ha indicado antes al llegar a 120°C se realizaron varios barridos sucesivos con el fin de completar la primera reacción exotérmica. La forma del espectro FTIR obtenido es similar al de la película A_{2.8}(1800) sin tratar. No se observa la aparición de ninguna nueva banda, tan sólo se aprecia un aumento notable de la intensidad de las bandas de vibración que aparecen a 3133 cm^{-1} ($\nu(\text{CH})_{\text{aromático}}$) y 1402 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aromático}}$). Esto nos indica que la reacción exotérmica que tiene lugar a partir de estas temperaturas lleva consigo un fuerte incremento de la aromaticidad en términos relativos.

Al aumentar la temperatura hasta 400°C (Figura II.26.b) la forma del espectro cambia, la película se ha degradado, en cierta manera el espectro recuerda al de la Figura III.25.d. Se aprecia una pendiente mayor del fondo en la zona de altas frecuencias, a partir de 1750 cm^{-1} , aproximadamente, esta pendiente disminuye. Esta disminución va acompañada de una banda de absorción ancha hasta 850 cm^{-1} similar a la que aparecía en el espectro de la película tratada hasta 500°C por TG. Esto nos indica que al someter la película a un tratamiento degenerativo por calentamiento se está convirtiendo en carbón, así mismo el cambio de pendiente observado en el fondo puede ser atribuido al efecto de la dispersión de la radiación por medio de las partículas de carbón. Sin embargo, en esta película (Figura II.26.b) sigue existiendo una cierta aromaticidad como indican las absorciones a 3142 cm^{-1} y 1398 cm^{-1} . Por tanto, la degradación sufrida por las películas tras el tratamiento de DSC es menos degenerativa, menos drástica.

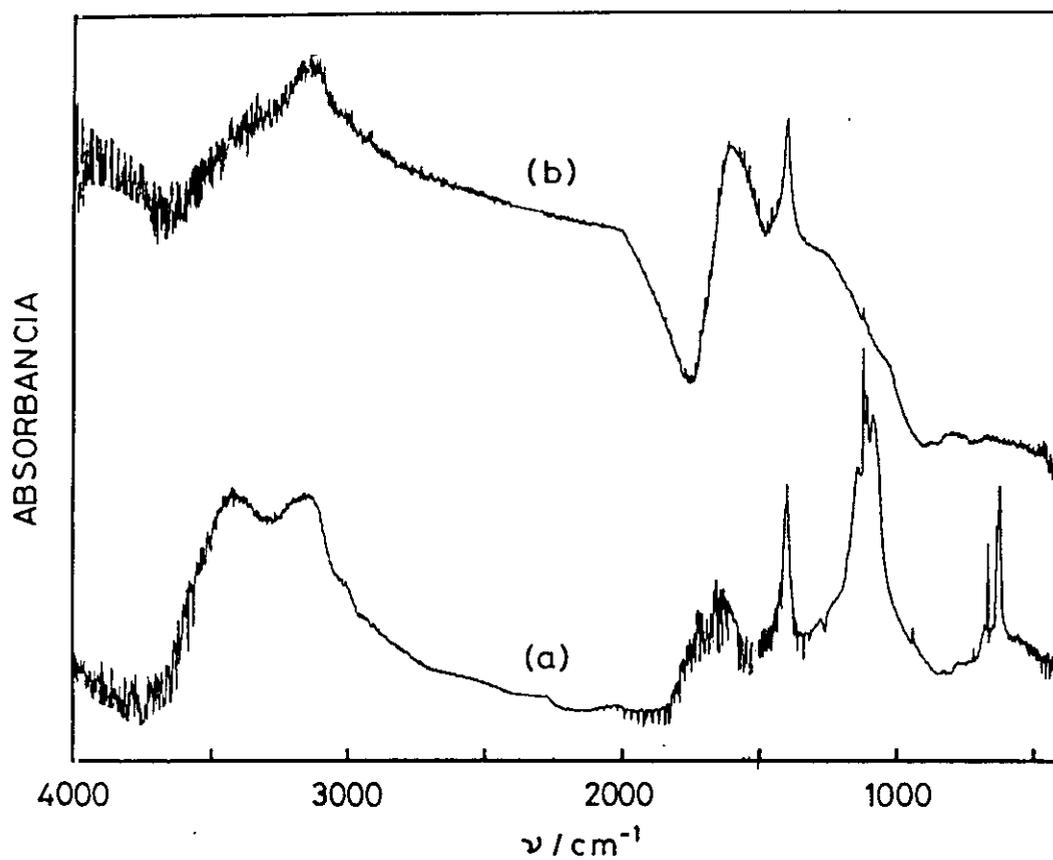


Figura II.26. Espectros FTIR de las películas A_{2.8}(1800) después del tratamiento térmico por DSC, (a) $T_f = 120^\circ\text{C}$, (b) $T_f = 400^\circ\text{C}$.

IV. MORFOLOGIA DE LAS PELICULAS DE PFu/CIO₄

IV. MORFOLOGIA DE LAS PELICULAS DE PFu/CIO₄

IV.1. FUNDAMENTO TEORICO

IV.1.1. Morfología de polímeros

Los polímeros en estado sólido pueden presentar una disposición espacial ordenada y regular de las cadenas, polímeros cristalinos, o una disposición desordenada, polímeros amorfos. Sin embargo, la mayoría de los polímeros cristalinos son semicristalinos, es decir, están constituidos por dominios cristalinos embebidos en la fase amorfa. Su grado de cristalinidad es más o menos elevado, dependiendo de la estructura química, condiciones de solidificación, tratamiento térmico, etc.^{157, 158, 172}

Los dominios cristalinos surgen cuando se establece un orden tanto a nivel molecular como supramolecular. El orden molecular se debe a que las cadenas del polímero adoptan, en el estado cristalino, una conformación fija, generalmente la de mínima energía conformacional. El nivel supramolecular se refiere a las estructuras cristalinas que se forman por agrupamiento o empaquetamiento de muchas cadenas macromoleculares. Este orden supramolecular es lo que se conoce como morfología cristalina del polímero. Esta se refiere al tamaño y forma de los dominios cristalinos, estructura de los mismos e interconexión con la parte amorfa.

Es necesario destacar que el término morfología se asocia generalmente a la forma y organización considerando una escala de tamaño superior al nivel atómico, pero inferior al de la muestra. El término estructura se refiere a detalles locales moleculares y atómicos. Sin embargo, ambos conceptos se solapan usándose indistintamente ya que las técnicas de caracterización de uno u otro tipo son complementarias, siendo necesarias ambas para determinar totalmente la morfología y microestructura, así como desarrollar las relaciones entre propiedades y estructura¹⁷³.

Existen diversas técnicas de caracterización para el estudio de la morfología y estructura de los materiales poliméricos en estado sólido tales como: microscopía óptica o electrónica, difracción de rayos X o de electrones, dispersión de neutrones. En esta memoria sólo trataremos la microscopía óptica y la electrónica y la difracción de electrones, por ser las que hemos utilizado

en el estudio de las películas de PFu/CIO₄.

IV.1.2. Microscopía óptica

Un microscopio óptico proporciona la imagen ampliada de un objeto por interacción del haz luminoso con el mismo, permitiendo observar las características estructurales a las que no se puede acceder a simple vista. Existen dos técnicas principales de estudio, la basada en la transmisión de la luz a través de la muestra y la que utiliza su reflexión, que se emplean para el estudio de la superficie¹⁷³. Al incidir un haz de luz sobre la muestra, éste se modifica debido a las propiedades ópticas del material y a su variación espacial dentro de la especie estudiada. La resolución puede llegar a ser de 0,5 μm dependiendo de la naturaleza de la muestra, características de la lente objetivo y longitud de onda de la luz utilizada. La microscopía óptica es una técnica útil en el estudio de polímeros ya que permite obtener imágenes estableciendo una interacción muy débil con la muestra.

El modo de imagen más directo en un microscopio óptico es la iluminación por campo claro, en el que el haz luminoso incide normalmente sobre la muestra apareciendo la imagen sobre un fondo brillante¹⁷⁴. El contraste en la imagen¹⁷⁴ depende de las variaciones de la densidad óptica y del color dentro de la muestra. Esto hace que muchos polímeros que son "cuasi" transparentes den imágenes con contrastes muy débiles. Sin embargo, si se gira la luz incidente con respecto al eje óptico del microscopio, dando lugar a iluminación oblicua, se puede mejorar el contraste y observar más fácilmente la discontinuidad y fronteras de las especies observadas. Otro modo consiste en utilizar las condiciones de iluminación en campo oscuro, los rayos que entran en la lente objetivo son los difractados o difundidos según las características de la muestra, la imagen aparece brillante sobre un fondo oscuro^{174,175}. De esta forma aumenta el contraste de la imagen siendo aplicable a polímeros "cuasi" transparentes, permitiendo así definir más directamente las fronteras definidas.

IV.1.2.1. Microscopía de luz polarizada

La microscopía de luz polarizada es de gran interés en el estudio de materiales que presentan cierta anisotropía. La naturaleza lineal de las cadenas de polímero le confiere anisotropía óptica anisotrópicas a nivel molecular: siendo los dominios amorfos isotrópicos mientras que los ordenados o cristalinos son anisotrópicos. Si el tamaño de las zonas ordenadas está dentro del rango de resolución del microscopio aparecen como birrefringentes o refractadas doblemente. Estas zonas cristalinas son brillantes, coloreadas en contraste con el fondo oscuro.^{176.177}. Este tipo de microscopía se utiliza en el estudio de cristales líquidos, mezclas de polímeros en disolución, cristales deformados, etc.

IV.1.3. Microscopía electrónica

El límite de resolución de un microscopio óptico viene determinado por la longitud de onda con la que se ilumina el objeto. Por tanto, si se dispone de una radiación con una longitud de onda mucho menor y de lentes que la focalicen, se conseguirán límites de resolución mayores. Esto es lo que se consigue con un haz de electrones.

IV.1.3.1. Interacción de los electrones con la muestra

Al incidir un haz de electrones sobre una muestra se producen, por una parte, interacciones que son responsables del contraste de las imágenes observadas, y por otro se originan radiaciones secundarias. En la Figura IV.1 se indican las emisiones procedentes de una muestra delgada al incidir sobre ella un haz de electrones¹⁷⁸. Si la muestra es suficientemente delgada, una gran parte de los electrones incidentes conseguirán atravesarla, sin apenas cambios en su trayectoria y energía, dando lugar al haz de electrones transmitidos. Otra parte de los electrones incidentes pueden ser dispersados hacia delante o hacia atrás, originando, respectivamente, el haz dispersado y el haz retrodispersado, con distintas energías. Como resultado del impacto de los electrones del haz incidente o del haz retrodispersado, algunos electrones de la superficie de la muestra pueden escapar produciéndose un haz de electrones secundarios. Los electrones Auger se producen por

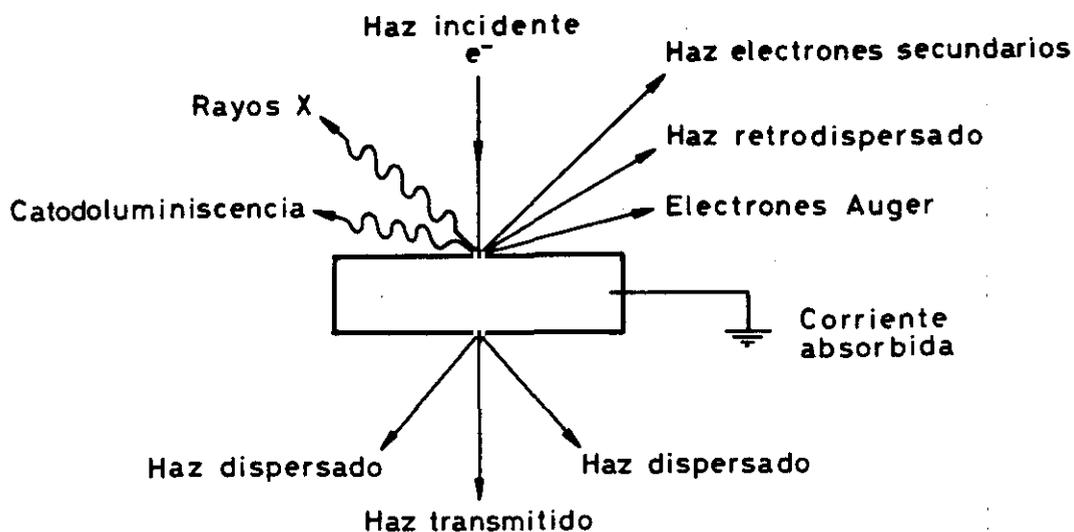


Figura IV.1. Interacción de un haz de electrones con la muestra¹⁷⁸.

la interacción de un electrón incidente con un electrón de las capas internas del átomo. El haz incidente, así mismo, da lugar a rayos X, con energías características de los elementos que forman la muestra, y en muchos materiales a la emisión de luz: catodoluminiscencia. Finalmente, la corriente absorbida por la muestra permite el estudio de su estructura interna. Es interesante resaltar que las trayectorias seguidas por los electrones no deben ser alteradas por interacciones con átomos o moléculas distintas de las de la muestra objeto de observación, por ello, se debe trabajar en alto vacío para que el microscopio electrónico opere correctamente.

Según el tipo de haz detectado se pueden dar distintos tipos de microscopía electrónica como: barrido (SEM), transmisión (TEM), emisión de iones (FIM), efecto túnel (STM), etc. En esta memoria sólo se tratarán las dos primeras por ser las que hemos utilizado para el estudio de las películas de PFu/CIO₄.

IV.1.3.2. *Microscopía electrónica de barrido*

En un microscopio de barrido el haz de electrones barre la superficie de la muestra recogiendo en un detector apropiado los electrones emitidos por cada punto. Este haz electrónico se focaliza sobre la superficie de la muestra, describiendo un conjunto de líneas paralelas. Entre los fenómenos de interacción de los electrones incidentes con la muestra vistos anteriormente, cabe destacar la emisión de electrones secundarios, responsables de la topografía, y la reflexión de los electrones primarios que dan lugar a un haz de electrones retrodispersados, responsables del contraste de composición por ser su intensidad función del número atómico de la fase sobre lo que incide el haz¹⁷⁹. La resolución de este tipo de microscopios depende de una serie de factores: diámetro del haz de electrones incidentes, tamaño del área efectiva en la que se genera la emisión utilizada para formar la imagen y relación señal-ruido del sistema detector-amplificador.

La microscopía electrónica de barrido ha sido una de las técnicas más utilizadas en el estudio de materiales poliméricos tanto dieléctricos como conductores. Sin embargo, la observación directa de materiales poliméricos en el microscopio es muy difícil, ya que debido a su baja o inexistente conductividad la película se carga, disminuyendo la calidad y la resolución de la imagen. La acumulación de carga en la película provoca su movimiento o la aparición de zonas más brillantes. Para evitar esto se utilizan distintas técnicas de preparación de muestras tales como el recubrimiento de la muestra con una película conductora metálica o de carbono, que facilita la descarga de la muestra a través del soporte metálico. No obstante, a veces el recubrimiento de las muestras con películas conductoras no es suficiente para proteger a la especie del daño provocado por el haz, produciéndose roturas, burbujas, etc., por lo que es necesario utilizar otras técnicas. Entre éstas están la realización de replicas¹⁷³, eliminación de un elemento o más de la superficie de la muestra para que se resalte el relieve relacionado con la microestructura¹⁸⁰, métodos de congelación y secado¹⁷⁵.

IV.1.3.3. *Microanálisis*

Esta técnica de análisis no destructivo da información sobre la composición de una muestra

utilizando las líneas de rayos X características de cada elemento. El detector puede ser de energías dispersivas (EDS) (Si(Li) o Ge(Li)), o dispersivo de longitudes ondas (WDS), siendo el más utilizado en microscopía electrónica de barrido el de energías dispersivas. Estos detectores permiten la detección de elementos en 0,1% en peso, siendo la resolución espacial del orden de $1\ \mu\text{m}$ ¹⁷⁹. El microanálisis permite un análisis cualitativo y cuantitativo. La precisión es de 1 - 2 % de la cantidad presente (5 - 10 % en muestras biológicas).

Esta técnica presenta algunos problemas a tener en cuenta en el estudio de polímeros tales como la pérdida de masa en sustancias orgánicas y biológicas durante la realización del análisis, y de elementos ligeros en matrices orgánicas, si bien manteniendo la muestra a baja temperatura se reducen las pérdidas. Otro problema es la catodoluminiscencia (emisión de luz visible por interacción con el haz electrónico) debido a transiciones de electrones dentro de los átomos que implican menor energía.

El acoplamiento del microanálisis a los microscopios electrónicos de barrido ha mejorado notablemente esta técnica, pues permite detectar y obtener imágenes de barrido de rayos X de cualquier elemento en la misma. Otra ventaja es la comparación de las composiciones relativas de diferentes áreas en la muestra.

IV.1.3.4. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión se basa en el principio de dualidad onda corpúsculo de los electrones y en la refracción de los electrones por medio del uso de lentes electromagnéticas¹⁸¹. Los electrones pasan a través de una muestra delgada (espesor = 1 - 500 nm) formando la imagen de la sección atravesada. Las técnicas de formación de imagen en función de la dispersión que sufre el haz de electrones son: campo claro, campo oscuro y diagrama de difracción de electrones que permite el estudio cristalográfico¹⁸²⁻¹⁸⁴.

Desde 1931 en que se construyó el primer microscopio, los equipos han ido evolucionando hasta los actuales que son muy versátiles variando su energía electrónica entre 40 y 400 keV, o entre 500 keV y 3 MeV en los de alto voltaje. La resolución suele ser de 15 Å en muestras orgánicas para un potencial de 100 keV.

Para la observación de una muestra, polimérica o no, por TEM es necesario que tenga un tamaño adecuado para su inserción en el portamuestras, así mismo debe ser transparente a los electrones y estable durante la preparación de la misma y bajo la irradiación con electrones en alto vacío. Para la preparación de la muestra existen diversos métodos: formación de dispersiones, evaporación del disolvente en polímeros solubles, aplicación de técnicas de adelgazamiento para disminuir el grosor de la muestra como, por ejemplo, la ultramicrotomía o criomicrotomía, inclusión en resinas plásticas¹⁷⁵ y posterior adelgazamiento o corte, evaporación a vacío de películas conductoras sobre la muestras para aumentar su conductividad, (en el caso de polímeros se suele evaporar C (grafito (amorfo)), realización de réplicas, etc. Para dar una mayor estabilidad a las muestras, se suelen colocar sobre películas soporte. Todas estas técnicas junto con las indicadas anteriormente en la preparación de muestras para SEM se utilizan indistintamente en un caso u otro, realizando en muchos una mezcla de ellas. Es importante resaltar que uno de los aspectos más determinantes para la buena observación de una muestra en el microscopio es la preparación de la misma, ya que una inadecuada preparación, puede provocar la existencia de artefactos o imágenes distorsionadas de la muestra sea ésta del tipo que sea.

La estructura de las zonas cristalinas de muchos polímeros se ha estudiado por TEM. Sin embargo, la aplicación de TEM está limitada en las investigaciones morfológicas de polímeros porque sus moléculas son fácilmente destruidas por efecto de la radiación (movimiento de la muestra, rotura de enlaces y formación de otros nuevos con la creación de nuevas estructuras, pérdida de la cristalinidad, etc)^{173,175,185}. El haz de electrones al incidir en la superficie de una muestra, si ésta no es muy estable, puede ocasionar pérdidas de masa; en muestras finas pequeños fragmentos moleculares se difunden hacia a la superficie evaporándose, así mismo, se producen pequeñas depresiones uniformes, agujeros o roturas en la superficie, etc. Los cambios en la estructura química y pérdida de elementos ligeros durante la radiación se puede detectar por espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS). Como consecuencia del daño de la radiación en algunas muestras poliméricas tiene lugar una pérdida de cristalinidad, es decir, los cambios químicos y entrecruzamientos alteran el espaciado de las moléculas de polímero, pasando el diagrama de difracción de cristalino a amorfo. En general, los compuestos aromáticos son menos sensibles a la radiación que los alifáticos. A pesar de las dificultades indicadas, esta técnica se utiliza para estudiar crecimiento en disolución de cristales de polímeros, películas finas de polímeros, fibras, polímeros conductores, etc.¹⁸⁵⁻¹⁸⁸

IV.2. EXPERIMENTAL

En este Capítulo se ha abordado el estudio por distintas técnicas de microscopía óptica y electrónica de las películas de polifurano. Las técnicas de microscopía óptica en campo claro y luz polarizada se han utilizado para obtener información de la morfología y poner de manifiesto la cristalinidad de algunas zonas de las películas de PFu/ClO₄, respectivamente. Por microscopía electrónica de barrido, se ha analizado la influencia que determinados parámetros del proceso de electrogeneración (concentraciones tanto de monómero como electrolito, sobrepotencial de electropolimerización y tiempo de electropolimerización) en la morfología superficial e interna de las mismas. Análogamente se ha examinado la influencia que tiene sobre la morfología el someter a las películas de PFu/ClO₄ a un proceso prologando de reducción o a distintos tratamientos térmicos por las técnicas de termogravimetría, y calorimetría diferencial de barrido. Las técnicas de microscopía electrónica de transmisión y difracción de electrones se han utilizado para aclarar no sólo la morfología de las mismas, sino también la estructura interna de estos polímeros, determinando la existencia o ausencia de cristalinidad en las mismas.

IV.2.1. Materiales

Para el estudio por microscopía óptica y de luz polarizada de las películas de PFu/ClO₄ se han utilizado secciones longitudinales y transversales obtenidas de varias películas A_{2,8}(600).

Las películas de PFu/ClO₄ seleccionadas para el estudio morfológico por SEM se presentan seguidamente agrupadas de acuerdo con los parámetros a estudiar en relación a la morfología.

Para el análisis de la influencia de la concentración de monómero y concentración de electrolito y sobrepotencial de electropolimerización se han seleccionado once películas de PFu/ClO₄ sintetizadas según se ha descrito en el Capítulo II de esta Memoria:

Serie A ([Fu] = [NaClO₄] = 0,1 M): A_{2,1}, A_{2,3}

Serie B ([Fu] = [NaClO₄] = 0,2 M): B_{2,1}, B_{2,3}

Serie C ([Fu] = 0,2 M, [NaClO₄] = 0,1 M): C_{1,9}, C_{2,1}, C_{2,3}

Serie D ([Fu] = 0,4 M, [NaClO₄] = 0,2 M): D_{1,7}, D_{1,9}, D_{2,1}, D_{2,3}

Para el estudio de la evolución de la morfología en función del tiempo de electropolimerización se han seleccionado nueve películas de A_{2,8} PFu/ClO₄ sintetizadas a distintos tiempos de electropolimerización, $t_p = 1, 4, 10, 300, 600, 1200, 1800, 4400$ y 6000 s. Así mismo, se ha analizado la morfología del depósito que durante la síntesis de las películas de PFu/ClO₄ a tiempos muy elevados se forma sobre el contraelectrodo, eligiendo el depósito observado en la electrogeneración de las películas A_{2,8}(6000), por ser el de mayor volumen. También se ha estudiado la influencia de la temperatura en las películas de PFu/ClO₄, para ello se seleccionaron las películas A_{2,8}(1800) y A_{2,8}(6000) sometiénolas a distintos tratamientos térmicos, según se ha descrito en el Capítulo III de esta Memoria.

El estudio por microscopía óptica de campo claro y luz polarizada se ha llevado a cabo sobre distintas secciones longitudinales y transversales de las películas de PFu/ClO₄ para observar las estas secciones y analizar su posible cristalinidad.

Las películas estudiadas de polifurano por microscopía electrónica de transmisión y difracción de electrones han sido las sintetizadas a $[\text{NaClO}_4] = [\text{Fu}] = 0,1 \text{ M}$, $\eta_p = 2,8 \text{ V (ECS)}$, y $t_p = 600$ s, es decir, las denominadas A_{2,8} (600). Se han estudiado varias películas sintetizadas en esas mismas condiciones, así como, diversos fragmentos elegidos al azar de las mismas con el fin de confirmar los resultados obtenidos.

IV.2.2. Equipos de medida

El análisis por microscopía óptica de luz transmitida se ha llevado a cabo con un equipo Diastar Photomicroscope que lleva acoplado una cámara Photostar Camera System, ambos de la firma Reichert-Jung; mientras que el correspondiente de luz polarizada ha sido un Ultraphot II de la marca Zeiss.

El equipo utilizado para los estudios de microscopía electrónica de barrido ha sido un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6400, con un potencial de aceleración variable de 0,2 a 40 kV, siendo el vacío dentro de la columna 10^{-2} Pa. Este microscopio lleva incorporado un microanálisis por dispersión de energías (EDS) cuyo detector es de Si(Li), marca Link modelo eXL que nos proporciona información sobre la composición de la muestra utilizando las líneas de

rayos X características de cada elemento. El microanálisis nos ha permitido realizar análisis cualitativo y semicuantitativo de las muestras.

Las medidas de la rugosidad de las películas de PFu/CIO₄ se han llevado a cabo en un Dectak3.

Para el estudio por microscopía electrónica de transmisión y difracción de electrones se ha utilizado un microscopio analítico de transmisión-barrido JEOL 2000 FX, con un potencial de aceleración de 200 kV. Este microscopio utiliza como fuente de electrones un filamento caliente de wolframio que por efecto termoiónico da lugar a la emisión de electrones. El intervalo de aumentos oscila entre x50 y x10⁶. Así mismo, este microscopio lleva acoplado un microanálisis por espectrometría de dispersión de energías con un detector de Si(Li) marca Link modelo AN10000. El microanálisis nos ha permitido realizar un análisis cualitativo de la muestras y asegurar que en todas las difracciones electrónicas estudiadas no aparecen impurezas que pudieran ser las causantes de las mismas.

IV.2.3. Método operativo

IV.2.3.1. *Microscopía óptica y de luz polarizada*

Diversos trozos de películas A_{2,8}(600) de PFu/CIO₄ se han incluido con distintas orientaciones en una resina epoxídica (Epon 812), que se ha polimerizando en una estufa a 40°C durante 72 horas. Es interesante resaltar que en una buena inclusión, la película y la resina no deben ser solución de continuidad, la muestra no debe presentar expansiones ni retracciones y los cortes tampoco deben presentar perforaciones ni burbujas¹⁷⁵.

De los métodos empleados para la inclusión de las películas de PFu/CIO₄ el que mejores resultados ha dado fue el siguiente: depositar una gota de resina muy fluida encima de un porta, colocar sobre ésta un fragmento de la película de PFu/CIO₄, de manera que quede inmerso en la gota de resina y encima de ésta situar un taco cilíndrico de la misma resina, previamente formado y sobre él ejercer una presión uniforme. Posteriormente, polimerizar a 40°C durante 72 horas. Cabe destacar que siempre se ha colocado la cara de las películas de PFu/CIO₄ cercana al

electrolito de fondo mirando hacia el porta. Transcurrido el tiempo de polimerización se ha desprendido del porta. Mediante este procedimiento se han preparado las muestras para la observación tanto de secciones longitudinales como transversales.

Una vez embutida la película se han dado cortes de diferente espesor con cuchillas de diamante en un ultramicrotomo Ultracut E de Reichert-Jung. Los cortes realizados se recogen en un baño de agua y se depositan en un portaobjetos sobre una gota de agua destilada, dejándolos secar, y añadiendo seguidamente una gota de resina Depex, consistente en una disolución neutra de poliestireno y un plastificante en xileno de la casa Serva. Una vez evaporado el disolvente se ha colocado el porta encima. Las muestras así preparadas se han observado a distintos aumentos en el microscopio óptico utilizando la técnica de campo claro.

Las muestras preparadas para microscopía óptica y luz polarizada han sido cortes longitudinales y transversales de un grosor de 0,5, 1 y 2 μm . Las muestras vistas en el microscopio de luz polarizada se han observado con los dos polarizadores en paralelo, es decir, en condiciones de máxima iluminación, y cruzados de forma que sus planos de polarización sean perpendiculares, para observar las zonas birrefringentes que corresponderían a regiones cristalinas de las películas de PFu/ClO₄.

IV.2.3.2. Microscopía electrónica de barrido

Se han estudiado ambas caras de las películas de PFu/ClO₄, la cara en contacto con la disolución (SGF) y la que está en contacto con el electrodo de trabajo (WEF) durante su electropolimerización. Así mismo, se ha analizado la estructura interna de las películas por medio de la observación de fracturas transversales de las mismas, que generalmente se producían al separar las películas del electrodo de trabajo debido a su fragilidad.

Los fragmentos de las películas de PFu/ClO₄ se han pegado con grafito a un soporte cilíndrico de latón de 75 mm de diámetro y 50 mm de espesor creando así un contacto conductor. Seguidamente, se han colocado en el portamuestras y se han introducido en el microscopio. El potencial de aceleración se ha mantenido siempre constante, 20 kV, variando la distancia de la muestra a la lente objetivo dentro del intervalo 5 - 39 mm, según la película en estudio, en un

único caso se ha utilizado una distancia de 48 mm.

La primera película de PFu/CIO₄ examinada se observó directamente al microscopio sin someterla a ningún tratamiento (Figura 6266). Se detectó una estructura lobular ordenada en direcciones preferentes. La resolución de la micrografía no es muy buena debido a que las películas de PFu/CIO₄ tiene conductividades muy bajas y por consiguiente la muestra gana electrones, se carga, aumentando la distorsión y se pierde resolución, así mismo, aparecen brillos sobre ella. Este efecto se observa también en micrografías realizadas a mayores aumentos (Figura IV.2).

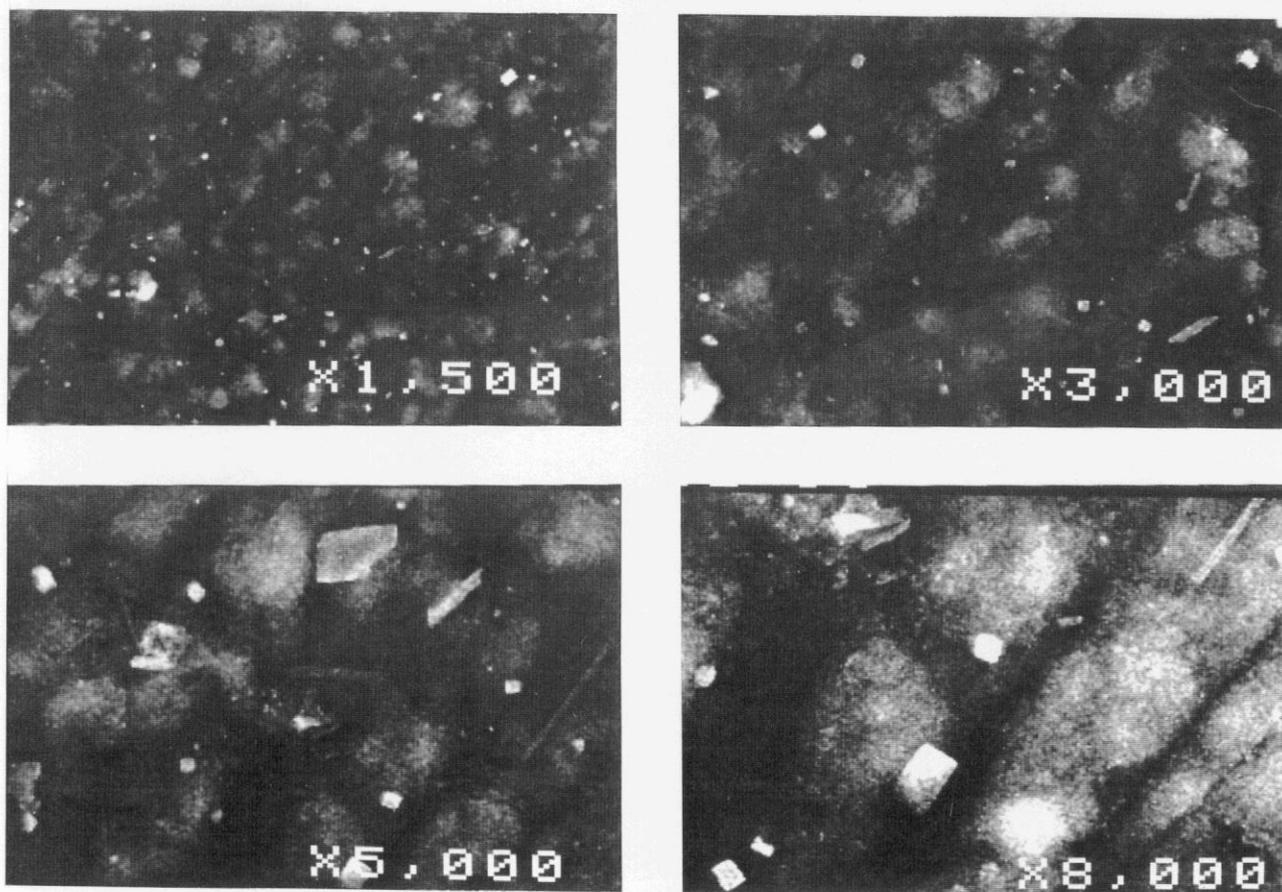


Figura IV.2 Micrografías electrónicas de barrido de la cara de crecimiento de la película A_{2.1} de PFu/CIO₄ sin metalizar a distintos aumentos. Potencial de aceleración 20 kV.

En la Figura IV.3 se muestra la misma zona de la película que en la micrografía Figura IV.2 (x1500), pero utilizando sólo electrones retrodispersados. Se comprueba que la composición de la muestra es bastante homogénea. Sobre la superficie se observan unas formaciones más claras correspondientes a restos de NaClO₄ que quedan adheridos sobre la película cuando se saca fuera de la disolución. Así mismo, siguen apareciendo brillos provocados por la baja conductividad de las películas.

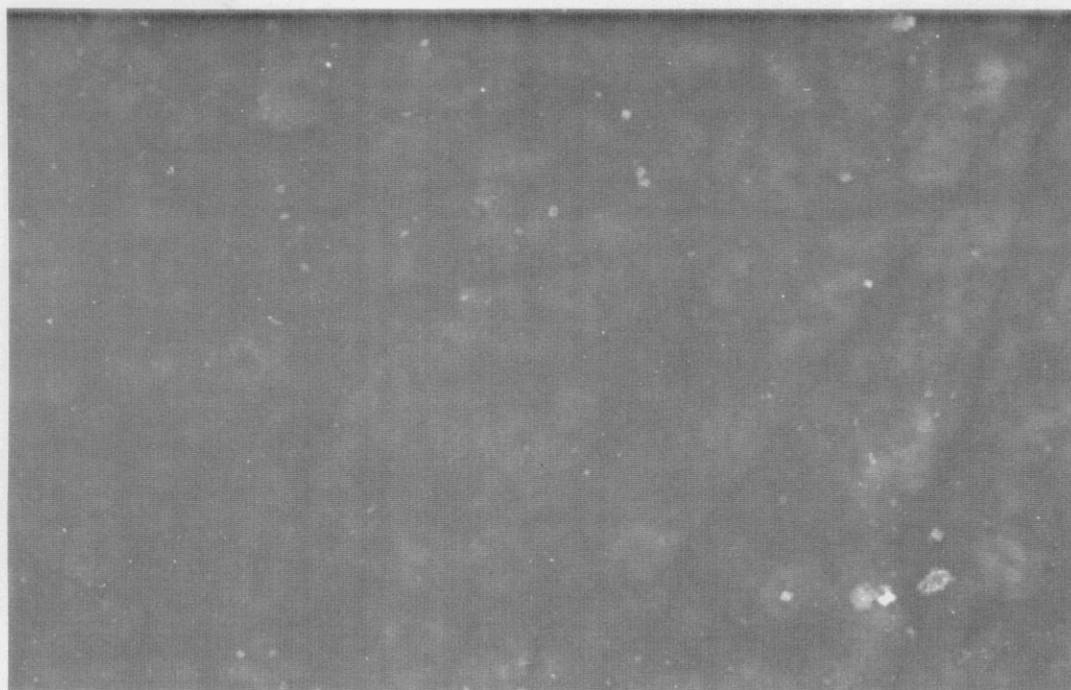


Figura IV.3 Imagen de composición por electrones retrodispersados de la cara de crecimiento de la película A_{2,1} de PFu/CIO₄ sin metalizar. Potencial aplicado 20 kV. (5 μm)

Utilizando únicamente el haz de electrones secundarios se obtuvo una imagen topográfica de la misma, observando una estructura bastante ordenada, pero rugosa.

Para evitar que la muestra (poco conductora) se cargue se ha trabajado con un potencial de aceleración de 5 kV (ver Figura IV.4).

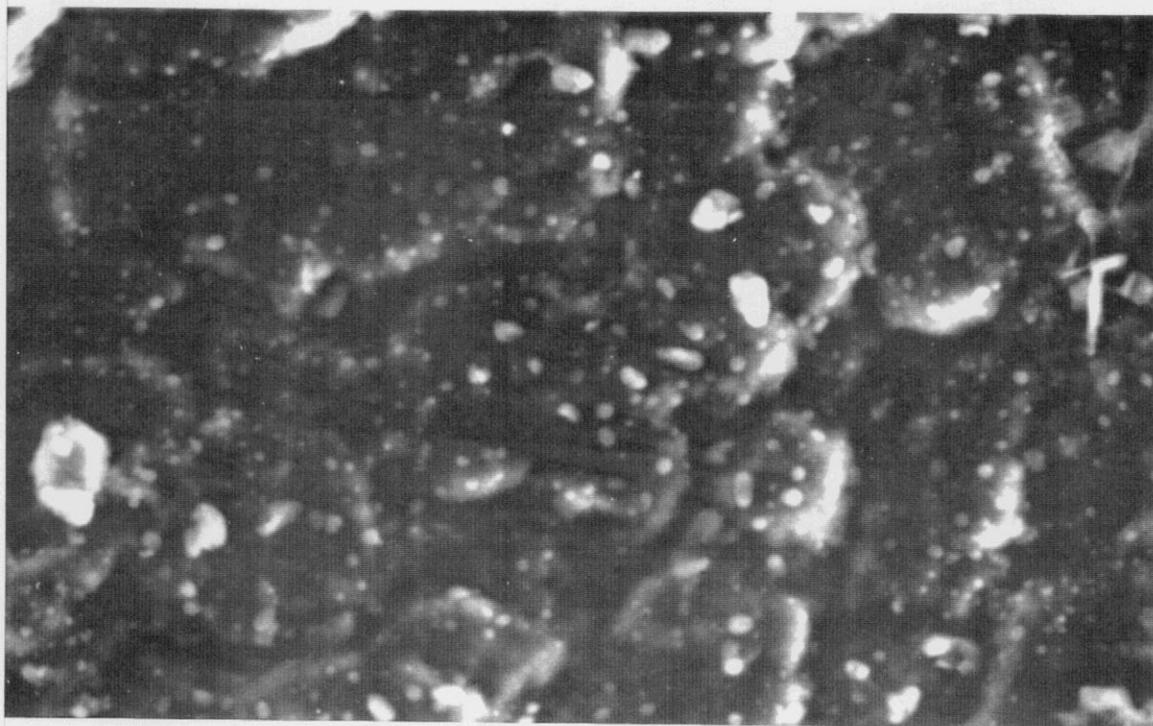


Figura IV.4. Micrografía de la cara de crecimiento sin metalizar de la película de PFu/CIO₄ A_{2,1} tomada con un potencial de 5 kV ($1\mu\text{m}$)

IV.2.3.2.1. Metalizado

Con el fin de aumentar la conductividad de las películas de PFu/CIO₄ se han recubierto con una película conductora metálica de Au por "sputtering", lo que facilita la descarga de la muestra a través del soporte metálico. Después de recubrir las películas de PFu/CIO₄, se ha comprobado que el recubrimiento no introducía ninguna modificación sustancial en las mismas, es decir, el aumento de temperatura que lleva consigo el proceso de recubrimiento no provocaba daño térmico o introducía artefactos superficiales sobre la morfología de las películas.

La metalización de las muestras de PFu/CIO₄ se ha realizado en un evaporador Blazers modelo SCD 004, con una intensidad de corriente de 20 mA y a la presión de 1 Pa, siendo el tiempo de metalización de 5 minutos. En las secciones transversales a veces fue necesario incrementar este tiempo debido a la morfología interna de las películas que hacía en ocasiones que algunas zonas más profundas quedaran sin el recubrimiento necesario.

IV.2.3.2.2. Cálculo del tamaño de los nódulos

Se ha calculado el tamaño de los nódulos observados en las películas de PFu/ClO₄, a través de la medición directa de los mismos sobre las micrografías obtenidas, previa calibración de los aumentos del microscopio de barrido. Para ello, se ha utilizado un programa de tratamiento de imágenes Videoplan de la firma Kontron.

El tamaño de la muestra, n , se ha mantenido constante en todos los casos, midiendo en cada micrografía un total de 50 nódulos distribuidos aleatoriamente siempre que ha sido posible (en los casos en que n sea inferior se indicará). En todas las determinaciones se ha intentado evitar, en la medida de lo posible, la interpenetración de los nódulos. Todas las magnitudes medidas (área, perímetro, diámetro máximo y mínimo) siguen una distribución normal según el test de Kolmogorov-Smirnov¹⁸⁹. Así mismo, se ha calculado el tamaño de los poros de la estructura interna siguiendo un procedimiento similar al descrito para el cálculo de los nódulos.

IV.2.3.3. Microscopía electrónica de transmisión

Uno de los aspectos más importantes de la microscopía electrónica de transmisión es la preparación de las muestras. Estas deben tener unas determinadas características, es decir, un tamaño adecuado para su inserción en el portamuestras y un espesor no superior a 100 nm. Además, deben ser transparentes a los electrones lo que implica imágenes con una mínima pérdida de energía del haz, y estables bajo la irradiación con electrones en alto vacío y a lo largo de la preparación de las mismas. Esto es muy importante sobretodo en el caso de polímeros debido a sus características estructurales y transiciones térmicas que dificultan tanto su preparación como su observación directa en el microscopio electrónico.

La preparación del NaClO₄ para su observación por TEM se ha hecho en una suspensión, utilizando n-hexano como agente dispersante, depositando una gota de la suspensión sobre una rejilla de cobre con soporte.

Diversos trozos de películas de PFu/ClO₄ se han incluido en una resina epoxídica (Epon 812) que se ha polimerizado seguidamente en una estufa a 40°C durante 72 horas, siguiendo el mismo

método descrito en el apartado IV.2.3.1. Una vez embutida la película se han dado cortes aproximadamente de 50 nm de grosor con cuchillas de diamante en un ultramicrotomo Ultracut E de Reichert-Jung. Los cortes realizados se recogen en un baño de agua destilada teniendo en cuenta el color de los mismos para estimar su espesor y seguidamente, se depositan sobre rejillas de cobre en forma de anillo circular de 3 mm de diámetro (tamaño de la malla: 100 ó 200 mm). Las rejillas utilizadas llevan una película soporte de polivinil formol (formvar), para dar una mayor consistencia y estabilidad a las preparaciones.

Una vez colocados los cortes de PFu/ClO₄ sobre las rejillas con formvar se recubren con una capa delgada de grafito (amorfo) de unos 50 Å de espesor para hacerlas más consistentes y facilitar la transmisión de calor. Para esto se utilizó un evaporador Balzers modelo Med 010.

El método de difracción de electrones empleado en las películas de PFu/ClO₄ ha sido la microdifracción de un área seleccionada. Las condiciones de iluminación se han elegido cuidadosamente para fotografiar los cristales y efectuar su microdifracción, realizando las micrografías de transmisión después, con el fin de evitar que el haz de electrones dañe las zonas cristalinas. Todas las imágenes de TEM en campo claro se han recogido sobre película Agfa Scientia EM utilizando una apertura de objetivo de 50 - 80 μm, utilizando el intervalo de aumentos 8×10^4 - 15×10^4 . El diámetro del haz fue del orden de 40 nm. Es importante destacar que todas las imágenes de transmisión han sido realizadas con la misma orientación de la película que en el correspondiente diagrama de difracción.

IV. RESULTADOS Y DISCUSION

IV.3.1. Microscopía óptica

Con el fin de analizar la morfología interna de las películas de PFu/ClO₄ se han estudiado por la técnica de microscopía óptica de luz transmitida diversas secciones paralelas y perpendiculares al sustrato de las películas A_{2,8}(600) de PFu/ClO₄.

En la Figura IV.5 se muestra una sección longitudinal interna de 0,5 μm de grosor, paralela al sustrato sobre el que se realizó la síntesis, a distintos aumentos. La parte más oscura de la micrografía con forma circular corresponde a la película, en ella se observan diferentes espesores (zonas más o menos oscuras). La morfología de las partes internas de estas secciones no presenta ninguna característica relevante; en ellas se aprecia una superficie continua lisa y homogénea, a excepción de alguna parte más oscura, de mayor espesor, en la zona cercana al borde externo. En la zona del borde se puede distinguir como una estructura granular. La parte central de la Figura IV.5.a es transparente debido que en esa parte no existe polímero, ya que el corte aún siendo interno corresponde a una parte donde existe un poro o cavidad de crecimiento. Esto está provocado por el crecimiento de estas películas de polifurano que alternan crecimiento paralelos con perpendiculares a la superficie del sustrato, dejando cavidades de diferente tamaño entre capas sucesivas. Estos mismos aspectos se observan en la sección paralela mostrada en la Figura IV.5.b para una sección más gruesa, en este caso la diferencia de espesor en diversas zonas es más fácil de observar. En esta sección se observan cavidades correspondientes a zonas de fractura de la sección. La estructura granular de la zona del borde se muestra en la imagen de las Figuras IV.6 correspondiente a una sección más gruesa (2 μm de espesor). Al ser más gruesa y realizar una foto a tantos aumentos, aparece la imagen en algunas zonas desenfocadas. No obstante, en ella se puede apreciar la estructura nodular de las películas de PFu/ClO₄ que se aprecia en las micrografías electrónicas de barrido.

Las secciones transversales de estas películas de PFu/ClO₄ se muestran en la Figura IV.7 a distintos aumentos. Todas ellas nos muestran una lámina muy fina horizontal con distintas cavidades en la dirección perpendicular de la imagen, correspondiente a la zona de los poros del material. En estas secciones las diferencias de espesor a lo largo de las sección son más notables,

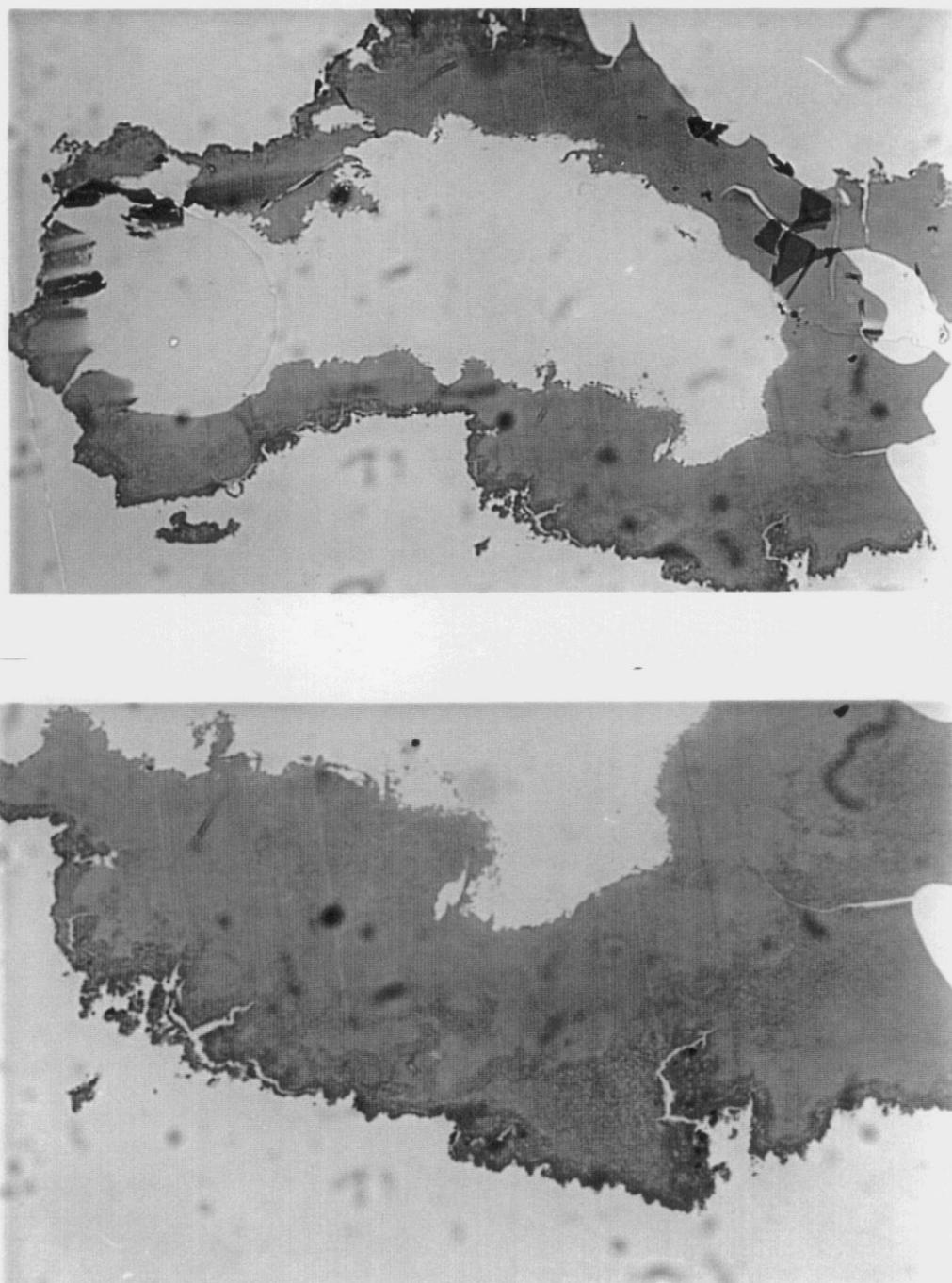


Figura IV.5. Micrografías ópticas de luz transmitida en campo claro de una sección longitudinal interna (0,5 μm de espesor) de la película $A_{2,8}(600)$ a distintos aumentos: (a) x10, (b) x20.

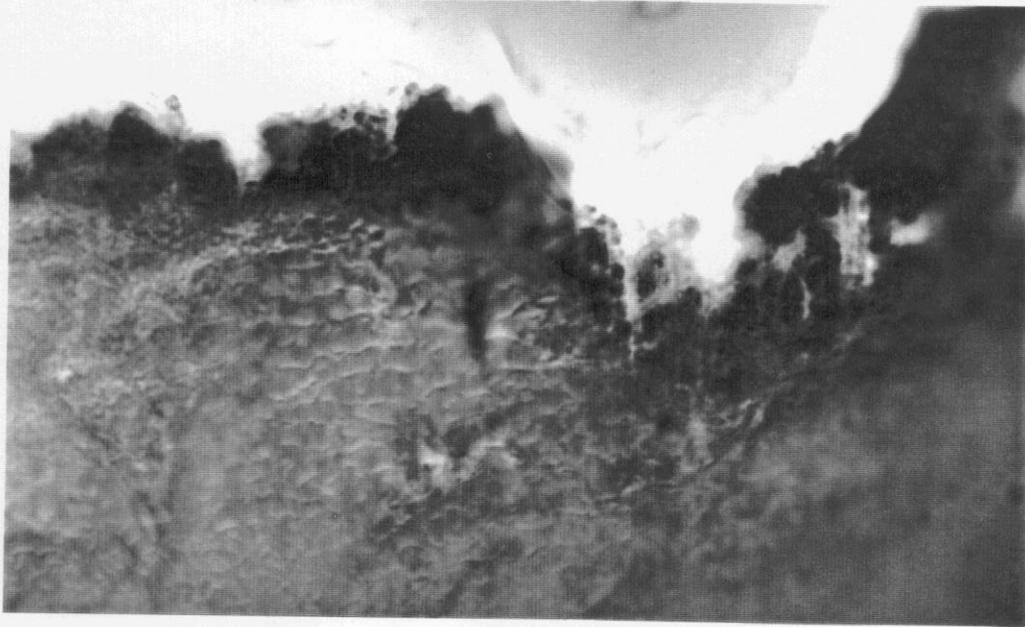


Figura IV.6. Micrografía óptica de luz transmitida en campo claro de una sección longitudinal interna (2,0 μm de espesor) de la película $A_{2,8}(600)$. Aumentos: $\times 100$.

apareciendo una zona más clara entre dos más oscuras.

IV.3.2. Microscopía de luz polarizada

En la Figura IV.8 se muestran las imágenes obtenidas en un microscopio de luz polarizada a) iluminación normal, b) luz polarizada. La observación con luz polarizada permite distinguir unas zonas más fuertemente iluminadas que otras, es decir, las partes cristalinas de las películas aparecen birrefringentes, mientras que las zonas amorfas no presentan anisotropía óptica. Se observa que en estas secciones existe una cristalinidad importante que se ve favorecida por el giro de la muestra. La birrefringencia observada en las secciones transversales es menor (ver Figura IV.9.b). Las zonas birrefringentes aparecen distribuidas en una dirección horizontal de la imagen. Así mismo, en las partes amorfas se aprecia una diferencia de espesor notable. La deposición de

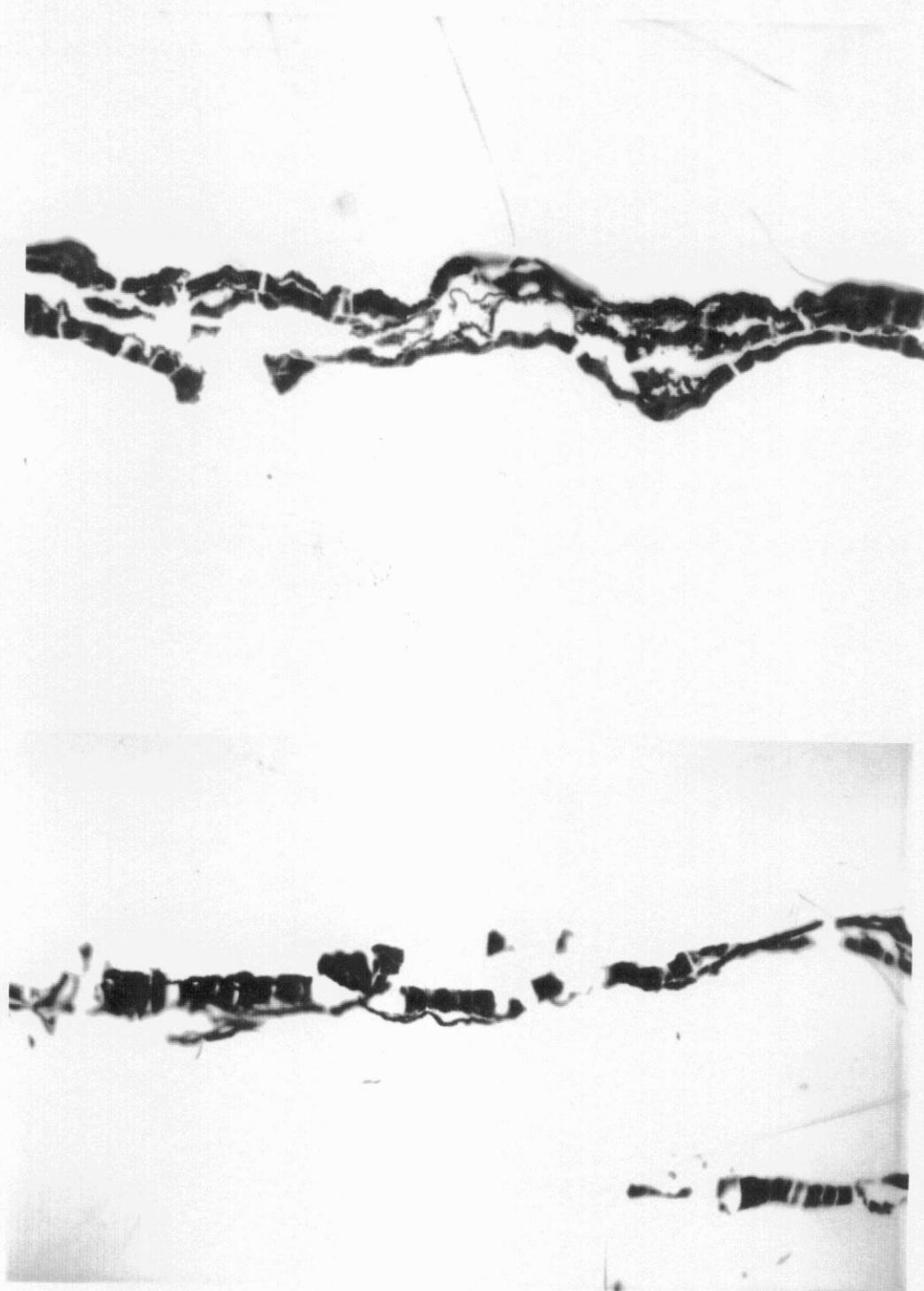


Figura IV.7. Micrografías ópticas de luz transmitida en campo claro de una sección transversal de 2 μm de espesor de la película A_{2,8}(600) a distintos aumentos: (a) x20, (b) x40.

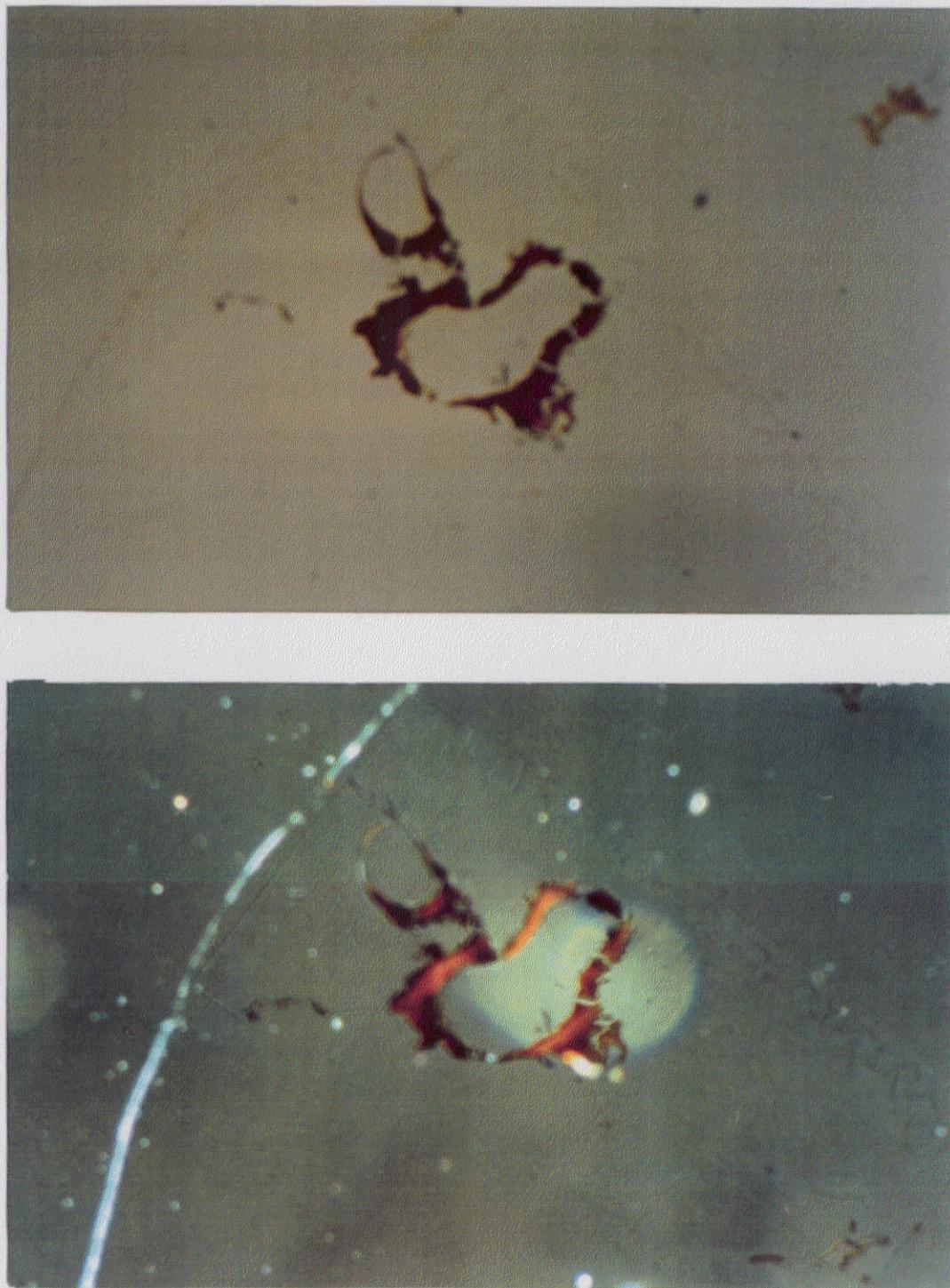


Figura IV.8. Micrografías ópticas tomadas en un microscopio de luz polarizada de una sección longitudinal interna ($0,5 \mu\text{m}$ de espesor) de la película $A_{2,8}(600)$. (a) iluminación normal, (b) iluminación luz polarizada.

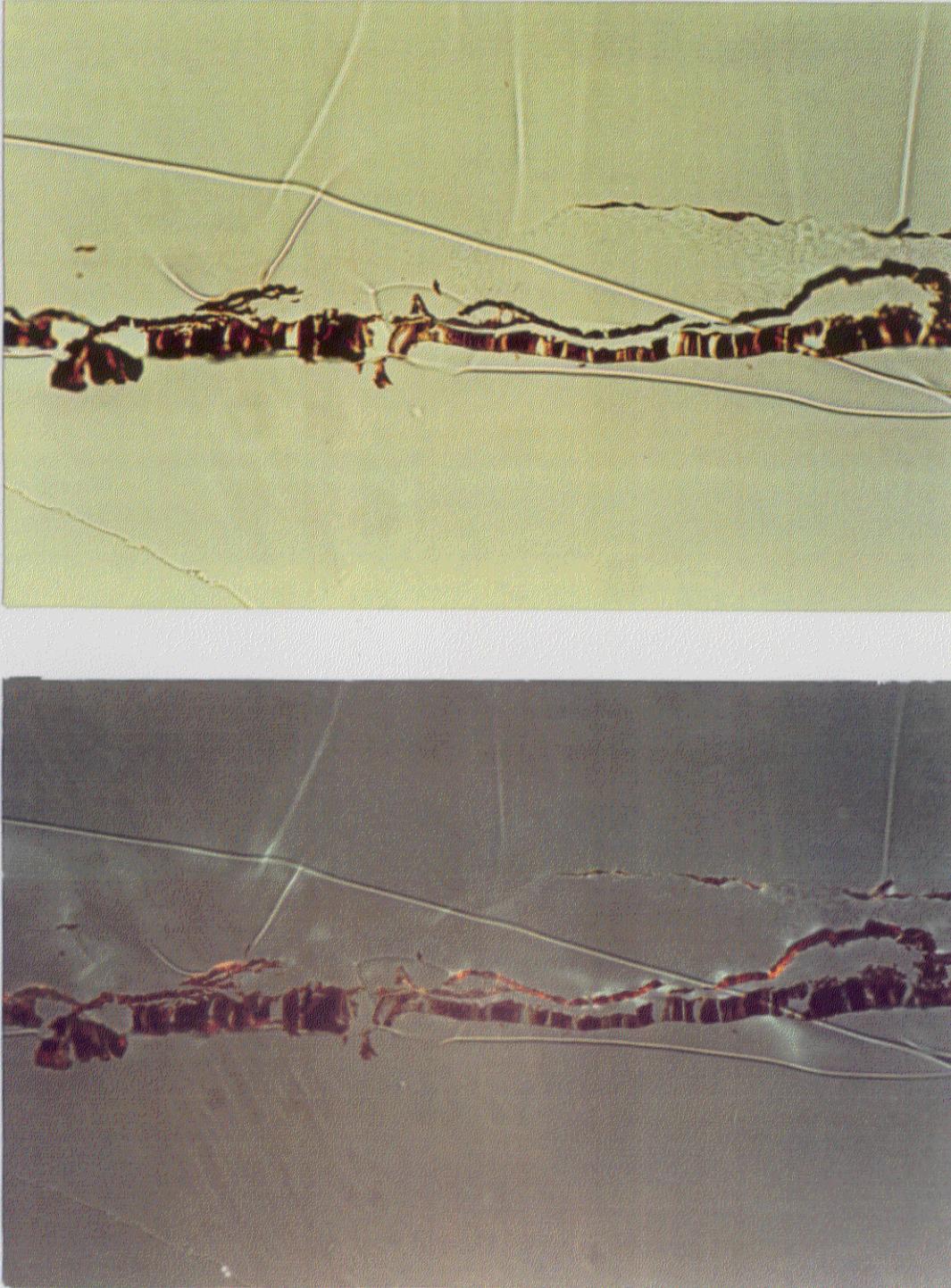


Figura IV.9. Micrografías ópticas tomadas en un microscopio de luz polarizada de una sección transversal interna (1 μm de espesor) de la película $A_{2,8}(600)$. (a) iluminación normal, (b) iluminación con luz polarizada.

las películas de PFu/CIO₄ no es homogénea en todo el electrodo, presenta una cierta anisotropía.

La existencia de anisotropía también se ha observado en otros polímeros conductores como en el polipirrol dopado electroquímicamente con p-toluen-sulfonato^{190,191}. Se observan características de cono al usar la luz polarizada y distintas orientaciones observadas muestran el cambio cíclico en el contraste. Gandhi y col.¹⁹¹ atribuyen la existencia de estas formaciones con forma de cono en las secciones transversales a una nucleación heterogénea y a un crecimiento preferencial de los cristales en dirección al campo eléctrico, mecanismo similar al observado en la electrodeposición de metales¹⁹¹.

IV.3.3. Microscopía electrónica de barrido de las películas de PFu/CIO₄

En este apartado de la Memoria se aborda el estudio morfológico de las películas de PFu/CIO₄, mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido y se analiza la influencia de los siguientes factores: sobrepotencial de electropolimerización, concentración de monómero y concentración de electrólito, tiempo de electropolimerización y tratamientos térmicos. Se han estudiado ambas caras de las películas, es decir, las superficie de crecimiento y la cara posterior, es decir, cara en contacto con la disolución o con el electrodo de trabajo durante el crecimiento de la película, respectivamente, así como, fracturas transversales de las mismas para estudiar en todos los casos, su morfología interna.

Al intentar llevar a cabo el estudio por SEM de las películas A_{1,7}, A_{1,9}, B_{1,7} y B_{1,9} de PFu/CIO₄, es decir, las sintetizadas a los sobrepotenciales de electropolimerización más bajos y con [Fu] = [NaCIO₄] = 0,1 ó 0,2 M, la primera dificultad encontrada fue la imposibilidad de desprenderlas del electrodo. Por tanto, se intentaron observar directamente sobre él. Las micrografías obtenidas mostraban sólo las imperfecciones o características de la capa más externa del electrodo de platino, no apareciendo ningún tipo de crecimiento. Ya se ha comentado en los apartados II.3.1 y II.3.3, las características de dichas películas amarillas de PFu/CIO₄. Un aumento en el sobrepotencial de electropolimerización $\eta_p \geq 2,1$ V (ECS) favorece la formación de verdaderas películas de PFu/CIO₄, homogéneas, de color negro y bastante adherentes a la superficie del electrodo.

Las películas C_{1,9}, D_{1,7} y D_{1,9}, como se ha comentado en el apartado II.3.1 son de mejor calidad que las correspondientes A y B obtenidas a los mismos valores de η_p , son de color marrón, siendo su adherencia al electrodo de trabajo pequeña. Es necesario destacar que aún cuando el depósito electroquímico obtenido para ellas no es firme sobre el electrodo de platino, si se obtiene una cantidad suficiente para estudiar su morfología. En la Figura IV.10 se muestra a título de ejemplo las imágenes de la cara de crecimiento de las películas D_{1,7} y D_{1,9}. En ella se observan estructuras rugosas formadas por nódulos a medio formar, más desarrollados en las películas sintetizadas a mayor potencial. Los nódulos no están tan definidos como en las películas obtenidas a mayores sobrepotenciales, según se verá más adelante. Las formaciones más brillantes son restos de NaClO₄ que quedan adheridos. Sobre los nódulos también se observan formaciones más oscuras que corresponden a grietas provocadas por tensiones surgidas en las películas (ver Figura IV.10.a). La cara posterior de todas ellas es lisa (Figura IV. 11.a), aunque aparecen zonas con huecos en donde el crecimiento no ha tenido lugar. Al despegar la película, D_{1,9}, como es muy frágil, algunos trozos de la superficie en contacto con el electrodo se desprendieron permitiendo ver partes intermedias (Figura IV.11.b). Como se ha comentado en el apartado II.3.1. estas películas tienen un nivel de dopado pequeño, su conductividad es tan baja que el metalizado al que se las ha sometido, análogo al de las demás películas, ha sido insuficiente, como lo demuestran las zonas brillantes que aparecen en las imágenes.

La sección transversal presenta una estructura en láminas interconectadas con tamaño de los huecos muy distinto, según se observa en las Figuras IV.12 para la película D_{1,9} a distintos aumentos.

El estudio morfológico de las películas de PFu/CIO₄ lo hemos centrado en las películas de las series A, B, C y D sintetizadas a $\eta_p = 2,1$ y $2,3$ V (ECS), dada la deficiente calidad de las películas obtenidas a sobrepotenciales $1,7$ y $1,9$ V(ECS).

En las Figuras IV.13 a IV.18 se muestran las superficies de crecimiento de las películas A_{2,1}, A_{2,3}, B_{2,1}, B_{2,3}, C_{2,1}, D_{2,1} y D_{2,3}, de PFu/CIO₄. Dicha superficie es mate y bastante regular en todos los casos, estando formada por nódulos interconectados, orientados 45° respecto al eje longitudinal de la superficie del electrodo que dan lugar a una morfología superficial ordenada en toda su extensión. Es necesario destacar que este nivel de orden no había sido observado anteriormente en otros polímeros conductores dopados con el mismo o diferente anión. La

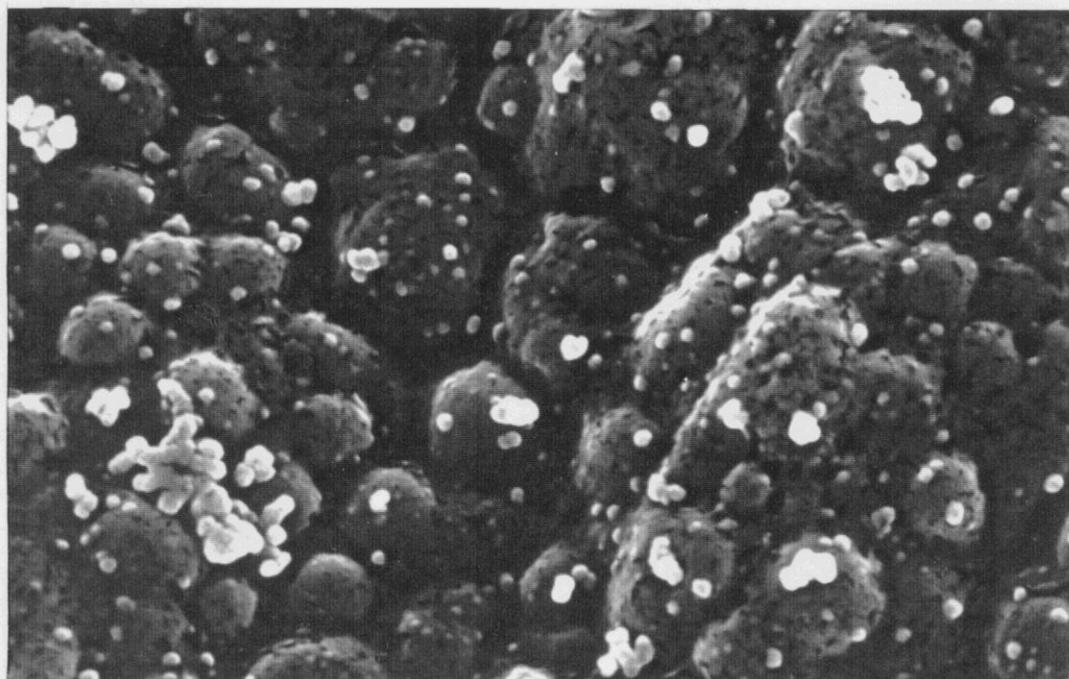


Figura IV.10. Micrografías electrónica de barrido de la cara de crecimiento de las películas de PFu/CIO₄: (a) D_{1,7} ($\frac{1 \mu\text{m}}{\quad}$), (b) D_{1,9} ($\frac{10 \mu\text{m}}{\quad}$).

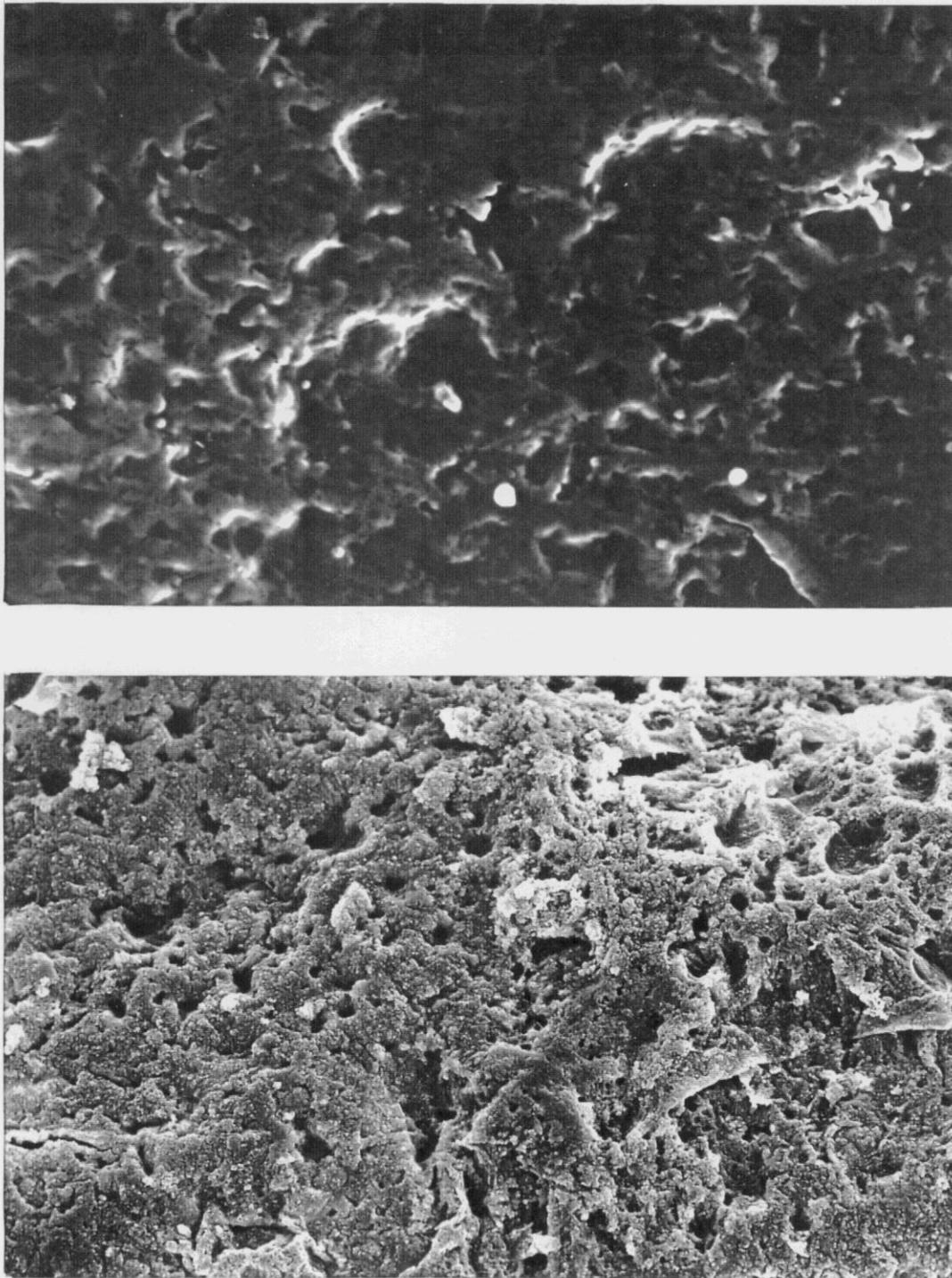


Figura IV.11. Micrografías electrónicas de barrido de distintas zonas de la cara en contacto con el electrodo de las películas D_{1,9} de PFu/CIO₄: (a) ($\overline{\hspace{1.5cm}} 5 \mu\text{m}$), (b) ($\overline{\hspace{1.5cm}} 10 \mu\text{m}$).

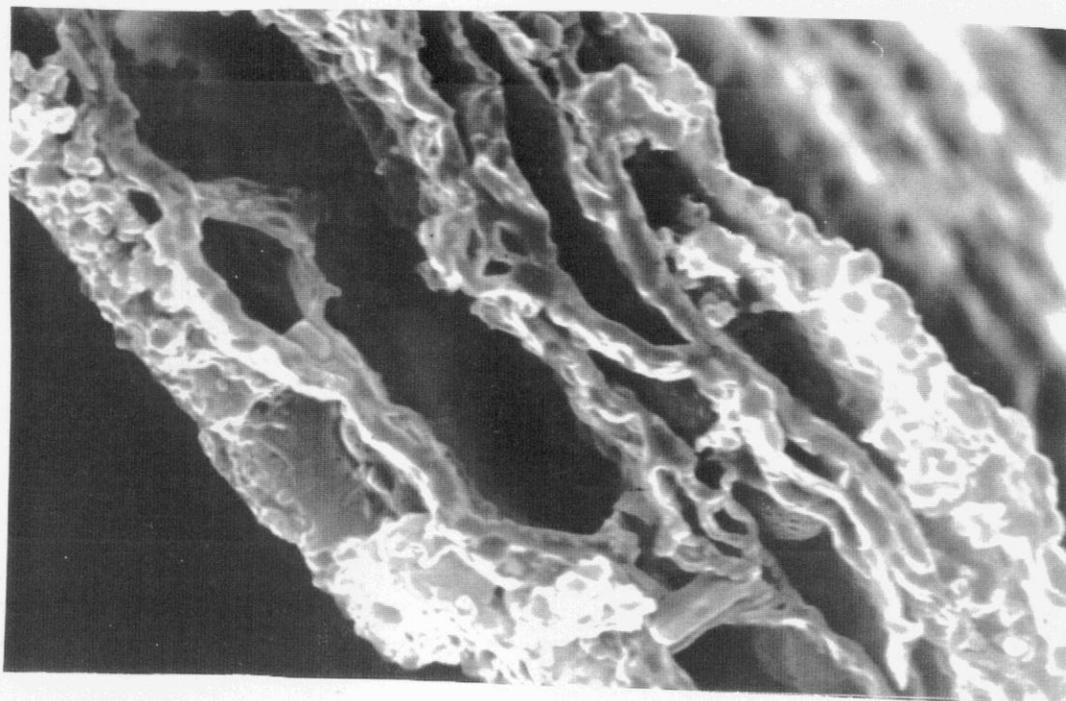


Figura IV.12. Micrografía electrónica de barrido de la cara de crecimiento de las películas D_{1,9} de PFu/CIO₄. ($\underline{2,5 \mu\text{m}}$).

morfología superficial de las películas de polipirrol dopadas con ClO₄⁻ se ha descrito como la típica en forma de coliflor^{127,188}, incluso se han desarrollado análisis fractales sobre las mismas^{193,194}. Con respecto a las películas de polímeros conductores derivadas del polifurano no se han encontrado en la bibliografía estudios relacionados con su morfología, tan sólo aparecen breves referencias a ella. Tourillon y Garnier¹⁵ extienden la morfología observada en el politiofeno a otras cadenas poliméricas heteroaromáticas dopadas y en un segundo trabajo, Glenis y col.³³ establecen que la morfología del PFu es similar a la de otros polímeros conductores según la naturaleza del agente dopante. Sin embargo, en ninguno de estos trabajos se incluyen micrografías del PFu.

En algunas de las imágenes presentadas anteriormente se observan puntos o formaciones más brillantes sobre la superficie de las películas debido a residuos de NaClO₄ que quedaron adheridos

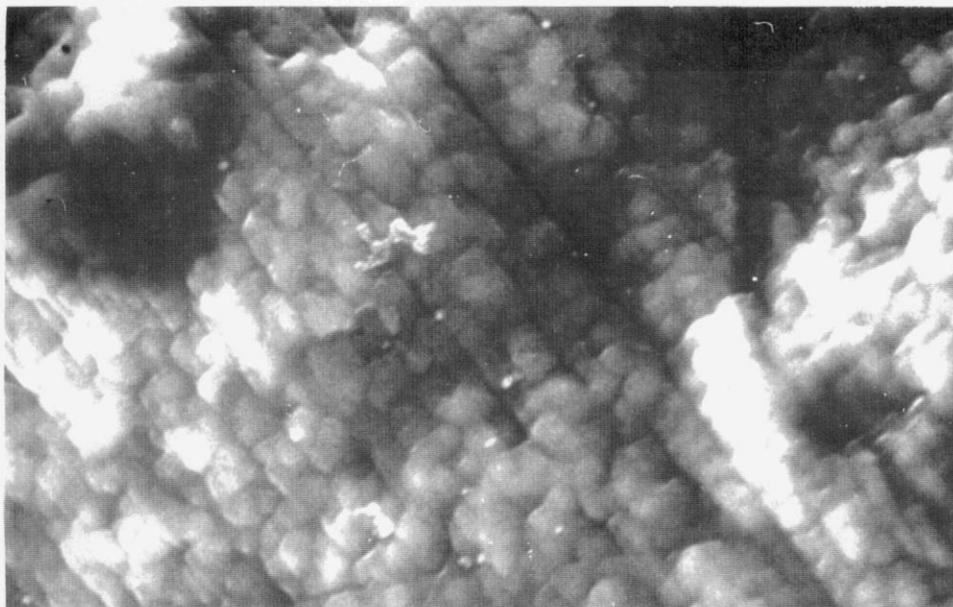


Figura IV.13. Micrografía electrónica de barrido de la cara de crecimiento de las películas A_{2,1} de PFu/CIO₄. (— 5 μm —).

a la misma. Con el fin de minimizar este efecto se sustituyó el lavado de las películas con la propia disolución de NaClO₄/MeCN utilizada en la síntesis para eliminar cualquier resto de furano, por el lavado con MeCN secado sobre tamices moleculares.

El aspecto de la superficie de crecimiento de las películas de PFu/CIO₄ es bastante homogéneo y compacto, aunque existen distintos niveles de crecimiento, lo que le confiere un aspecto rugoso, que incluso puede observarse a simple vista en la mayoría de las películas. En las imágenes más ampliadas que se muestran a título de ejemplo en las Figuras IV.14 a IV.17 para las películas A_{2,3}, B_{2,1}, B_{2,3} y C_{2,1}, respectivamente, se observa como los nódulos están conectados unos con otros, aunque existe también discontinuidades entre ellos, lo que provoca también rugosidad. En resumen, las películas de PFu/CIO₄ presentan una superficie de crecimiento rugosa con distintos niveles de crecimiento de mayor o menor irregularidad dependiendo de la película analizada. La electropolimerización de las mismas comienza en todos los casos por el borde del electrodo y se extiende hacia el centro. Al mismo tiempo que se produce la nucleación sobre

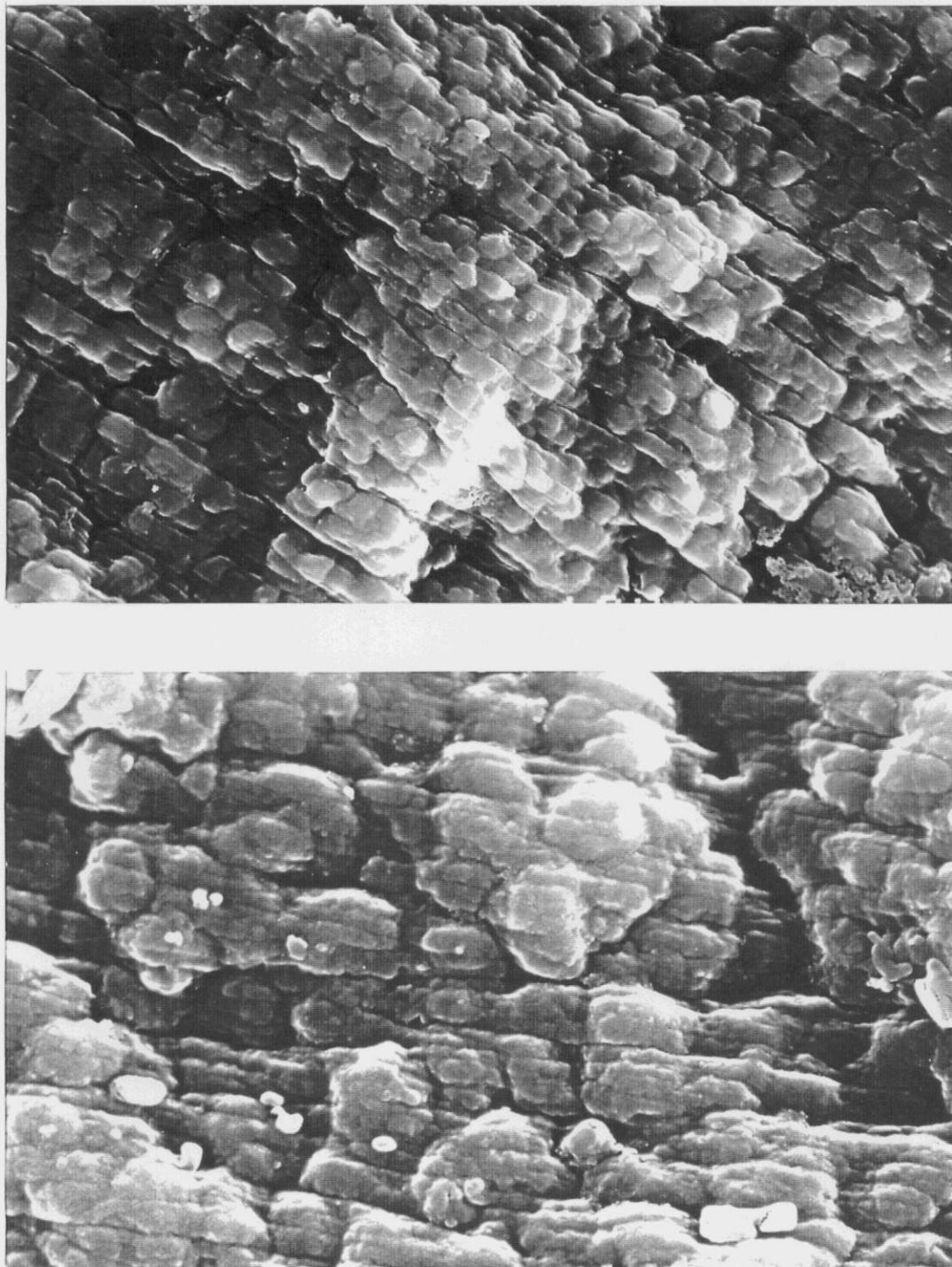


Figura IV.14. Micrografías electrónicas de barrido de la cara de crecimiento de las películas A_{2,3} de PFu/CIO₄ a distintos aumentos: (a) ($\frac{5 \mu\text{m}}{1}$), (b) ($\frac{1 \mu\text{m}}{1}$).

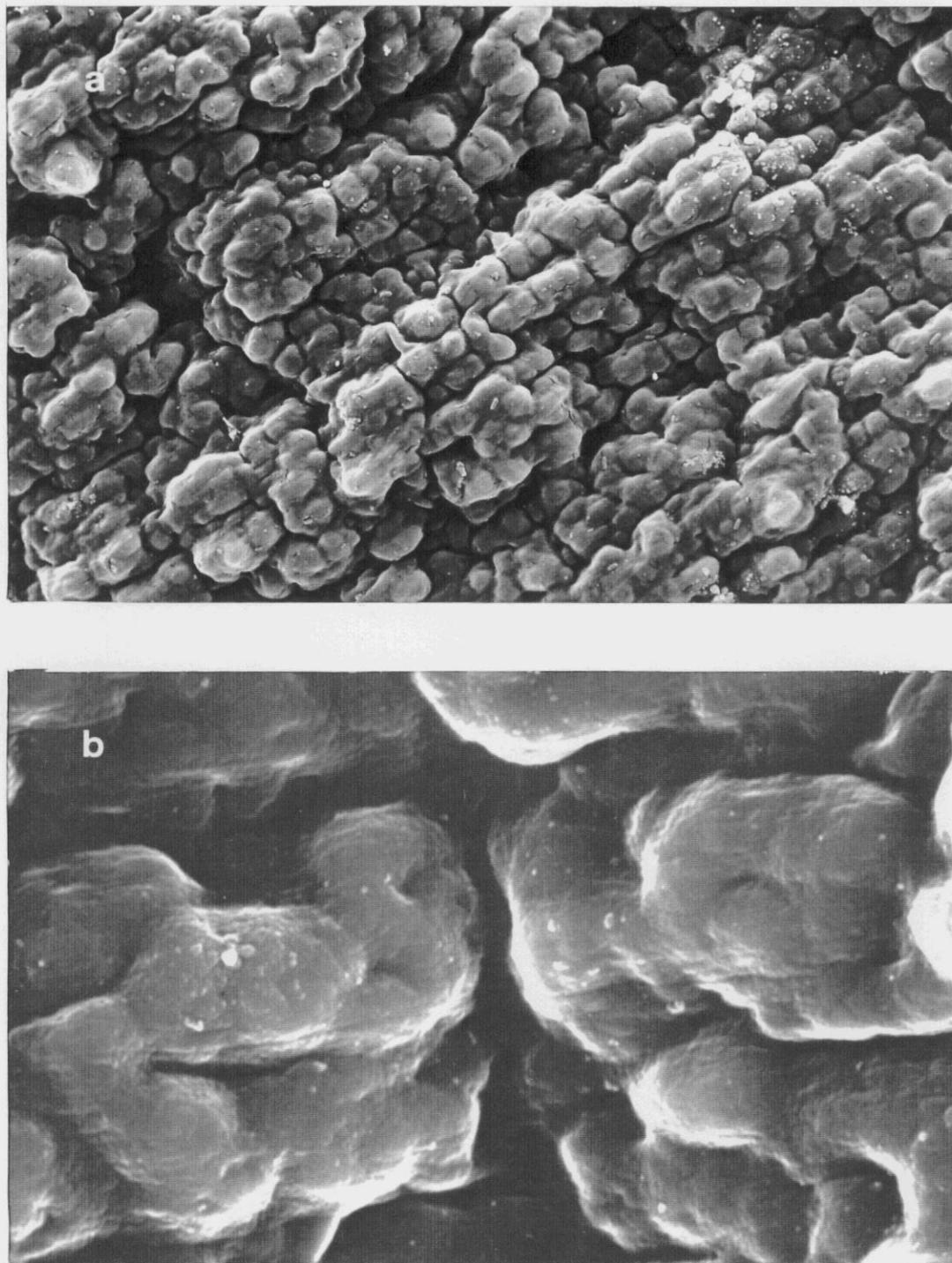


Figura IV.15. Micrografías electrónicas de barrido de la cara de crecimiento de las películas B_{2,1} de PFu/CIO₄ a distintos aumentos: (a) ($\frac{5\mu\text{m}}{1}$), (b) ($\frac{1\mu\text{m}}{1}$).

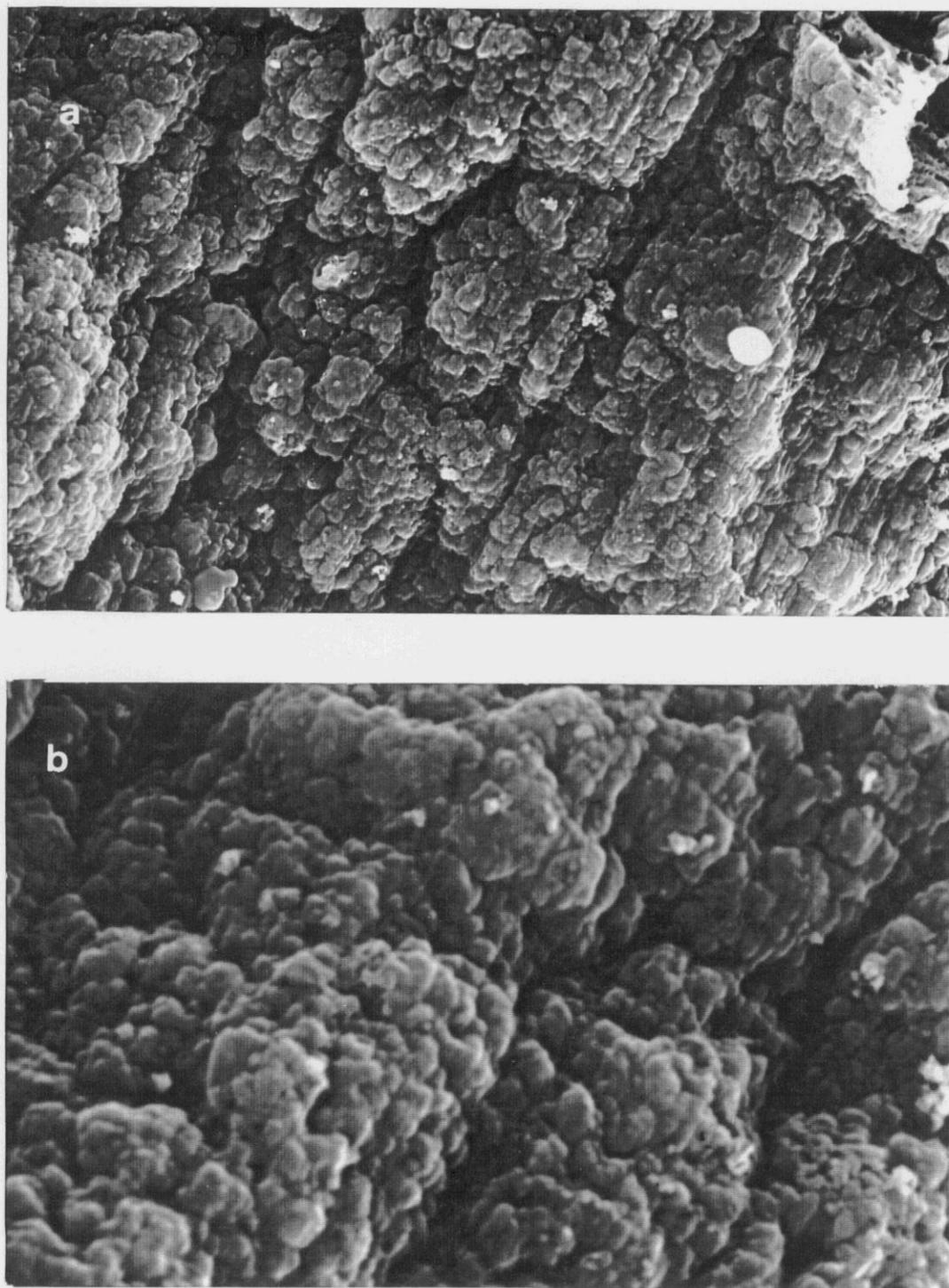


Figura IV.16. Micrografías electrónicas de barrido de la cara de crecimiento de las películas B_{2,3} de PFu/CIO₄ a distintos aumentos: (a) ($\underline{\hspace{1cm} 10 \mu\text{m} \hspace{1cm}}$), (b) ($\underline{\hspace{1cm} 1 \mu\text{m} \hspace{1cm}}$).

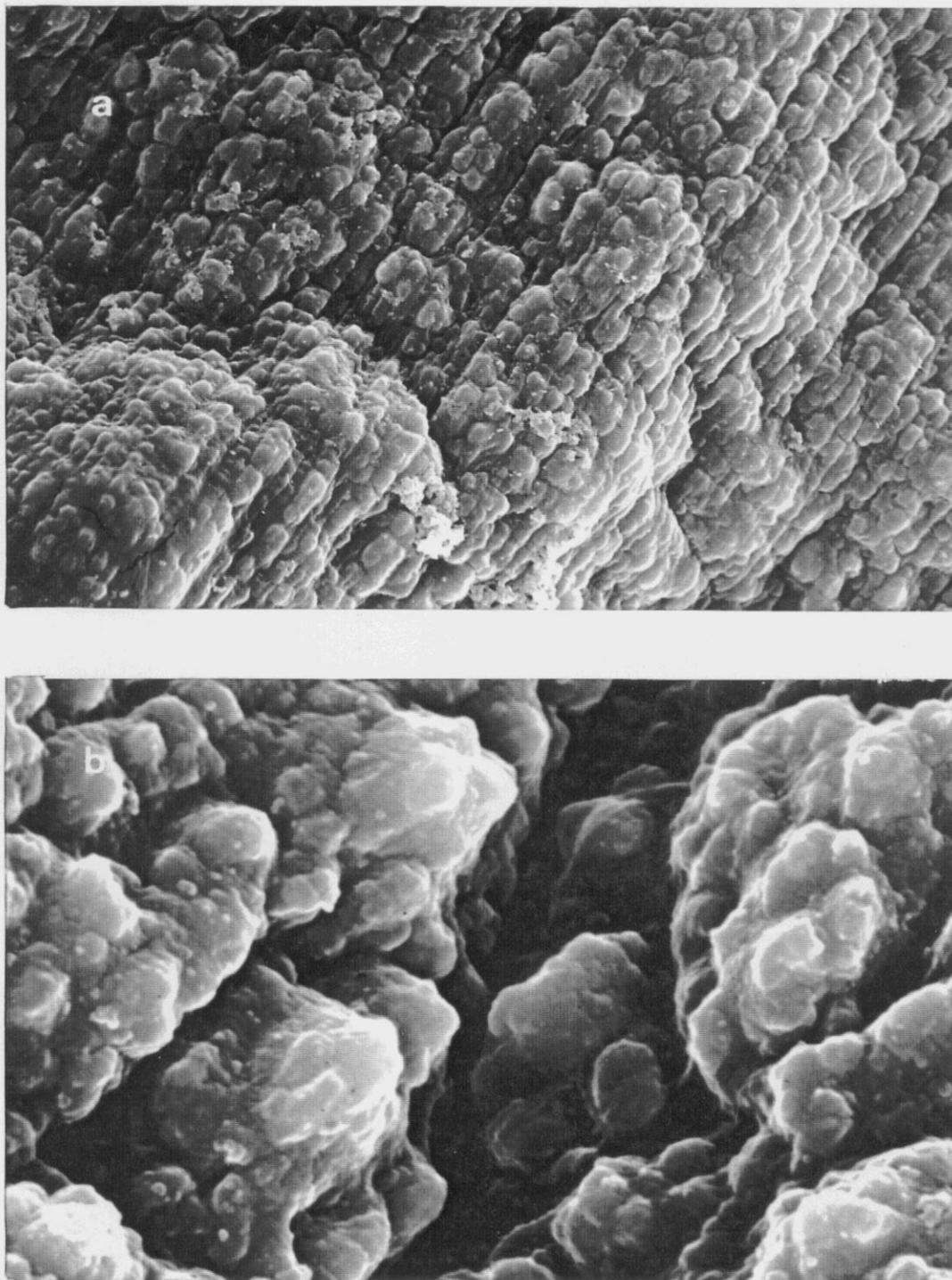


Figura IV.17. Micrografías electrónicas de barrido de la cara de crecimiento de las películas C_{2,1} de PFu/CIO₄ a distintos aumentos: (a) ($\overline{10 \mu\text{m}}$), (b) ($\overline{1 \mu\text{m}}$).

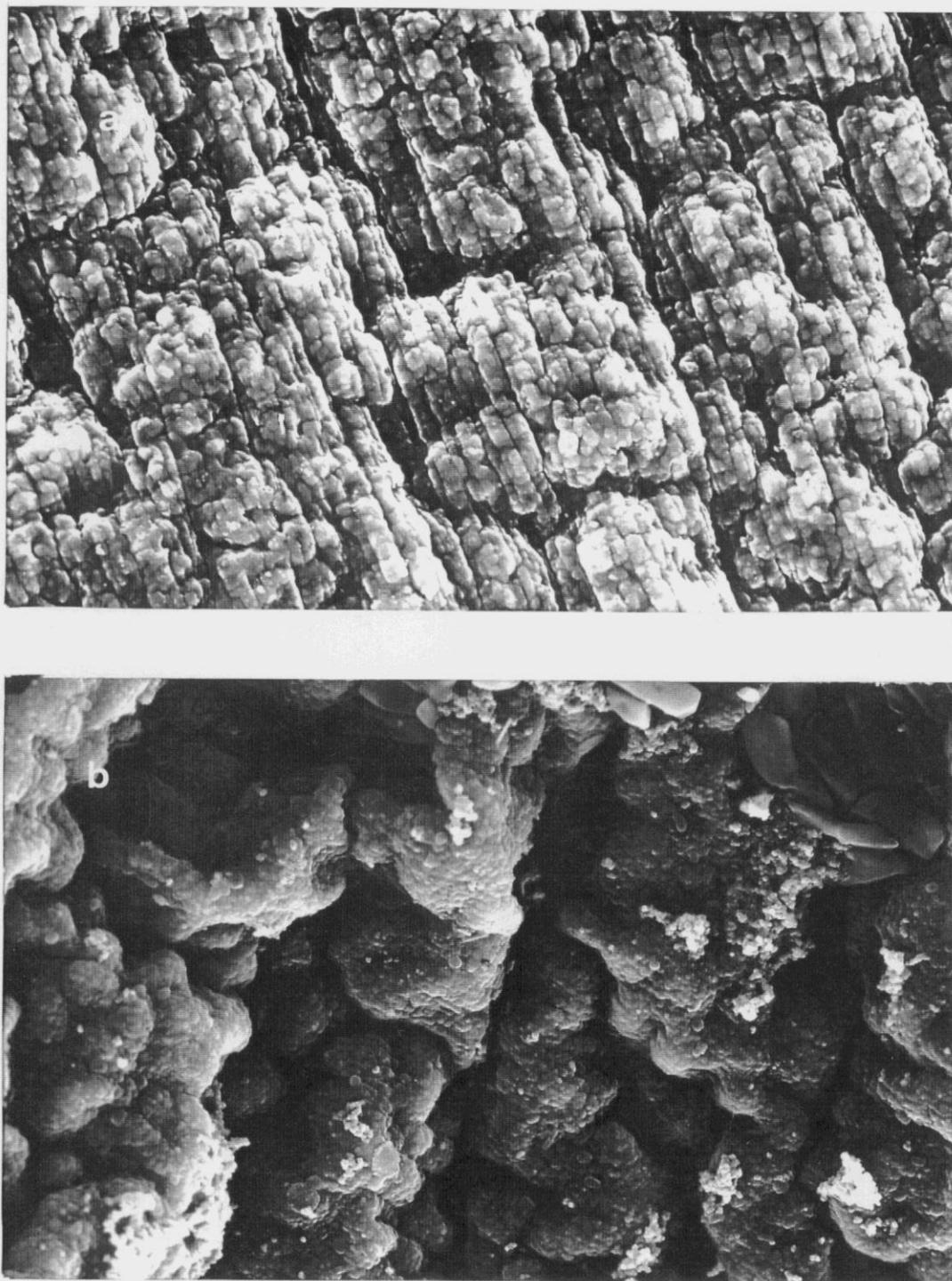


Figura IV.18. Micrografías electrónicas de barrido de la cara de crecimiento de las películas de PFu/ClO₄: (a) D_{2,1} ($\underline{5 \mu\text{m}}$), (b) D_{2,3} ($\underline{5 \mu\text{m}}$).

ciertas áreas del electrodo de platino tiene lugar en otras zonas el crecimiento de las películas sobre las capas de polímero previamente formadas. Por tanto, existen regiones en las que el crecimiento es más lento y otras en que está más favorecido, lo que genera diversos niveles e incluso zonas con huecos en las películas. A título de ejemplo, este efecto se muestra para la película C_{2,1} en la Figura IV.17.b. La rugosidad de esta película es notable y la imagen muestra la grieta o valle provocado al crecer los nódulos, que no es debida a imperfecciones o rayas en el electrodo de platino, sino al crecimiento más o menos rápido del polímero en las distintas zonas.

El tamaño de los nódulos se ha calculado midiendo su área, a , perímetro, p , diámetro máximo, $d_{\text{máx}}$, y mínimo, $d_{\text{mín}}$. Para ello, se han elegido, como se ha comentado en el apartado IV.2.3.2.2, 50 nódulos distribuidos al azar, no necesariamente en el mismo nivel de crecimiento, sólo se ha procurado que fueran independientes. En la Tabla IV.1 se recogen los valores medios de estos parámetros para las distintas películas de PFu/ClO₄. Según el test de Kolmogorov-Smirnov¹⁸⁹ obedecen a una distribución normal. El nivel de confianza utilizado, $(1-\alpha)$, es 0,95. Se ha observado en todas las películas que el tamaño de los nódulos en todas las películas es similar en todos los niveles de crecimiento, siendo las diferencias encontradas en el tamaño medio de los nódulos pequeñas.

En el caso de las películas B_{2,1} se ha observado en determinadas zonas la aparición de formaciones dendríticas sobre la estructura nodular ordenada (Figura IV.19). Estas estructuras consisten en un crecimiento circular perpendicular sobre la estructura nodular. Podría indicar que en un momento determinado el crecimiento del polímero cambia de dirección, haciéndolo perpendicularmente al electrodo. A partir de la imagen ampliada de estas formaciones la Figura IV.19.b se ha estimado que el área y perímetro de los anillos concéntricos están comprendidos en el intervalo desde 71,3 - 2451,3 μm^2 y 31,1 - 179,7 μm , respectivamente. Sobre estos anillos circulares en un plano superior aparecen dos nódulos de tamaño similar cuya área y perímetro son 55,5 μm^2 y 27,2 μm , respectivamente. Sobre estas estructuras se observan diferentes formaciones de NaClO₄ que han quedado adheridas a la película. Las dendritas fueron detectadas en distintas películas de PFu/ClO₄ sintetizadas en esas mismas condiciones que la B_{2,1}. La rugosidad de estas películas es más acusada (Figura IV.19.a).

La cara de todas las películas de PFu/ClO₄ en contacto con el electrodo de trabajo, cara

Tabla IV.1. Características relativas al tamaño de los nódulos de las distintas películas de PFu/CIO₄ área (a), perímetro (p), diámetro máximo ($d_{\text{máx}}$) y mínimo $d_{\text{mín}}$) y de la película D_{2,1r}.

Película	Area (μm^2)	Perímetro (μm)	D _{máx} (μm)	D _{mín} (μm)
A _{2,1}	1,371 ± 0,178	4,150 ± 0,338	1,652 ± 0,123	1,129 ± 0,086
A _{2,3}	1,245 ± 0,104	3,936 ± 0,183	1,524 ± 0,066	1,111 ± 0,061
B _{2,1}	1,950 ± 0,170	4,866 ± 0,245	1,891 ± 0,085	1,377 ± 0,074
B _{2,3}	0,039 ± 0,036	0,620 ± 0,041	0,278 ± 0,012	0,197 ± 0,011
C _{2,1}	0,971 ± 0,073	3,373 ± 0,143	1,396 ± 0,062	0,945 ± 0,042
D _{2,1}	0,673 ± 0,083	2,633 ± 0,202	1,545 ± 0,073	0,795 ± 0,083
D _{2,3}	0,063 ± 0,005	0,816 ± 0,044	0,335 ± 0,069	0,249 ± 0,012
D _{2,3}	0,397 ± 0,038	1,951 ± 0,149	0,862 ± 0,040	0,632 ± 0,033
D _{2,1r}	1,119 ± 0,091	3,541 ± 0,164	1,446 ± 0,066	1,034 ± 0,049

posterior, es completamente diferente a la anterior, presenta un aspecto brillante, liso y más homogéneo que la otra cara, según se observa a título de ejemplo en la Figura IV.20. En la micrografía correspondiente a la películas B_{2,1} (Figura IV.20.a) aparecen grietas en grupos de tres provocadas por el efecto del haz o por tensiones dentro de la película evaporarse moléculas de disolvente que todavía estuvieran ocluidas en ellas. A veces, al despegar la película del electrodo quedan algunos trozos de la misma adheridos a él dejando al descubierto zonas intermedias de crecimiento (Figuras IV.21 y IV.22). Estas capas son menos lisas que la posterior presentando no obstante una apariencia bastante uniforme. Estas capas intermedias están formada por un entramado poroso más o menos abierto con zonas más lisas en un nivel inferior; una imagen ampliada de estos entramados se muestra en la Figura IV.23. Se ha estimado el tamaño de estos poros, de manera análoga a como se hizo con el tamaño de los nódulos, resultando que es bastante irregular, en el caso de la Figura IV.21.a el área y perímetro medios son $35,02 \pm 6,88 \mu\text{m}^2$ y $20,82 \pm 2,34 \mu\text{m}$, aunque el tamaño máximo y mínimo de estas magnitudes son respectivamente, 94 y $5,41 \mu\text{m}^2$ para el área y $40,07$ y $7,22 \mu\text{m}$ para el perímetro. Cabe destacar

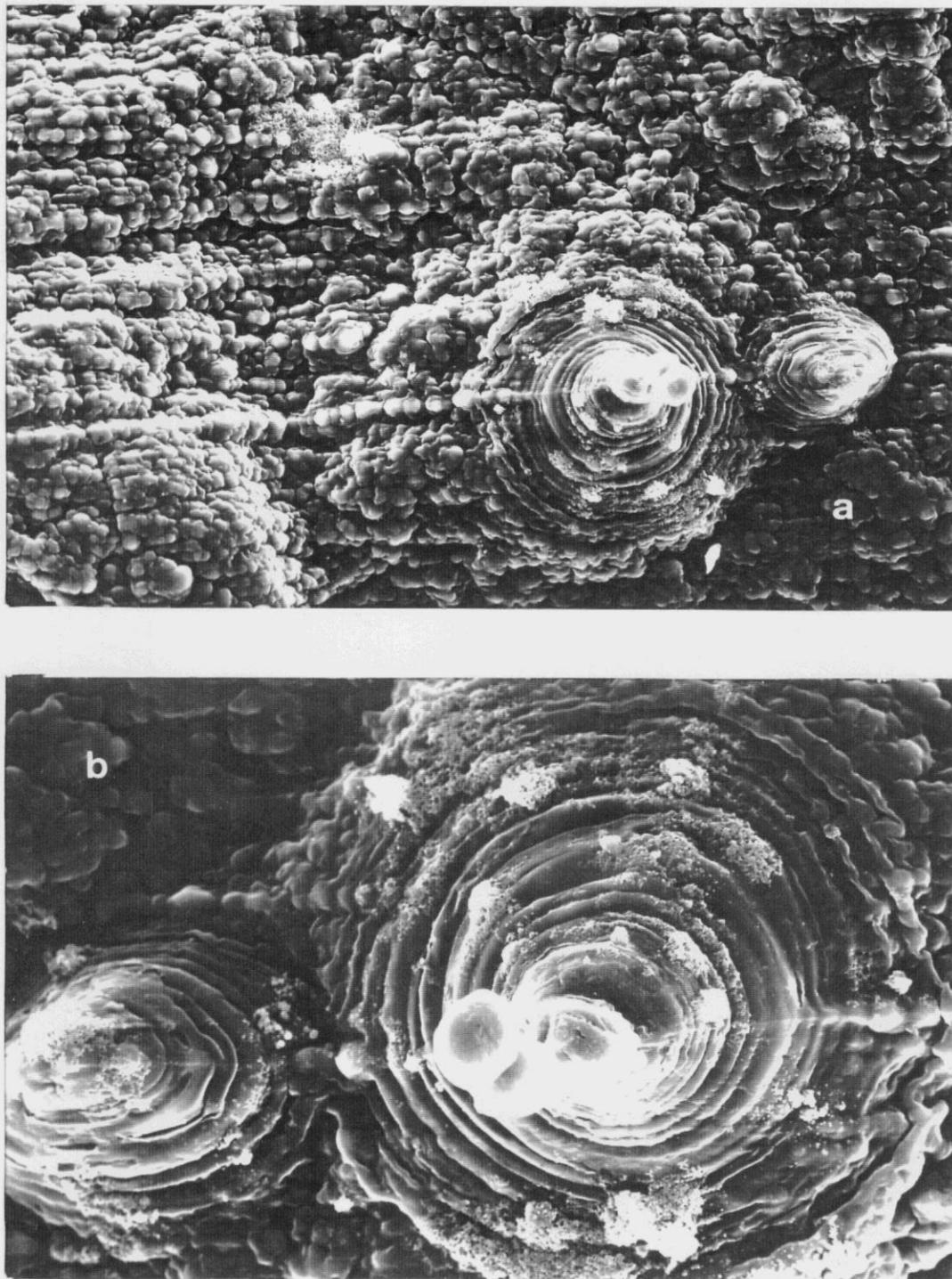


Figura IV.19. Micrografías electrónicas de barrido de formaciones dendríticas de la película B_{2,1} de PFu/CIO₄ a distintos aumentos: (a) ($\frac{10 \mu\text{m}}{\text{---}}$), (b) ($\frac{10 \mu\text{m}}{\text{---}}$).

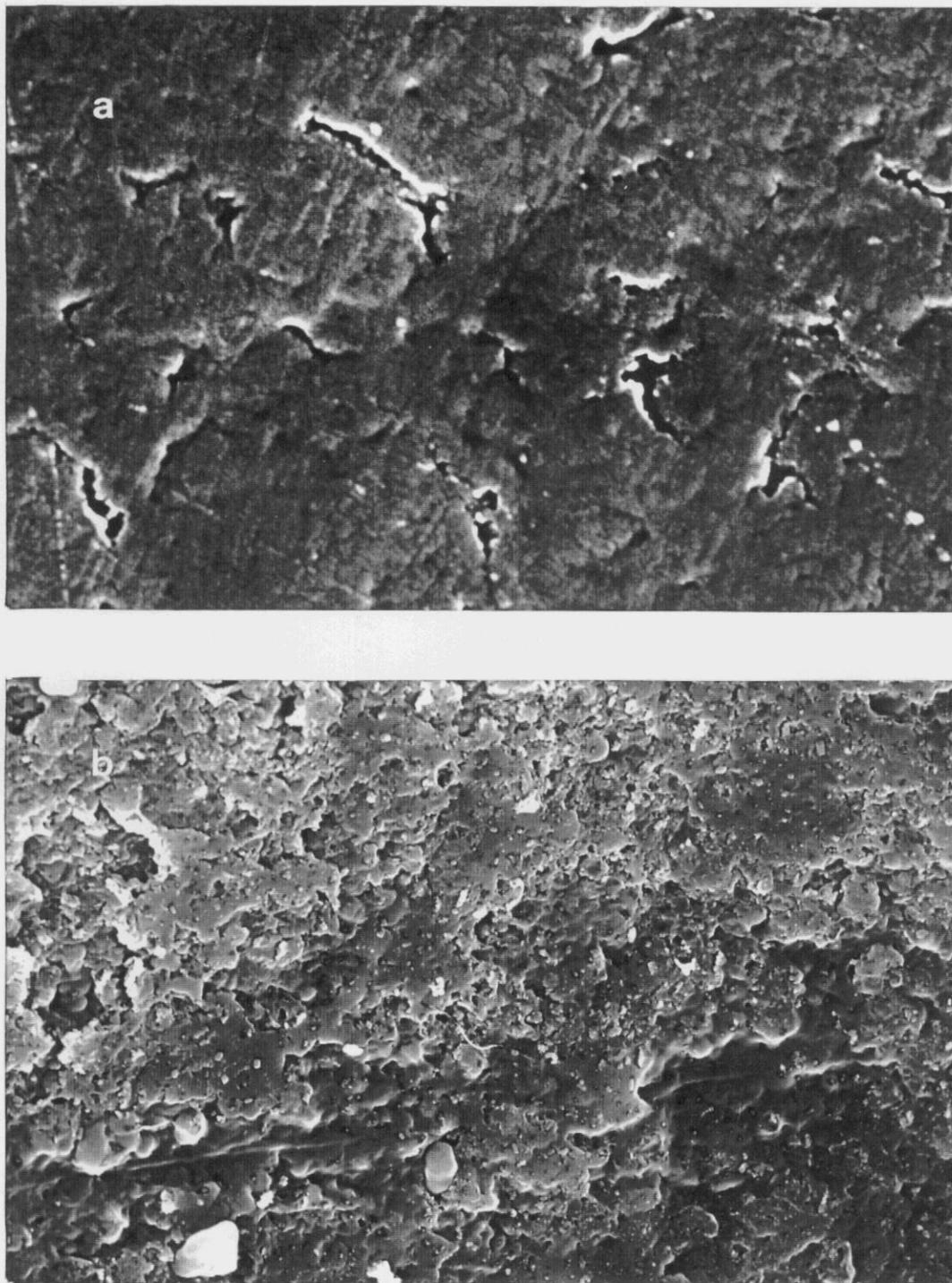


Figura IV.20. Micrografías electrónicas de barrido de la cara en contacto con el electrodo de las películas D_{2,3} de PFu/CIO₄: (a) B_{2,1} ($\overline{1 \mu\text{m}}$), (b) B_{2,3} ($\overline{10 \mu\text{m}}$).

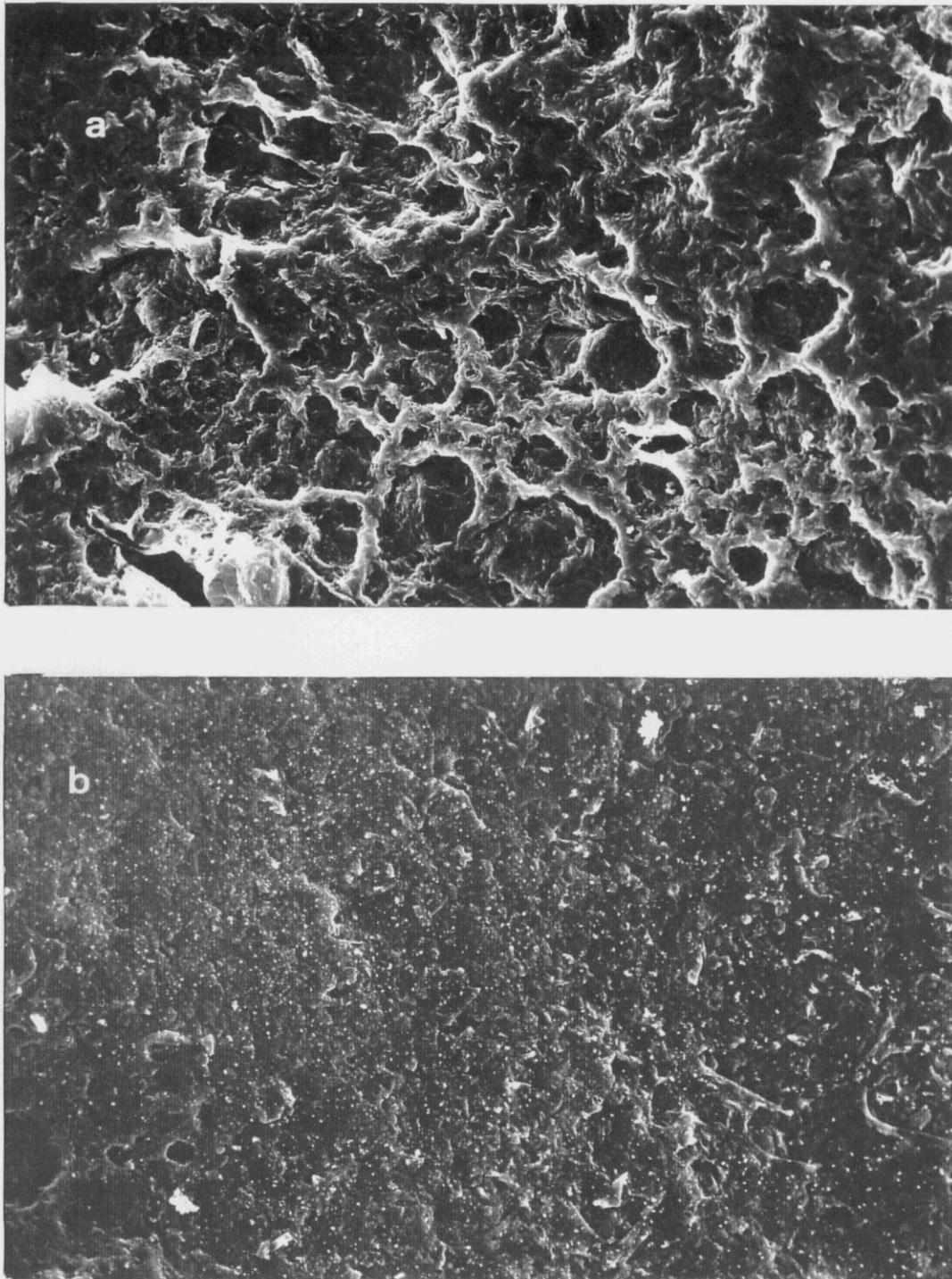


Figura IV.21. Micrografías electrónicas de barrido de una zona interna vista desde la cara posterior de las películas de PFu/CIO₄: (a) A_{2,1} y (b) A_{2,3}. ($\overline{10\ \mu\text{m}}$).

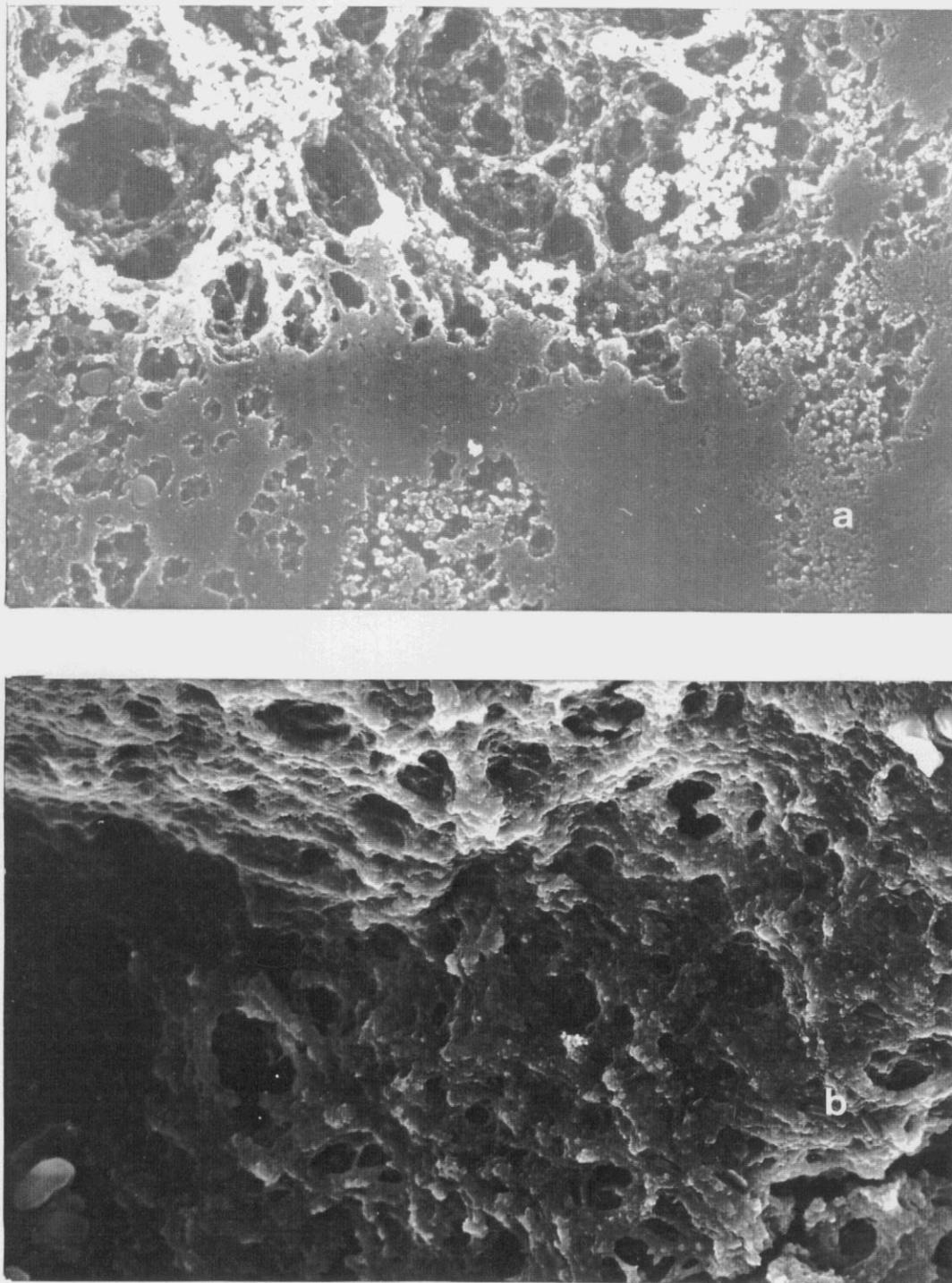


Figura IV.22. Micrografías electrónicas de barrido de la cara en contacto con el electrodo de las películas D_{2,3} de PFu/CIO₄ ($\overbrace{\hspace{1.5cm}}^{10 \mu\text{m}}$).

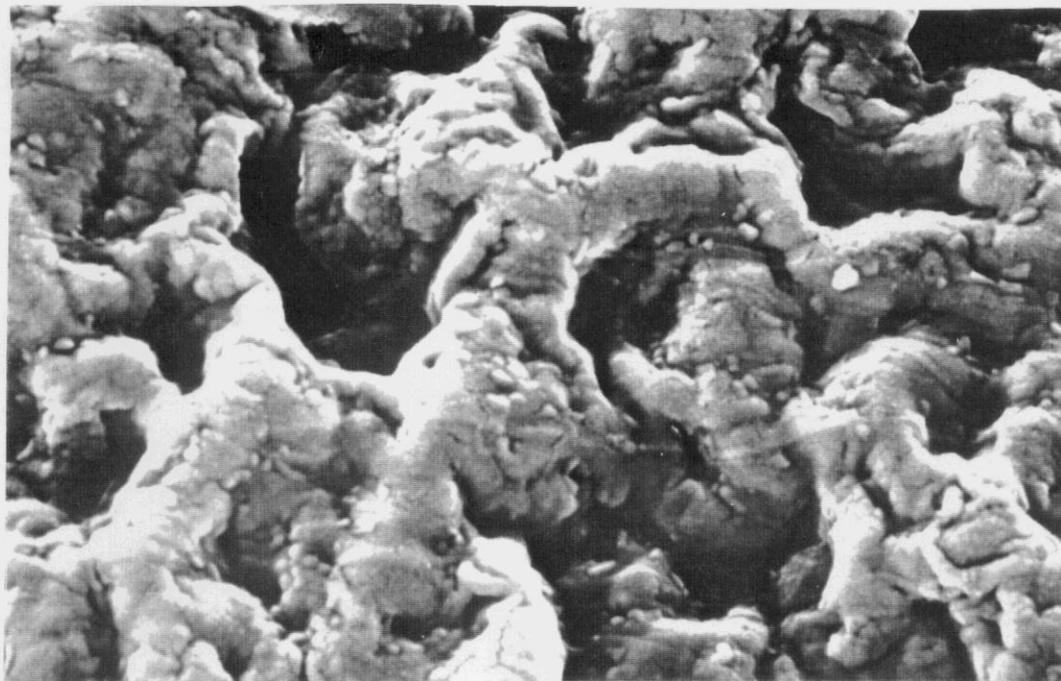


Figura IV.23. Detalle de los entramados de la película B_{2,1} de PFu/CIO₄ ($\overbrace{\hspace{1cm}}^{1 \mu\text{m}}$).

que el 80% de los poros tienen un área y perímetro comprendidos entre $5 \leq a \leq 56 \mu\text{m}^2$ y $12,5 \leq p \leq 29 \mu\text{m}$, respectivamente. No obstante existen dos poros de tamaño superior a los anteriores, cuya área y perímetro son: 284.17 y $133.39 \mu\text{m}^2$ ($n = 32$), y 65.28 y $43.56 \mu\text{m}$ ($n = 42$), respectivamente, que aparecen indicados con flechas numeradas en la Figura IV.21.a. Estos poros de mayor tamaño corresponden a uniones de otros de menor tamaño.

En la Figura IV.21.b correspondiente a una película A_{2,3} se aprecia en la parte de la izquierda la existencia de algunos poros sobre la estructura superficial. Su tamaño oscila entre $6,5$ y $79,2 \mu\text{m}^2$ para el área y $8,5$ y $37,3 \mu\text{m}$ para el perímetro, teniendo el 80 % de los poros un área $6,5 \leq a \leq 48 \mu\text{m}^2$ y $8,5 \leq p \leq 26,5 \mu\text{m}$, respectivamente.

Se ha calculado el también el tamaño de los poros existentes en la estructura de las películas D_{2,3} a partir de las imágenes de la Figuras IV.22. En la Figura IV.22.a el 80 % de los poros presenta una área y un perímetro comprendidos entre $0,65 < a < 21 \mu\text{m}^2$ y $3,0 < p < 11,6 \mu\text{m}$,

respectivamente. En la parte superior de la derecha existe un poro de mayor tamaño de área $40,6 \mu\text{m}^2$ y perímetro $28,7 \mu\text{m}$ que corresponde a la unión de otros de menor tamaño. En la Figura IV.22.b el tamaño de los poros es inferior, el 80% tiene un área y perímetro comprendido entre $0,6 < a < 11 \mu\text{m}^2$ y $2,5 < p < 7,5 \mu\text{m}$.

De todo lo anterior, se deduce que el tamaño de poro es variable dentro de un mismo nivel, pero en promedio parece mantenerse constante en toda la estructura de la película.

Con el fin de completar el estudio de la morfología interna de las películas de PFu/CIO₄ se han obtenido micrografías de fracturas transversales de las películas A_{2,1}, A_{2,3}, B_{2,1}, B_{2,3}, C_{2,1}, C_{2,3}, D_{2,1} y D_{2,3} (Figuras IV.24 y IV.27). La estructura interna consiste en una estructura laminar formada por distintas capas nodulares de PFu/CIO₄ unidas unas con otras dejando huecos intermedios, que dan a estas películas una apariencia hojaldrada. La Figura IV.28 muestra un detalle más ampliado de estas capas para la película A_{2,1}, se aprecia uno de los poros siendo las capas intermedias indicadas con flechas uniformes y lisas. La existencia de esta estructura porosa puede ser debida a dos causas. Por un lado, el crecimiento irregular de las películas, comentado anteriormente, que comienza por los bordes y se extiende hacia el centro del electrodo produciendo a la vez el crecimiento del polímero y sobre capas de película ya formadas, con lo se generan huecos y discontinuidad en el material debido a que en zonas crecen más rápidamente que otras. Y por otro lado, la alternancia en la dirección de crecimiento de las películas que pasa del plano XY al XZ.

En el ángulo inferior izquierdo de la sección transversal de la película C_{2,1} (Figura IV.26.a) se observa una capa o lámina intermedia que conserva la estructura lobular ordenada, lo que indica que no sólo existe el orden en la superficie, sino que como comprobaremos más adelante al analizar la influencia del tiempo de depósito, éste surge desde los instantes iniciales y en todas las capas de la película que se van formando. Este mismo hecho se pone de manifiesto en la Figura IV.27.a.

La estructura laminar con poros de las películas de PFu/CIO₄ puede explicar la baja conductividad de las mismas, que aumenta con el grado de humedad según estableció Kaneto²⁵. Las moléculas de agua pueden quedar atrapadas en dicha estructura creando conexiones entre distintas capas y favoreciendo la conductividad iónica del material. Estas características potencian

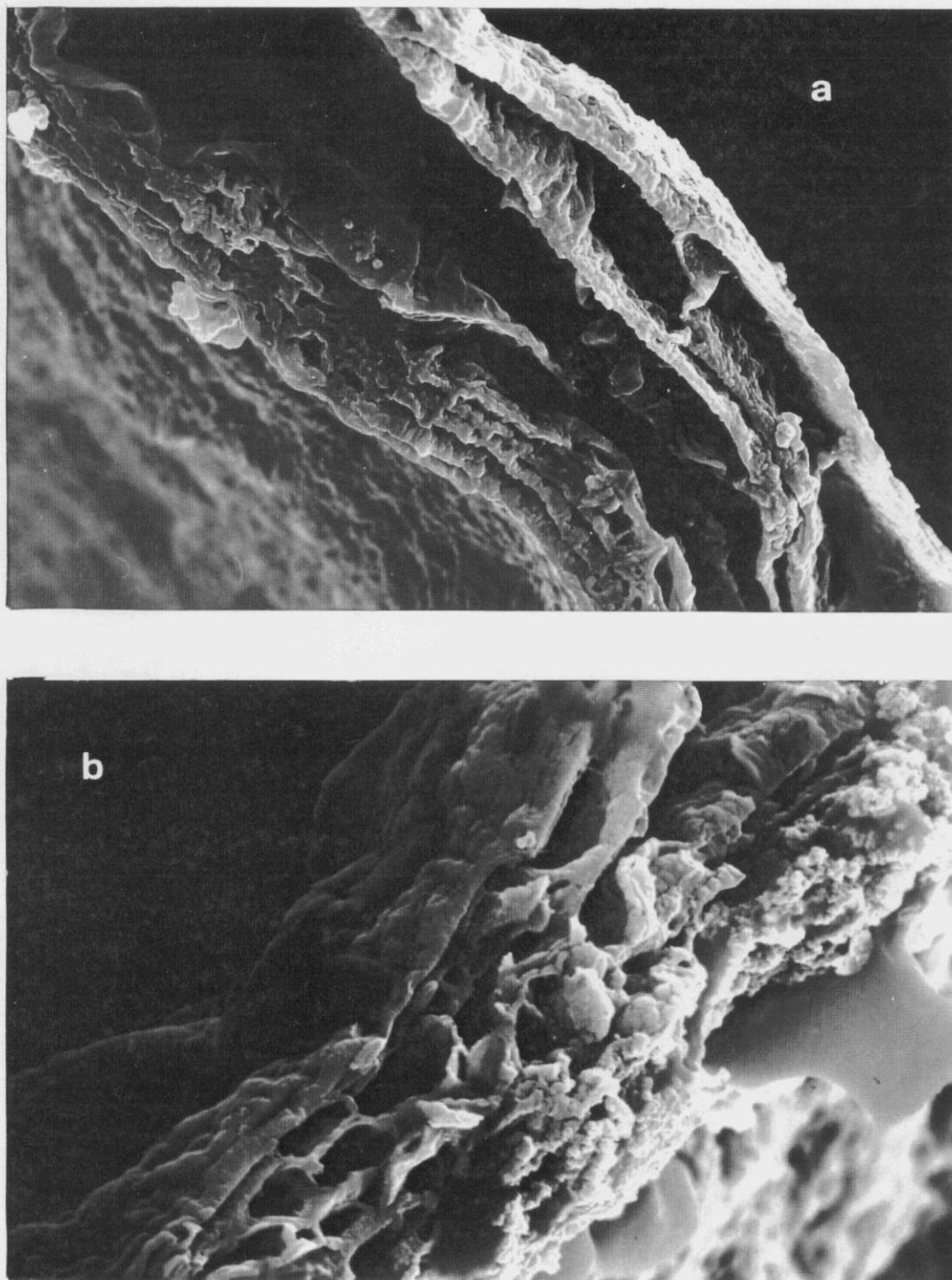


Figura IV.24. Micrografías electrónicas de barrido de las películas de PFu/CIO₄ de las secciones transversales. (a) A_{2,1} ($\underline{5 \mu\text{m}}$), (b) A_{2,3} ($\underline{2,5 \mu\text{m}}$).

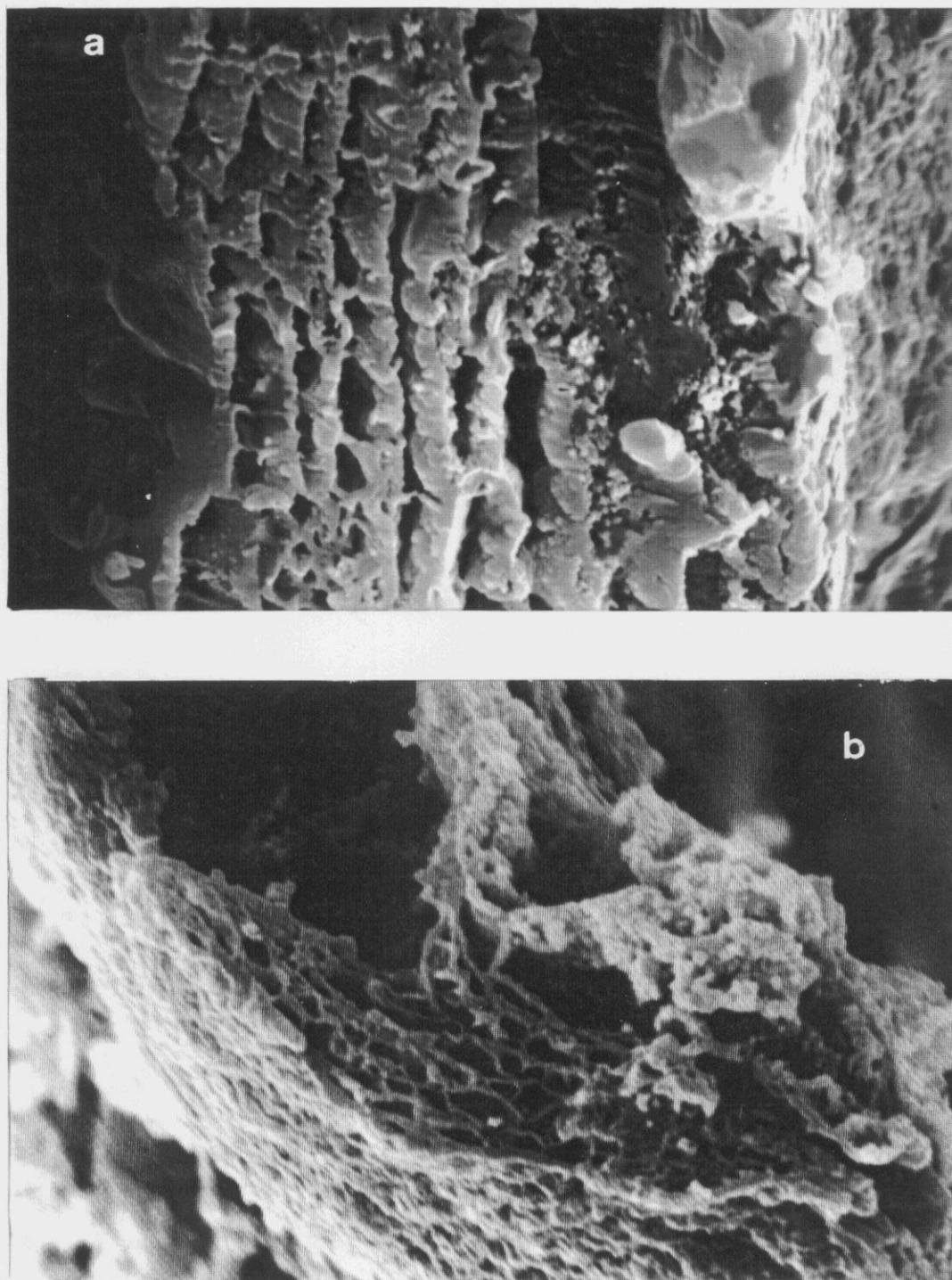


Figura IV.25. Micrografías electrónicas de barrido de las películas de PFu/CIO₄ de las secciones transversales. (a) B_{2,1} ($\underline{1 \mu\text{m}}$), (b) B_{2,3} ($\underline{2 \mu\text{m}}$).

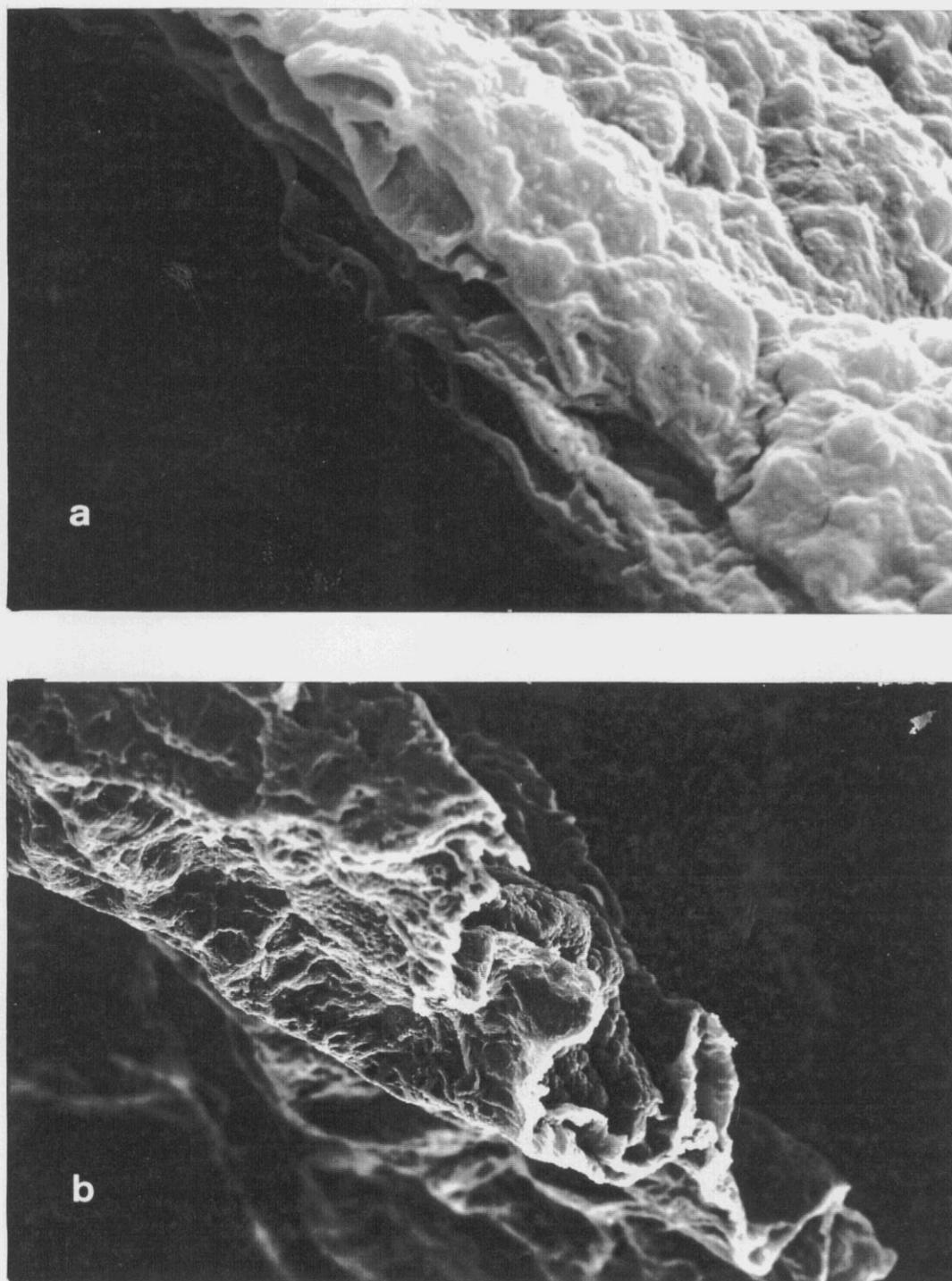


Figura IV.26. Micrografías electrónicas de barrido de las películas de PFu/CIO₄ de las secciones transversales. (a) C_{2,1} ($1\ \mu\text{m}$), (b) C_{2,3} ($50\ \mu\text{m}$).

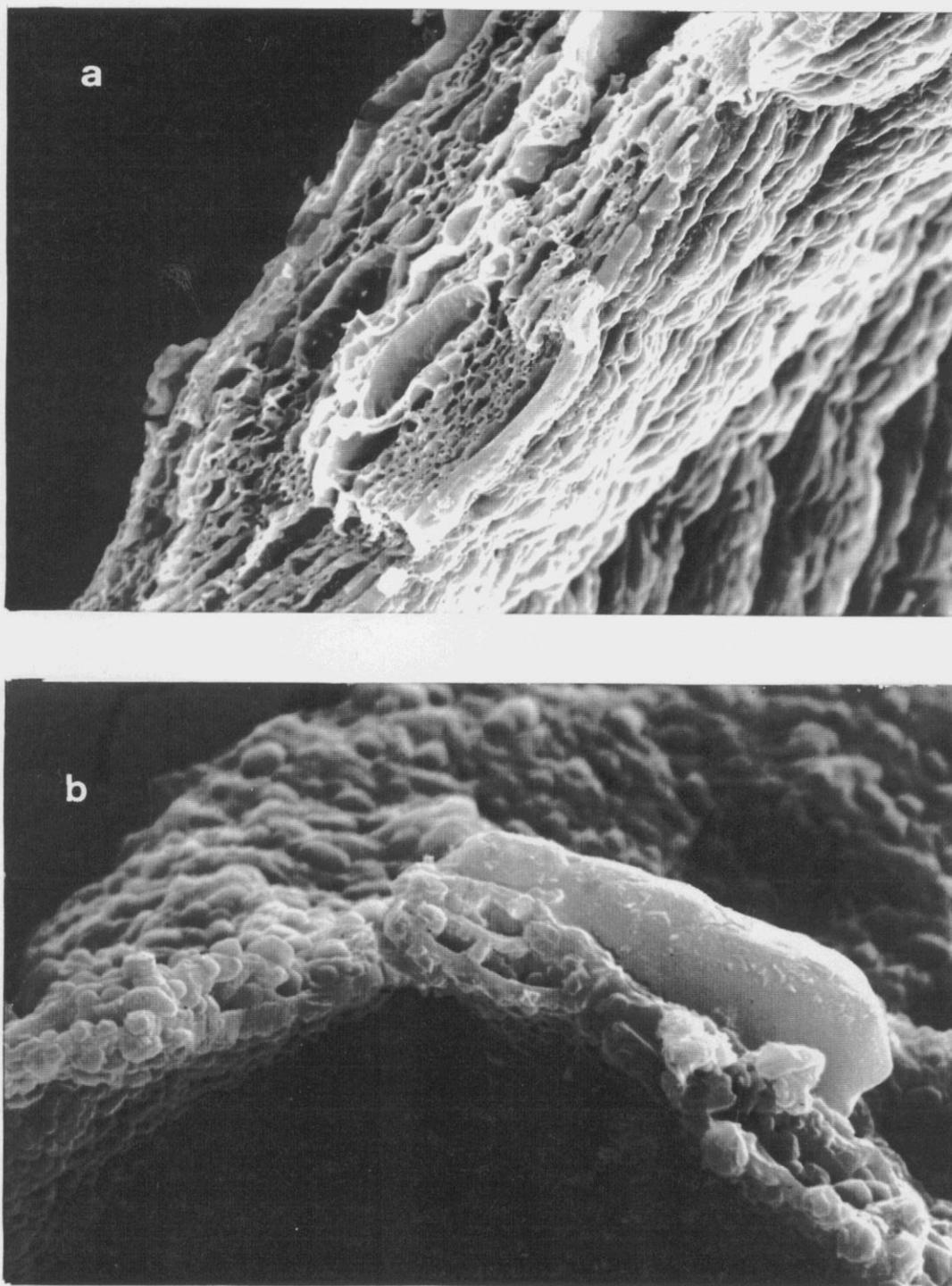


Figura IV.27. Micrografías electrónicas de barrido de las películas de PFu/CIO₄ de las secciones transversales. (a) D_{2,1} ($\underline{5 \mu\text{m}}$), (b) D_{2,3} ($\underline{2,5 \mu\text{m}}$).

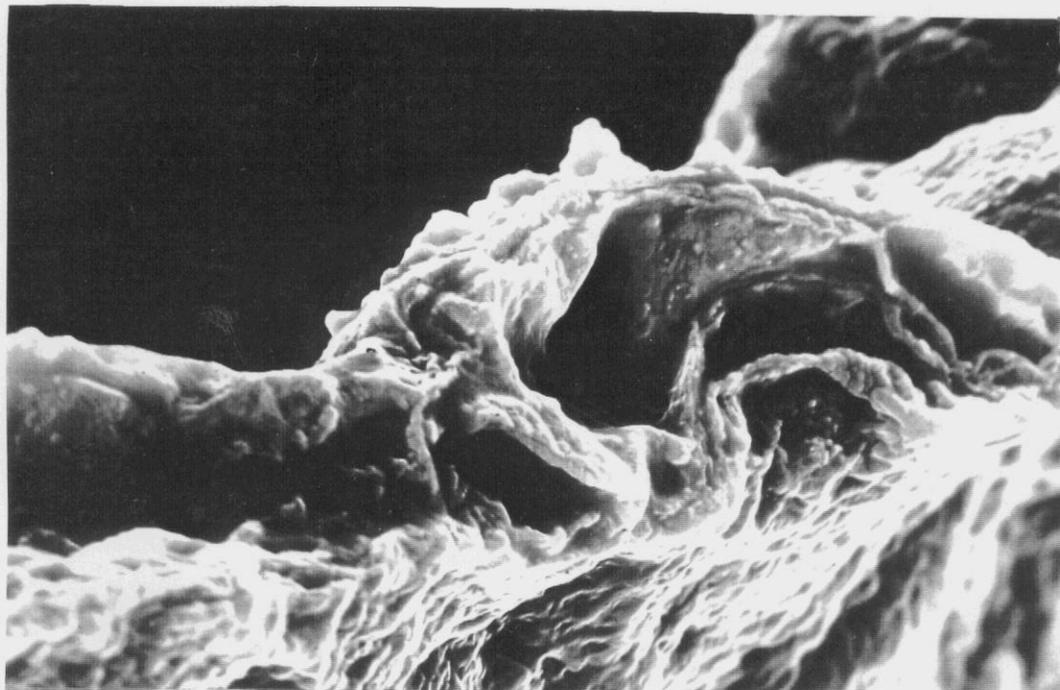


Figura IV.28. Detalle de la sección transversal de la película A_{2,1} de PFu/CIO₄. (— 5 μm —).

al polifurano como sensor de humedad, así como probablemente de diferentes tipos de gases²⁵. Este tipo de estructura porosa ha sido recientemente encontradas por Sutto y Vaughan^{190,195} también en películas de polipirrol crecidas en disolución en metanol y dopadas con ácido p-toluensulfónico. Sin embargo, la porosidad de este material es mucho menor que la de nuestras películas de PFu. Así mismo, en polianilina^{196,197} se han hallado estructuras de mayor o menor porosidad dependiendo fuertemente de las condiciones de síntesis, aunque su morfología es diferente a la encontrada en las películas de PFu/CIO₄. No obstante, en general los polímeros conductores exhiben estructuras continuas en sus secciones transversales¹⁹⁸.

Se ha procedido a analizar el tamaño de los poros de las secciones transversales calculando su área y perímetro. En la Tabla IV.2 se muestran los valores límites de estas magnitudes para las distintas películas. El tamaño de los huecos es bastante irregular aunque dentro de los valores máximos y mínimos la mayoría de los poros se distribuyen de forma más homogénea (ver

Tabla IV.2. Area y perímetro de los poros de las secciones transversales de las películas de PFu/CIO₄ de las Figuras IV.24 - IV.27.

Película	Area / (μm^2)				Perímetro / (μm)			
	Máximo	Mínimo	%	Intervalo	Máximo	Mínimo	%	Intervalo
A _{2,1}	110,5	2,8	60	2.8 - 15,0	86,6	7,3	60	7,3 - 20,0
A _{2,3}	100,0	0,18	82	0.18 - 2,5	21,2	1,5	82	1,5 - 6,5
B _{2,1}	50,3	5,5	82	5,5 - 35,0	38,7	8,1	82	8,1 - 27,5
B _{2,3}	10,4	0,02	83	0,02 - 1,0	22,4	0,09	83	0,02 - 4,75
C _{2,1}	1,8	0,1	83	0,1 - 0,8	7,3	1,4	83	1,4 - 3,7
D _{2,1}	22,2	0,1	84	0,1 - 4,0	22,1	0,4	84	0,04 - 10,3

Tabla IV.2). En general, el tamaño de estos poros es inferior a los encontrados en las secciones internas presentadas en las micrografías de Figuras IV.21 a IV.23. Dada la compacidad de la película D_{2,3} no ha sido posible encontrar en los cortes realizados la existencia de capas lo suficientemente separadas como para calcular tamaños de poro.

IV.3.3.1. Influencia del sobrepotencial de electropolimerización

No se han encontrado diferencias morfológicas importantes ni en la superficie de crecimiento ni en la cara de detrás de las películas de PFu/CIO₄ (Figuras IV.13 a IV.18). La superficie de crecimiento en todas las películas estudiadas independientemente del potencial y de la concentración analizada presenta una estructura nodular ordenada con una dirección preferente a 45° con respecto al eje longitudinal del electrodo de trabajo. Si bien, si existen diferencias en cuanto al tamaño de los nódulos, según se deduce de la Tabla IV.1. A medida que aumentamos el potencial de depósito, el tamaño de los mismos disminuye, siendo éstos más independientes. Así mismo, al aumentar η_p se comprueba que la estructura es mucho más compacta, acrecentándose la discontinuidad en el crecimiento, ya que la superficie inicial del polímero se recubre con sucesivas capas con mayor rapidez, aumentando el número de desniveles en la superficie. Es decir, al aumentar η_p aumenta la rugosidad del material (ver Figuras IV.15 y IV.16

para las películas B_{2,1} y B_{2,3}, respectivamente).

En el caso de las películas de la serie A, se ha podido determinar el tamaño de los poros de la estructura interna de las películas sintetizadas a los dos η_p analizados, encontrándose que su tamaño disminuye al aumentar el potencial si bien existe un número mayor de ellos (Figuras IV.21 y IV.22).

La sección transversal, independientemente de la película de PFu/ClO₄ estudiada, presenta, como se ha comentado anteriormente, una estructura en capas conectadas unas a otras. Sin embargo, se observa un comportamiento diferente su porosidad al aumentar el potencial de depósito según que la concentración de furano se igual (películas A y B) o el doble de la de perclorato sódico (películas C y D). Al aumentar el potencial de depósito en las películas A y B, resultan más esponjosas, exhiben un mayor número de poros, pero más pequeños (Figuras IV.24 y IV.25). Estas Figuras muestran nítidamente la estructura de la sección transversal de las películas de PFu/ClO₄ que recuerda a un panal de abejas u hojaldre. Por el contrario, en el caso de las películas C y D al aumentar el potencial de depósito los huecos encontrados son de mayor tamaño y menos numerosos (ver Figuras IV.26 y IV.27).

IV.3.3.2. *Influencia de las concentraciones de electrolito y monómero*

Se ha analizado la influencia de la concentración de electrolito y de monómero en la morfología de las películas de PFu/ClO₄ sintetizadas a $\eta_p = 2,1$ y $2,3$ V(ECS).

Aunque la morfología superficial de las películas de PFu/ClO₄ es constante independientemente de la película analizada se detectan ciertas diferencias dependiendo de si la concentración de furano es igual o doble de la de perclorato. En el primer caso, al aumentar la concentración de 0,1 M a 0,2 M (películas A y B, respectivamente), se aprecia un aumento del tamaño de los nódulos a 2,1 V (ECS) y una disminución de tamaño del poro a los dos η_p estudiados. Mientras que si $[Fu] = 2[NaClO_4]$ el tamaño de los nódulos, así como el de los poros es menor.

Si aumentamos la concentración de Fu al doble manteniendo la concentración de NaClO₄,

constante, es decir, al pasar de películas A a C y de películas B a D (según la concentración de furano se igual a 0,1 ó 0,2 M), se observa un comportamiento diferente en función del sobrepotencial de electropolimerización analizado, análogamente a lo que se detecta en el estudio de FTIR (ver apartado III.3.3). Al aumentar la concentración de furano, el tamaño de los nódulos observados en la superficie en crecimiento es menor cuando $\eta_p = 2,1$ V (ECS) y mayor a $\eta_p = 2,3$ V (ECS). Así mismo, la rugosidad o la existencia de desniveles en la cara en crecimiento es mucho mayor al aumentar la concentración de furano (Figura IV.13 y IV.17, y IV.15 y IV.16.a). Al aumentar la concentración de furano, según se comentó en el apartado II de esta Memoria, la formación de la película es mucho más rápida, el electrodo se recubre totalmente en un t_a inferior, lo que afecta al tamaño de los núcleos que crecen más deprisa, pero con un tamaño menor y aumentando la rugosidad. Así mismo, las capas formadas son más finas. En cuanto al tamaño de poro calculado de las secciones transversales (ver Tabla IV.2) se deduce que el aumento de la concentración de furano lleva consigo una disminución del tamaño de poro, y un aumento en su número a ambos sobrepotenciales. La mayor porosidad se ha encontrado en las películas D.

Cabe destacar que la película D_{2,1} es menos rugosa que las anteriores, es como si el crecimiento al ser más rápido y necesitar menos tiempo para un recubrimiento total del electrodo hubiera provocado una mayor homogeneidad. Los desniveles en capas sucesivas son más pequeños que a otras concentraciones estudiadas manteniendo el sobrepotencial constante (ver Figuras IV.13, IV.15, IV.17, IV.18.a). Así mismo se observa que los nódulos están más separados, son más independientes y de menor tamaño que cuando la concentración de furano y de perclorato sódico son iguales (Tabla IV.1).

Así mismo, al acomparar el aumento de la concentración de NaClO₄ manteniendo la concentración de Fu constante e igual a 0.2 M, es decir, películas C y B, no se observa una diferencia sustancial en la morfología (ver Figuras IV.15 a IV.17), si bien el tamaño de los nódulos y la porosidad del material es mayor en las películas B, siendo el espesor de sus distintas capas menor.

IV.3.3.3. *Influencia del tiempo de electropolimerización*

Se ha procedido al estudio de distintas películas A_{2,8} de PFu/CIO₄, sintetizadas a distintos tiempos de polimerización, con el fin de poder establecer la evolución de su morfología tanto durante los primeros instantes de nucleación, como la del t_d.

En la Figura IV.29.a se muestra el recubrimiento inicial del borde superior del electrodo de platino durante el primer segundo de polimerización, la diferente tonalidad de grises indica un crecimiento irregular existiendo unas zonas más gruesas que otras. El crecimiento del depósito, como ya se ha comentado comienza en los bordes del electrodo y se extiende hacia el centro. Las áreas más oscuras en el borde superior del electrodo corresponden a zonas cubiertas con las primeras formaciones de crecimiento y se observa que están formadas por nódulos ordenados en una dirección preferente 45° respecto al borde longitudinal del electrodo (Figura IV.29.b). Se ha calculado el tamaño de estos nódulos evitando el solapamiento de los mismos encontrando un área y perímetro pequeños, 0,65 nm² y 2,54 nm, respectivamente (ver Tabla IV.3). Ambos valores se han calculado suponiendo una distribución normal para el número de nódulos analizado, pues ambas magnitudes verifican el test de Kolmorov-Smirnov. Este tamaño de nódulos se ha encontrado en otras áreas del electrodo entre los crecimientos más gruesos. En la parte central de la Figura IV.30.a se detecta un hueco que permite ver distintas capas de crecimiento ordenadas con tamaño de nódulos más pequeño. Es interesante resaltar que en sólo un segundo de tiempo de electropolimerización se han formado distintos niveles de crecimiento.

La diferencia de niveles de crecimiento, y por tanto, espesores se detecta también en otras partes de la película A_{2,8}(1). En la Figura IV.30.b se observan dos capas perfectamente delimitadas; la parte inferior de la micrografía corresponde a un crecimiento más desarrollado que se extiende sobre la primera capa formada (parte superior de la imagen). El tamaño de los nódulos de la parte superior de la imagen es similar al de las Figuras IV.29.b, mientras que la zona inferior presenta nódulos mayores, existiendo incluso uniones entre ellos (Figura IV.31.a).

En la Figura IV.31.b se muestra la parte central del electrodo, es decir, el límite de crecimiento de la película sobre el electrodo de platino. La zona inferior derecha muestra una formación inicial de núcleos de crecimiento de tamaño muy pequeños orientados sobre el electrodo de platino. Sobre éstos nódulos se aprecian formaciones de mayor tamaño a medida que

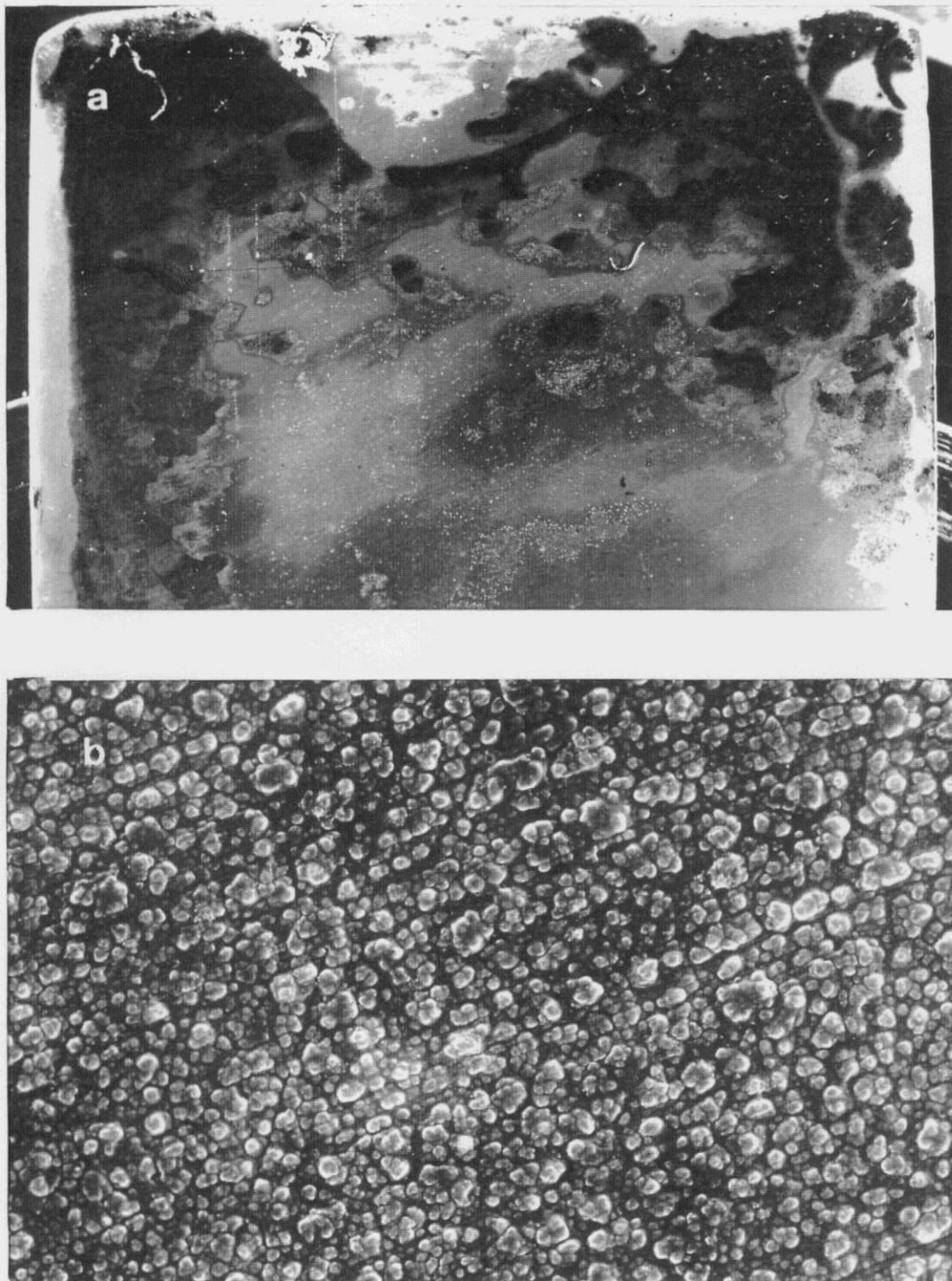


Figura IV.29. Micrografías electrónicas de barrido de la película A_{2,8}(1): (a) ($\underline{0,5 \mu\text{m}}$),
(b) ($\underline{5 \mu\text{m}}$).

Tabla IV.3. Características relativas al tamaño de los nódulos de las películas A_{2,8} según el tiempo de depósito: área, perímetro, diámetro máximo y mínimo, respectivamente.

t _d	Area μm ²	Perímetro μm	D _{máximo} μm	D _{mínimo} μm	n° de nod/μm ²
1	0,660 ± 0,027	2,648 ± 0,224	1,145 ± 0,057	0,777 ± 0,051	1,51
4	1,293 ± 0,093	3,843 ± 0,171	1,487 ± 0,058	1,144 ± 0,050	0,77
10	1,043 ± 0,102	3,478 ± 0,197	1,400 ± 0,076	0,991 ± 0,053	0,96
300	1,062 ± 0,089	3,464 ± 0,166	1,424 ± 0,058	1,001 ± 0,048	0,94
600	1,193 ± 0,071	3,788 ± 0,131	1,537 ± 0,056	1,057 ± 0,041	0,84
1800	1,610 ± 0,120	4,359 ± 0,205	1,735 ± 0,082	1,248 ± 0,051	0,62
4400	1,451 ± 0,116	4,104 ± 0,195	1,655 ± 0,070	1,171 ± 0,063	0,69
6000	1,528 ± 0,127	4,198 ± 0,189	1,633 ± 0,066	1,225 ± 0,057	0,65
CE	0,308 ± 0,026	1,851 ± 0,091	0,722 ± 0,032	0,557 ± 0,026	3,25

nos alejamos del centro hacia el borde superior del electrodo o de la imagen, siendo más uniformes y de mayor tamaño. Incluso se detectan algunos conjuntos formados por varios núcleos de menor tamaño existiendo un solapamiento inicial de los mismos. La zona inferior del electrodo también aparece recubierta por película de PFu/CIO₄ con distintos niveles de crecimiento aunque el tamaño de los nódulos es menor, aproximadamente la mitad.

Es importante insistir en que la estructura ordenada observada en películas sintetizadas a mayor tiempo de depósito existe desde los instantes iniciales del crecimiento, destacando que no se ha sometido al electrodo de platino a ningún tratamiento previo para provocar en él una dirección preferente. Los núcleos crecen orientados y las cadenas de PFu/CIO₄ se alinean siguiendo una dirección paralela al sustrato desde los primeros instantes, análogamente a lo encontrado por otros autores para el Ppy¹⁹⁹.

Al aumentar el tiempo de electropolimerización a 4 segundos (películas A_{2,8}(4)), el crecimiento sobre el electrodo de platino evoluciona hacia la zona central del mismo, a la vez que aumenta el espesor de la película. En la Figura IV.32.a se observa el límite de crecimiento de la

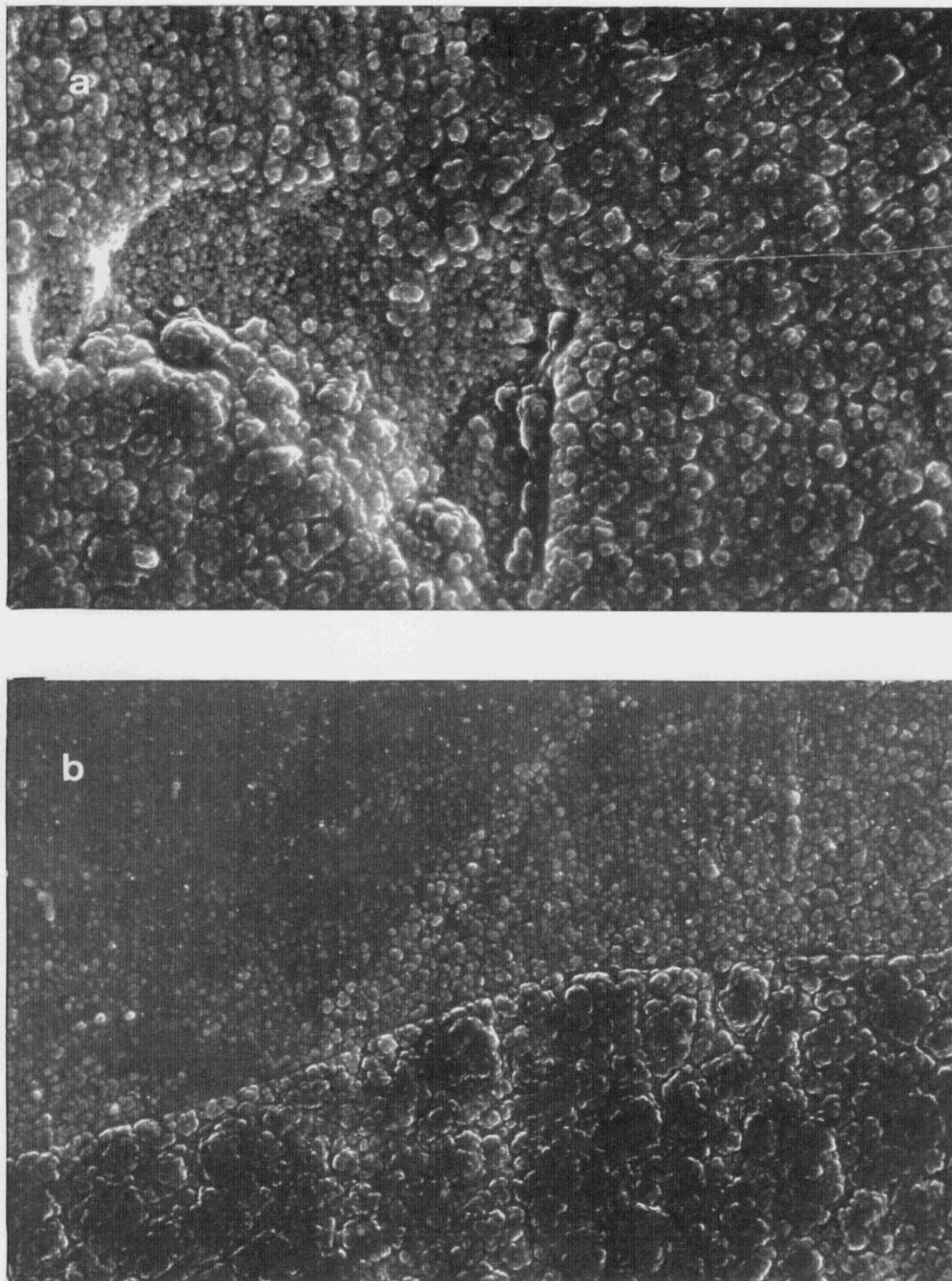


Figura IV.30. Capas de crecimiento correspondientes a distintas zonas de la película A_{2,8}(1): (a) ($\overbrace{\hspace{1.5cm}}^{10 \mu\text{m}}$), (b) ($\overbrace{\hspace{1.5cm}}^{10 \mu\text{m}}$).

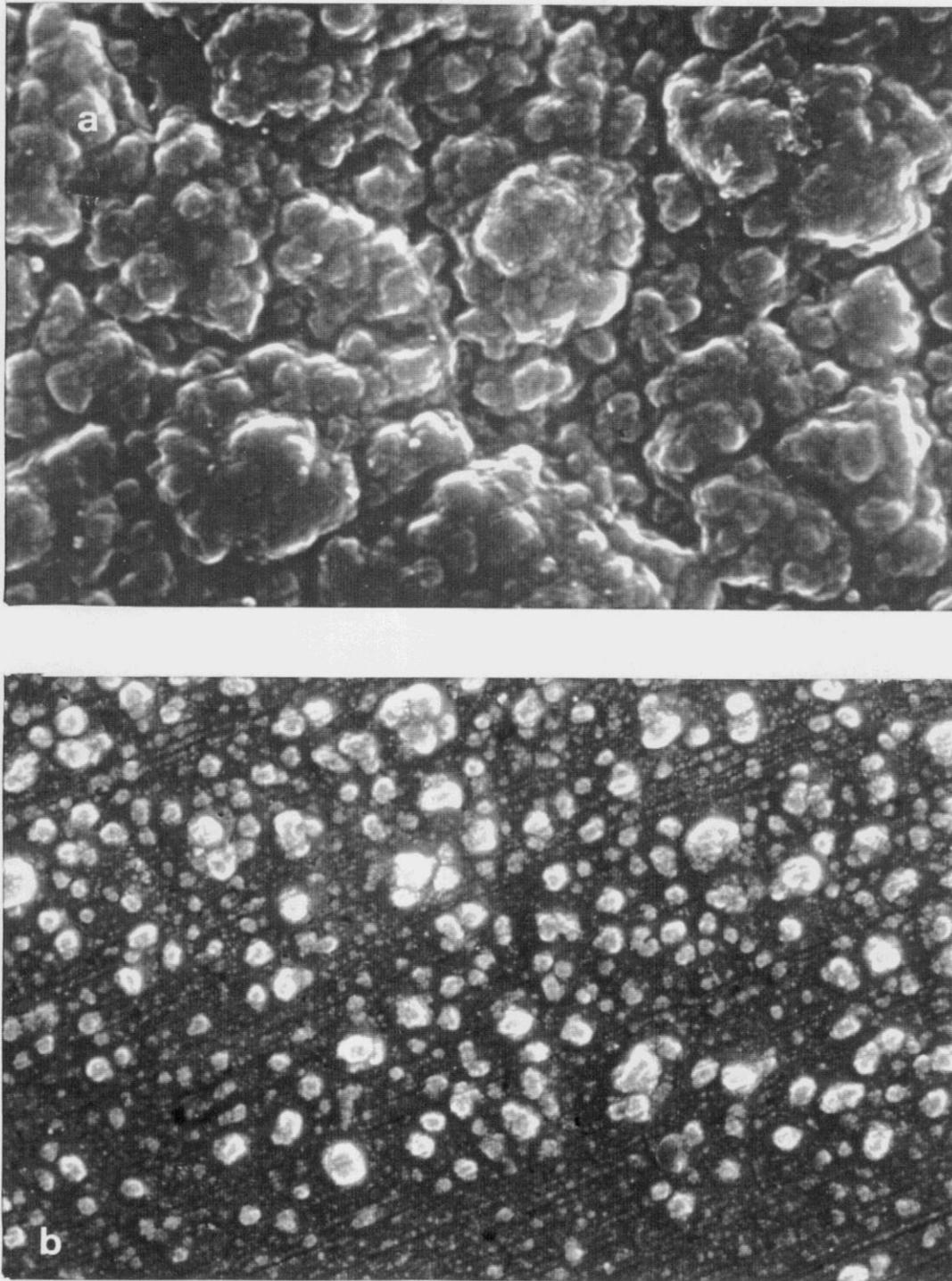


Figura IV.31. Micrografías electrónicas de barrido de la película A_{2,8}(1) en la que se muestran distintos tamaños de nódulos (a) ($1 \mu\text{m}$), (b) ($2,5 \mu\text{m}$).

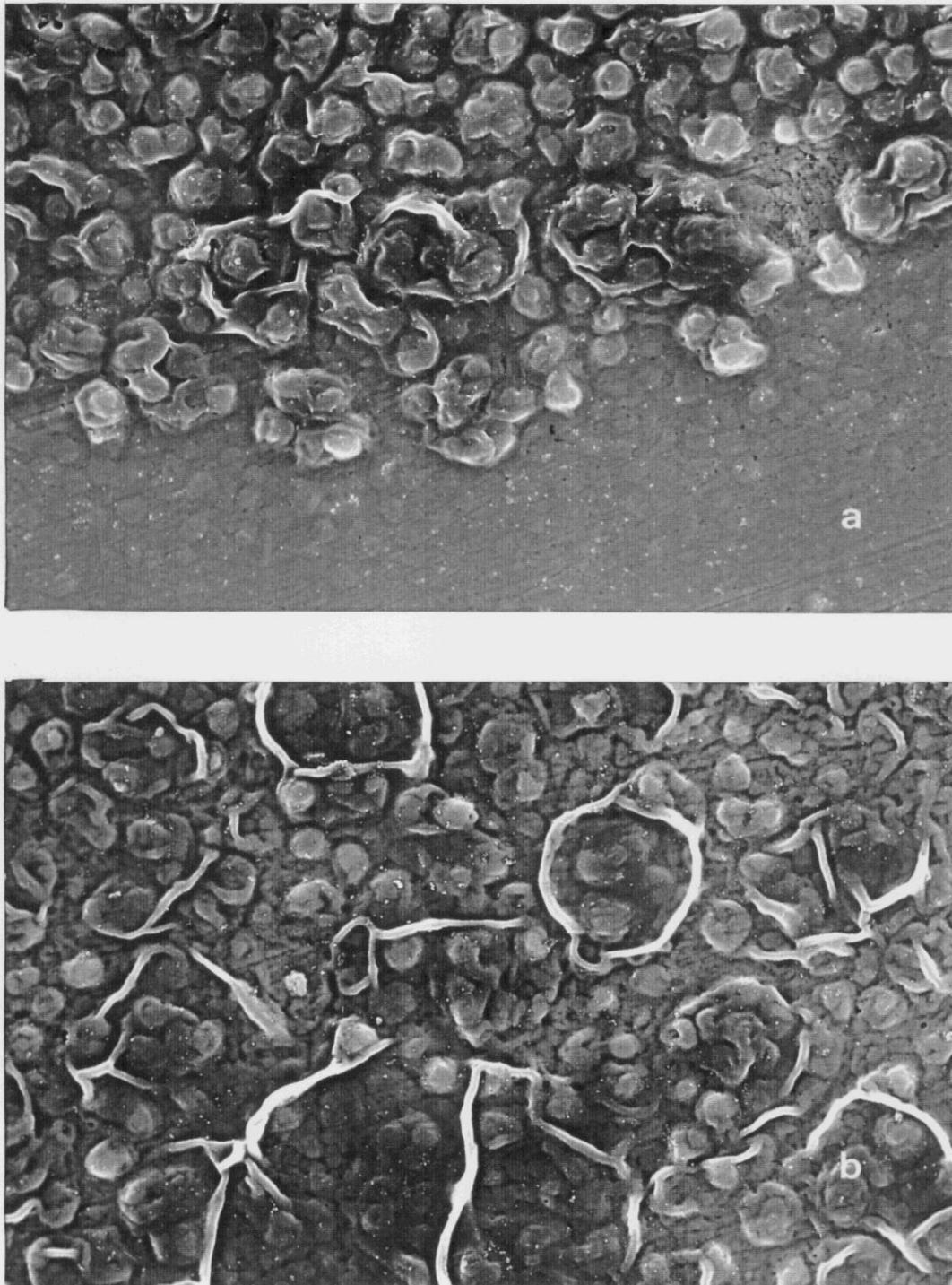


Figura IV.32. Micrografías electrónicas de barrido de la película A_{2,8}(4): (a) Límite de crecimiento ($\underline{5 \mu\text{m}}$), (b) Zona central ($\underline{5 \mu\text{m}}$).

película permitiéndo ver el Pt y dos niveles de formación de nódulos. El tamaño de los nódulos de las dos zonas de crecimiento observadas son distintos. En la parte superior aparecen nódulos unidos, formádo conjuntos de mayor tamaño ($4,3 \pm 0,6 \mu\text{m}^2$ y $7,189 \pm 0,54 \mu\text{m}$). Sobre estas formaciones se aprecian unos hilos más brillantes, dichas formaciones no sólo aparecen en el límite del crecimiento, sino también en zonas más internas, algunas de ellas se hallan formando círculos perfectamente definidos (Figura IV.32.b). En algunos casos se desarrollan a partir de estas formaciones dendríticas que producen el crecimiento perpendicular. En la Figura IV.33.a se muestra un detalle de una estructura dendrítica, formada por círculos concéntricos de tamaño decreciente según se aleja de la superficie del electrodo (ver Tabla IV.4). Los círculos concéntricos se hallan formando a su vez por nódulos que están fuertemente unidos y que en algunos casos aparecen como un conjunto único. Las formaciones dendríticas no sólo se observan en los límites del crecimiento sobre el electrodo, sino que se hallan distribuidas por toda la película.

Tabla IV.4. Area y perímetro de la formación dendrítica observada en la Figura IV.33.a en función de su separación creciente al electrodo, s.

s	Area μm^2	Perímetro μm
1	0,18	1,64
2	3,42	6,82
3	5,55	8,59
4	11,73	12,64
5	26,54	18,68
6	35,72	21,95
7	58,60	27,43
8	77,17	31,63
9	121,07	39,88

Una imagen de la parte superior del electrodo con distintos niveles de crecimiento se muestra

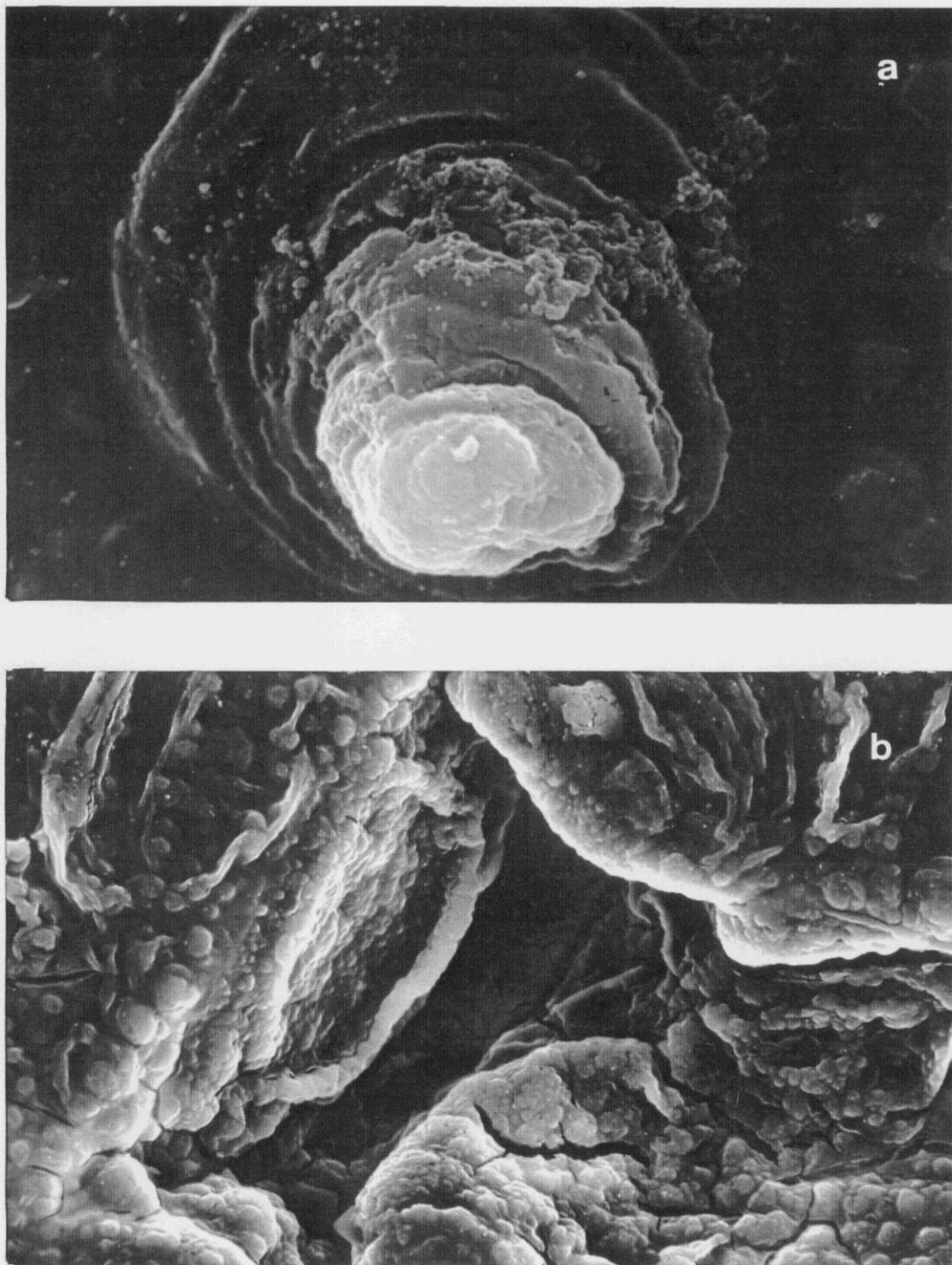


Figura IV.33. Micrografías electrónicas de barrido de la película A_{2,8}(4): (a) Detalle de una formación dendrítica ($1\ \mu\text{m}$), (b) Distintos niveles de crecimiento ($10\ \mu\text{m}$).

en la Figura IV.33.b. En ella se pone de manifiesto la existencia de diversas capas todas ellas formadas por una estructura ordenada bastante regular con un hueco en el centro. En la zona de la izquierda se observa un borde. En él es como si los núcleos al formarse unos sobre otros cambiasen su orientación en un momento determinado para crecer en círculo (flecha). Así mismo, en la zona superior aparecen como hilos formados también por nódulos más fuertemente unidos, simulando un plano que se ha replegado en el crecimiento. Las grietas existentes pueden ser debidas a las tensiones provocadas por la evaporación de restos de disolvente, lo que permite en algunos casos ver zonas intermedias del material.

A continuación, pasaremos a analizar las películas sintetizadas a un tiempo de electropolimerización de 10 segundos, películas A_{2,8}(10). En este caso como en los anteriores no existe todavía un recubrimiento total del electrodo. En la Figura IV.34.a se muestra una imagen de la zona recubierta más próxima al borde superior del electrodo. Como puede observarse se sigue manteniendo la estructura nodular ordenada en una dirección preferente 45°, de tamaño nodular similar a las películas sintetizadas a 4 s existiendo diferentes niveles de crecimiento. Sobre la estructura nodular aparecen algunas formaciones denominadas anteriormente hilos, así como la existencia de grietas que permiten la existencia de diversas capas.

En una zona intermedia del electrodo se observan las formaciones dentríticas (Figura IV.34.b) sobre los nódulos ordenados en una dirección preferente. Las dentritas tienden a alinearse en una dirección. Así mismo, se siguen manteniendo distintos niveles de crecimiento. En la Tabla IV.5. se muestra el tamaño de las dentritas siendo este superior al obtenido en el caso de las películas A_{2,8}(4).

Una vez analizada, la morfología de las películas de PFu/ClO₄ del tipo A_{2,8} en los primeros instantes de nucleación, procederemos a estudiar la influencia del tiempo de electropolimerización en la morfología de las mismas cuando el electrodo está totalmente recubierto, ésto es, a partir de 300 s. En estas condiciones ya es posible estudiar ambas caras de la película, así como sus secciones transversales.

En la Figuras IV.35.a se muestra la cara de crecimiento de la película A_{2,8}(358) en la que se pueden identificar nódulos de un tamaño similar a los obtenidos en las películas A_{2,8}(10). En el crecimiento de éstas películas se observan líneas en donde este no ha tenido lugar creando

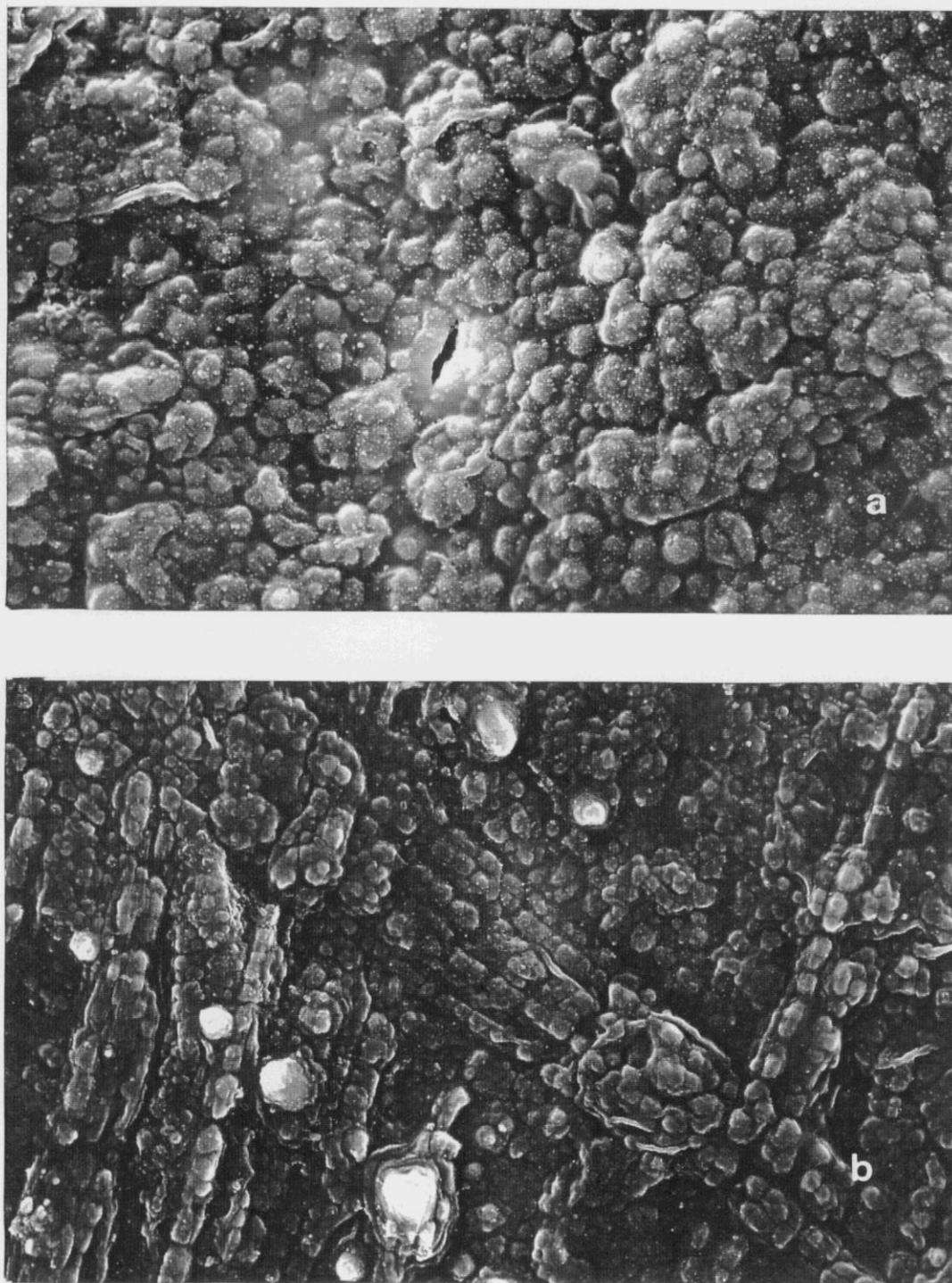


Figura IV.34. Micrografías electrónicas de barrido de la película $A_{2,8}(10)$: (a) Borde superior ($5 \mu\text{m}$), (b) Zona central ($5 \mu\text{m}$).

Tabla IV.5. Area y perímetro de dentritas en las películas A_{2,8}(10) de PFu/ClO₄ en función de su separación creciente al electrodo, s.

s	Area μm ²	Perímetro μm
1	1,69	4,01
2	29,45	18,67
3	61,12	28,00
4	113,58	37,57
5	200,36	49,99
6	411,03	72,72
7	744,11	99,14
8	1205,27	123,41
9	2010,06	160,78
10	2629,06	184,86
11	3855,82	226,79
12	4337,25	237,99
13	4997,40	254,51
14	5478,23	264,65
15	6366,29	286,74
16	7033,27	304,19
17	8649,92	338,20

discontinuidades en el material. La cara en contacto con el electrodo durante el crecimiento se muestra en la Figura IV.35.b, siendo más lisa aunque se distingue una especie de entramado que podría corresponder a las formaciones circulares denominadas antes hilos.

En la Figuras IV.36 se muestran dos imágenes con distintos aumentos de una sección transversal de las películas A_{2,8}(358). Aparece en ellas una estructura en capas en las que se detectan los nódulos y crecimientos perpendiculares que conectan unas a otras, formando la estructura hojaldrada, similar a la observada en películas de PFu/ClO₄ sintetizadas en otras

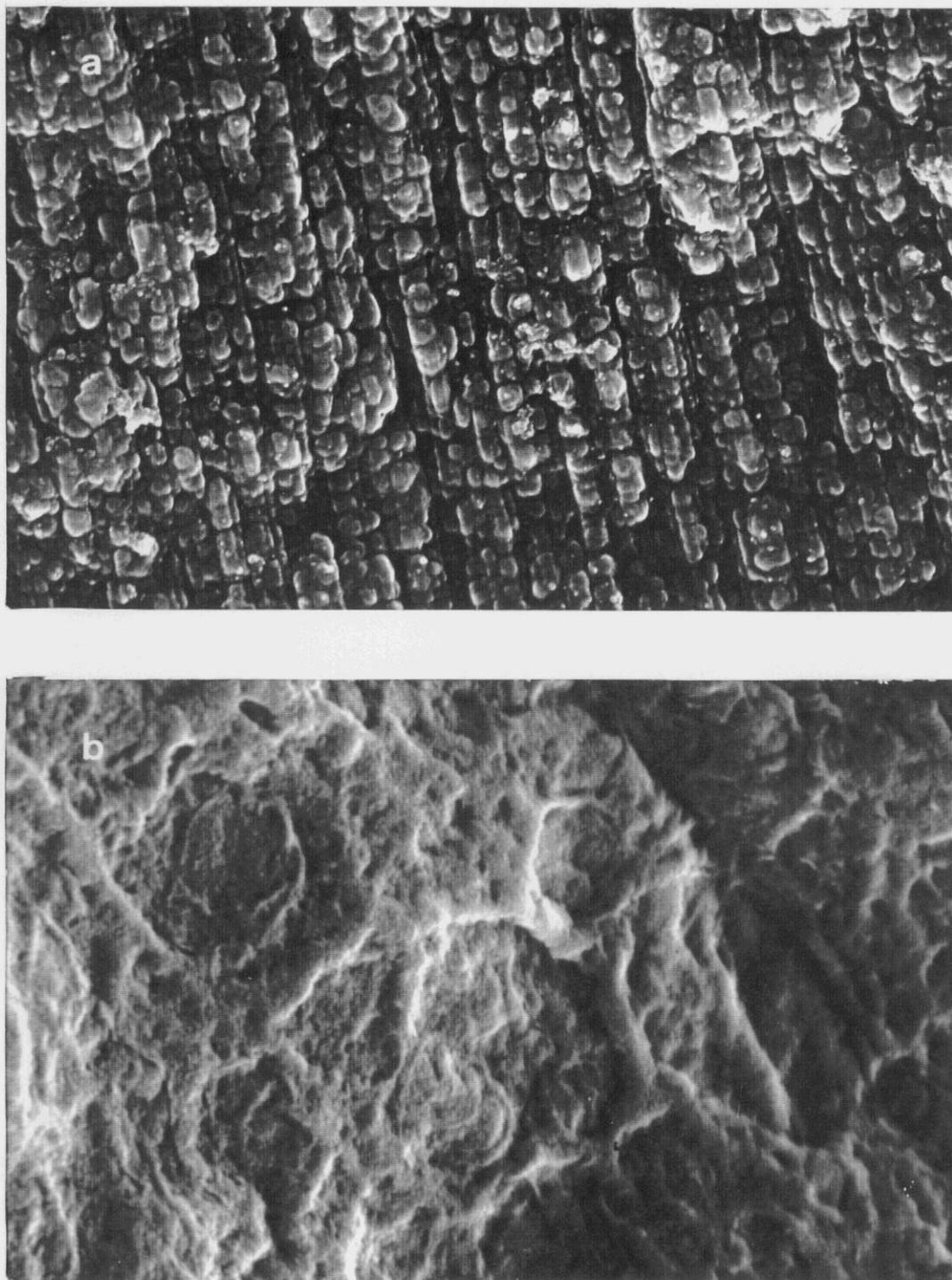


Figura IV.35. Micrografías electrónicas de barrido de la película A_{2,8}(358) de PFu/ClO₄. (a) Cara de crecimiento ($\underline{5 \mu\text{m}}$), (b) Cara en contacto con electrodo ($\underline{2,5 \mu\text{m}}$).

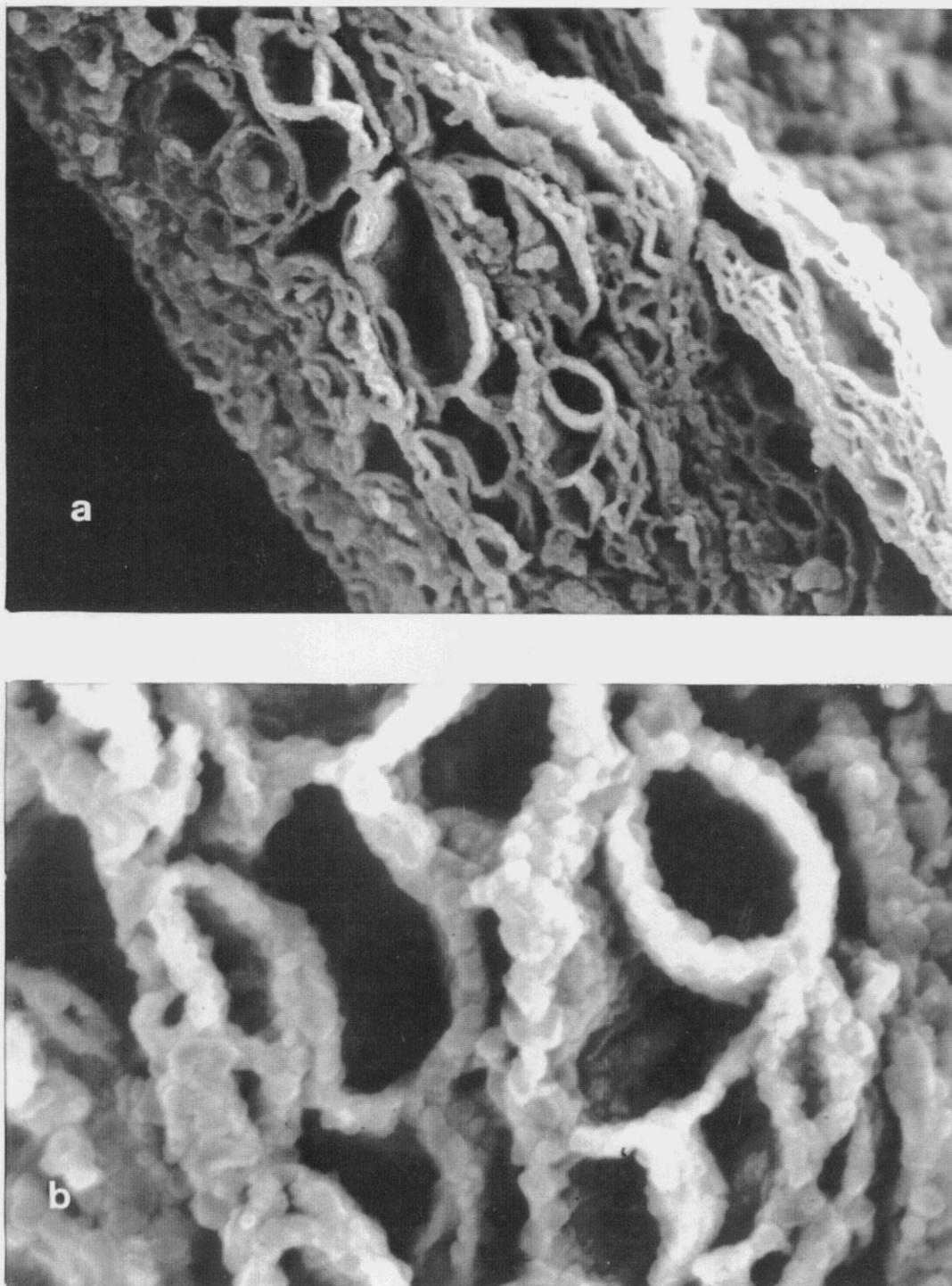


Figura IV.36. Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de la película $A_{2,8}(358)$ de PFu/CIO₄ a distintos aumentos distintos: (a) ($\overline{5 \mu\text{m}}$), (b) ($\overline{1 \mu\text{m}}$).

condiciones. Las cavidades o poros existentes son irregulares. Aproximadamente el 60 % de los poros se encuentra en el intervalo: $0,05 \leq a \leq 1 \mu\text{m}^2$ y $2,0 \leq p \leq 6,0 \mu\text{m}$, no superando en el área el valor $4 \mu\text{m}^2$ excepto para dos poros indicados con flechas en la Figura IV.36.a, en que alcanza los valores $12,51$ y $6,60 \mu\text{m}^2$.

En la Figura IV.37 se muestran dos perfiles de rugosidad de ambas caras de las películas $A_{2,8}(358)$, siendo la longitud recorrida de dos centímetros. La cara en contacto con el electrodo durante la electrogeneración (Figura IV.37.b) es más lisa, el mayor salto existente corresponde a una pequeña grieta. Sin embargo, la cara de crecimiento presenta diferencias entre puntos consecutivos de crecimiento superiores incluso a $35 \mu\text{m}$ (ver Figura IV.37.a) debido a que determinadas zonas presentan un crecimiento más rápido. Por tanto, no se puede establecer un espesor homogéneo, sólo podemos hablar de espesores por cm^2 analizado, pues éste varía de una zona a otra e incluso entre puntos cercanos dentro de la misma zona existen diferencias de espesor importantes. En estas Figuras el valor medio de espesor en los 2 cm analizados es de $21 \mu\text{m}$. La diferencia de espesor, así como la rugosidad de estas películas es debida no solo al crecimiento más rápido en unas zonas que en otras, sino también a la estructura interna constituida por huecos entre diferentes capas, lo que dificulta la medida del espesor. La aguja del aparato de medida presiona la superficie de la película y su espesor.

El análisis de películas del tipo $A_{2,8}$ sintetizadas a $t_p > 360$ s no revela diferencias importantes en la morfología de ambas caras y secciones transversales respecto a las obtenidas a t_p menores. Las micrografías correspondientes a las caras de crecimiento para las películas $A_{2,8}(600)$, $A_{2,8}(1800)$, $A_{2,8}(4400)$ y $A_{2,8}(6000)$ se muestran en las Figuras IV.38 y IV.39, respectivamente. El tamaño de los nódulos de estas películas es similar, las diferencias encontradas entran dentro del límite de error experimental y están mucho más definidos que a t_p menores aunque aparecen interpenetrados (Tabla IV.3). La rugosidad de las películas de polifurano aumenta con el tiempo de depósito según se desprende del análisis de las micrografías y de los perfiles de rugosidad. En algunas zonas se han encontrado diferencias de espesor superiores a $60 \mu\text{m}$ entre puntos sucesivos y en ciertos tramos la rugosidad es tan grande que se sale fuera del límite de detección del aparato. El perfil de rugosidad de la cara de crecimiento de las películas $A_{2,8}(6000)$ en la dirección paralela al lado de menor longitud del electrodo es mayor que la dirección perpendicular.

La sección transversal de estas películas muestra como antes una estructura interna laminar

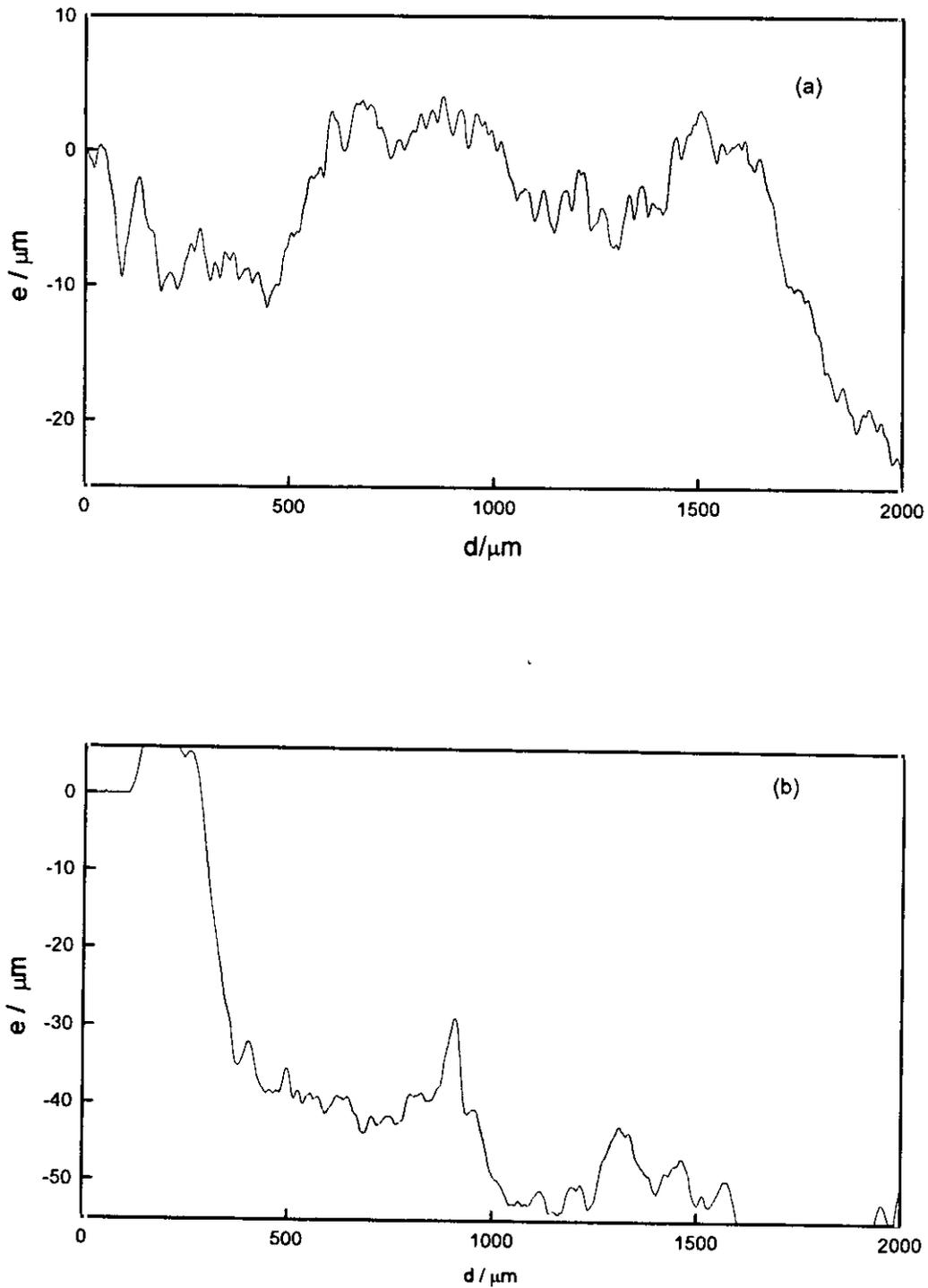


Figura IV.37. Perfiles de rugosidad de ambas caras de la película A_{2.8}(358) de PFu/ClO₄. (a) Cara de crecimiento, (b) Cara en contacto con electrodo.

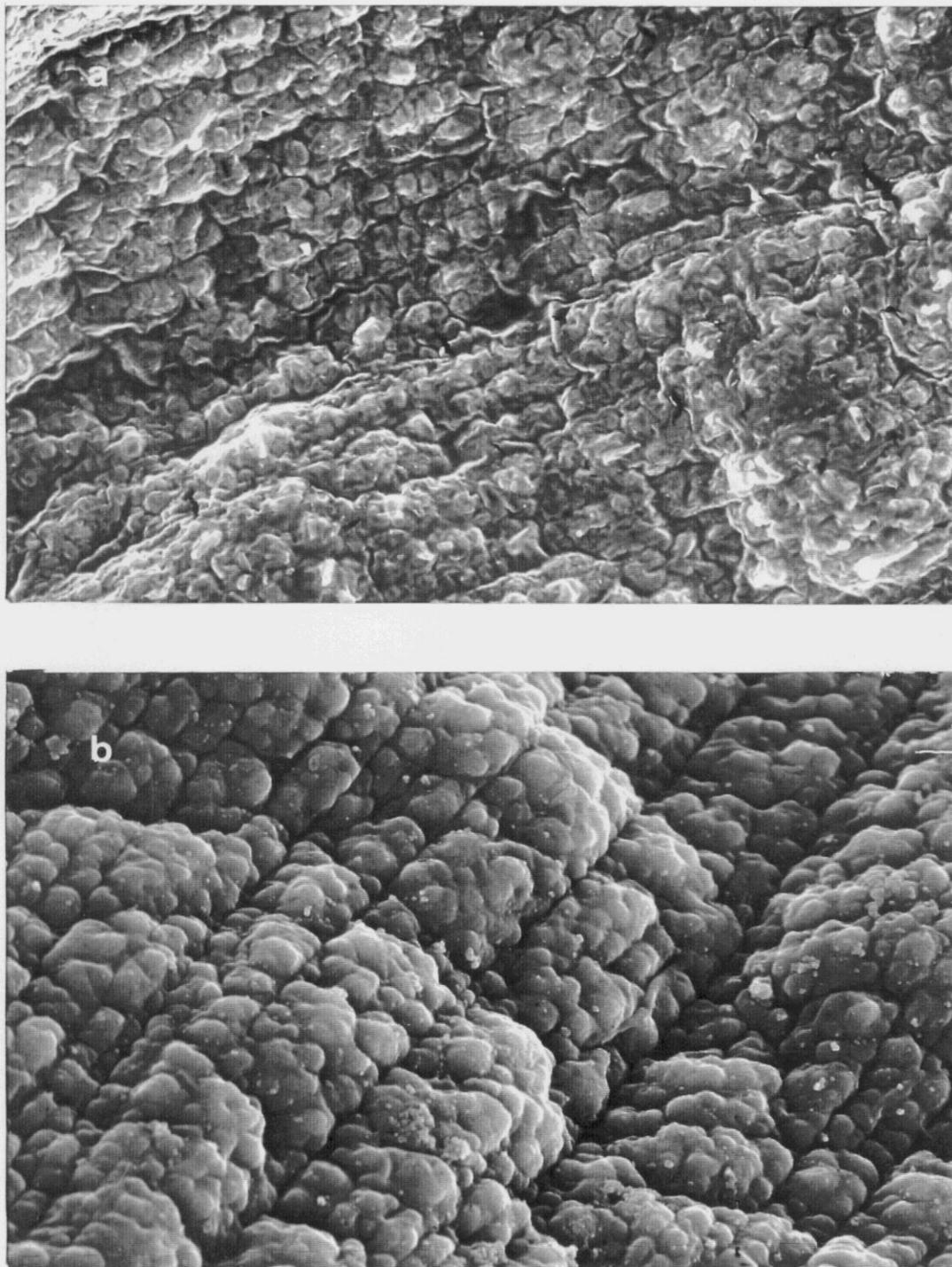


Figura IV.38. Micrografías electrónicas de barrido de la cara de crecimiento de las películas de PFu/ClO₄: (a) A_{2,8}(600) ($\overline{5 \mu\text{m}}$), (b) A_{2,8}(1800) ($\overline{5 \mu\text{m}}$),

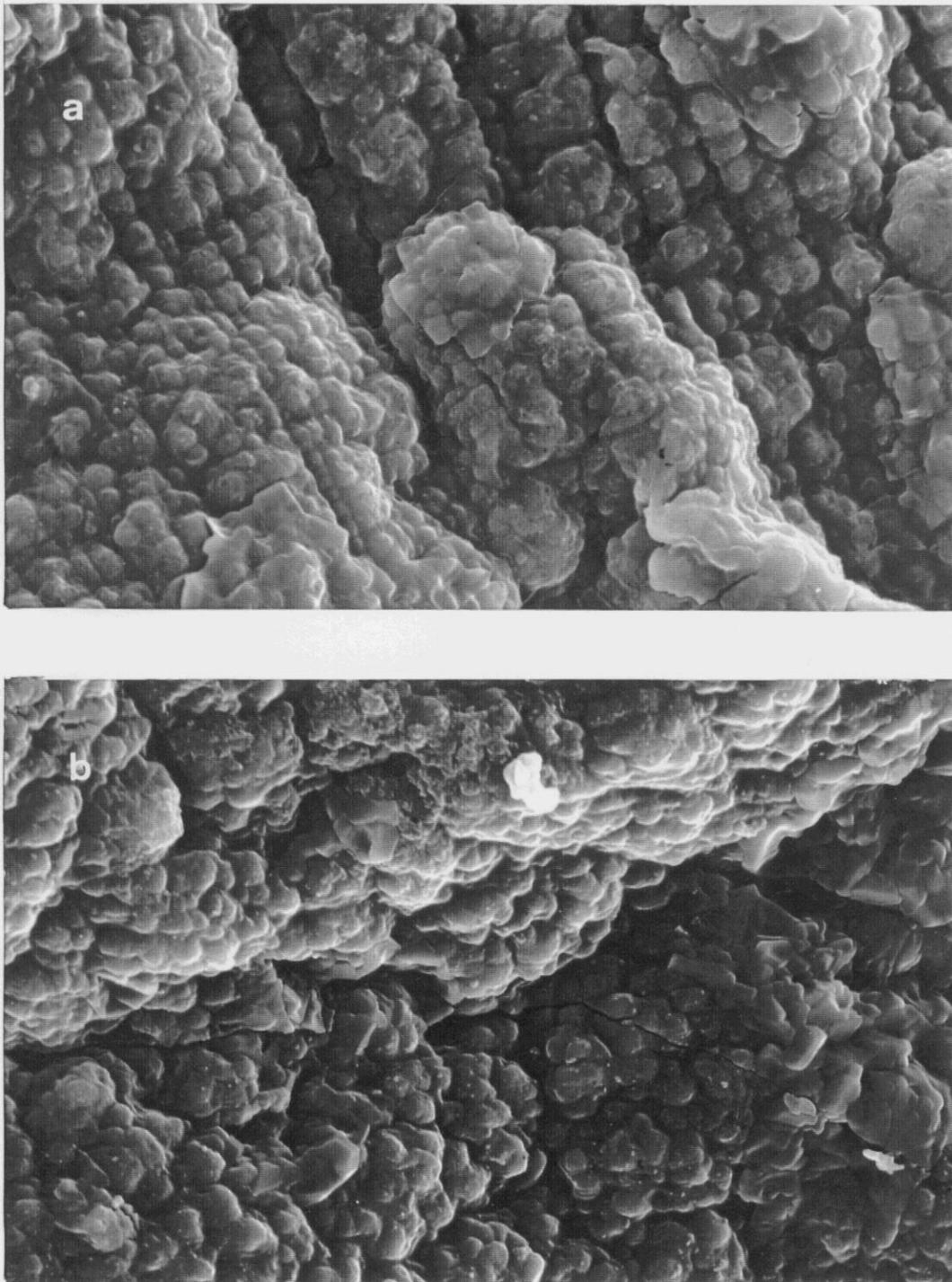


Figura IV.39. Micrografías electrónicas de barrido de la cara de crecimiento de las películas de PFu/ClO₄: (a) A_{2,8}(4400) ($\underline{5 \mu\text{m}}$), (b) A_{2,8}(6000) ($\underline{5 \mu\text{m}}$).

(en capas), pero mucho más compacta que en las sintetizadas a t_p menores (Figuras IV.40 y IV.41). Al existir un número de capas mayor según t_p aumenta, los huecos entre ellas disminuyen, sigue existiendo en cierto modo una estructura en forma de hojaldre pero con huecos menos definidos

IV.3.3.4. *Efecto de la aplicación de un sobrepotencial de reducción en la morfología de las películas*

La morfología de la película $D_{2,1r}$ ha sido analizada observándose que no presenta un cambio sustancial en la morfología de ambas caras cuando se compara con la película sin reducir (Figura IV.42). La cara de crecimiento sigue presentando una estructura nodular ordenada si bien se observa un mayor número de valles o huecos. La película es más rugosa y los nódulos tienen mayor tamaño que en su correspondiente sin reducir, $D_{2,1}$.

En la Figura IV.42.b se presenta una sección transversal que muestra el mayor grado de compactación alcanzado como consecuencia de la eliminación de aniones perclorato en el proceso de reducción.

IV.3.3.5. *Morfología del depósito producido sobre el contraelectrodo en la generación de las películas $A_{2,8}$ a t_p grandes*

Durante la formación de las películas del tipo $A_{2,8}$ a tiempos de electropolimerización elevados se ha observado que el contraelectrodo se recubría de una película muy fina de color amarillo-naranja-blanco, soluble en agua. Se ha examinado en el microscopio electrónico de barrido el contraelectrodo después de la generación de la película $A_{2,8}$ (6000) y de ser metalizado, por ser en este caso cuando el grosor del depósito sobre él era más elevado para su estudio.

La morfología superficial de la cara de la película sobre el contraelectrodo situada enfrente del electrodo de trabajo durante la electropolimerización es bastante irregular y varía según la zona en estudio. La zona correspondiente a la parte superior del contraelectrodo presenta una

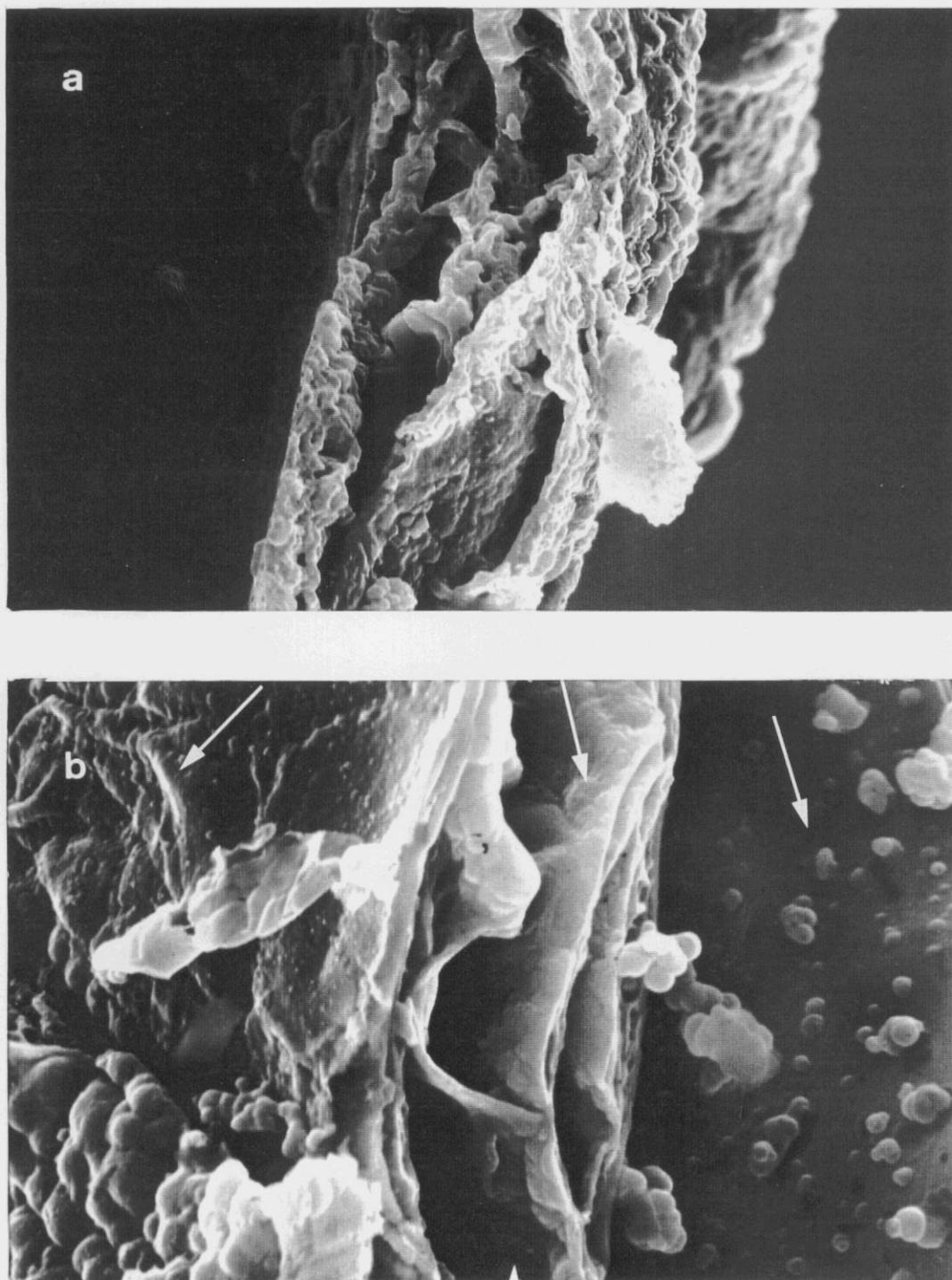


Figura IV.40. Micrografías electrónicas de barrido de las secciones transversales de las películas de PFu/CIO₄: (a) A_{2,8}(600) ($\underline{5 \mu\text{m}}$), (b) A_{2,8}(1800) ($\underline{2,5 \mu\text{m}}$).

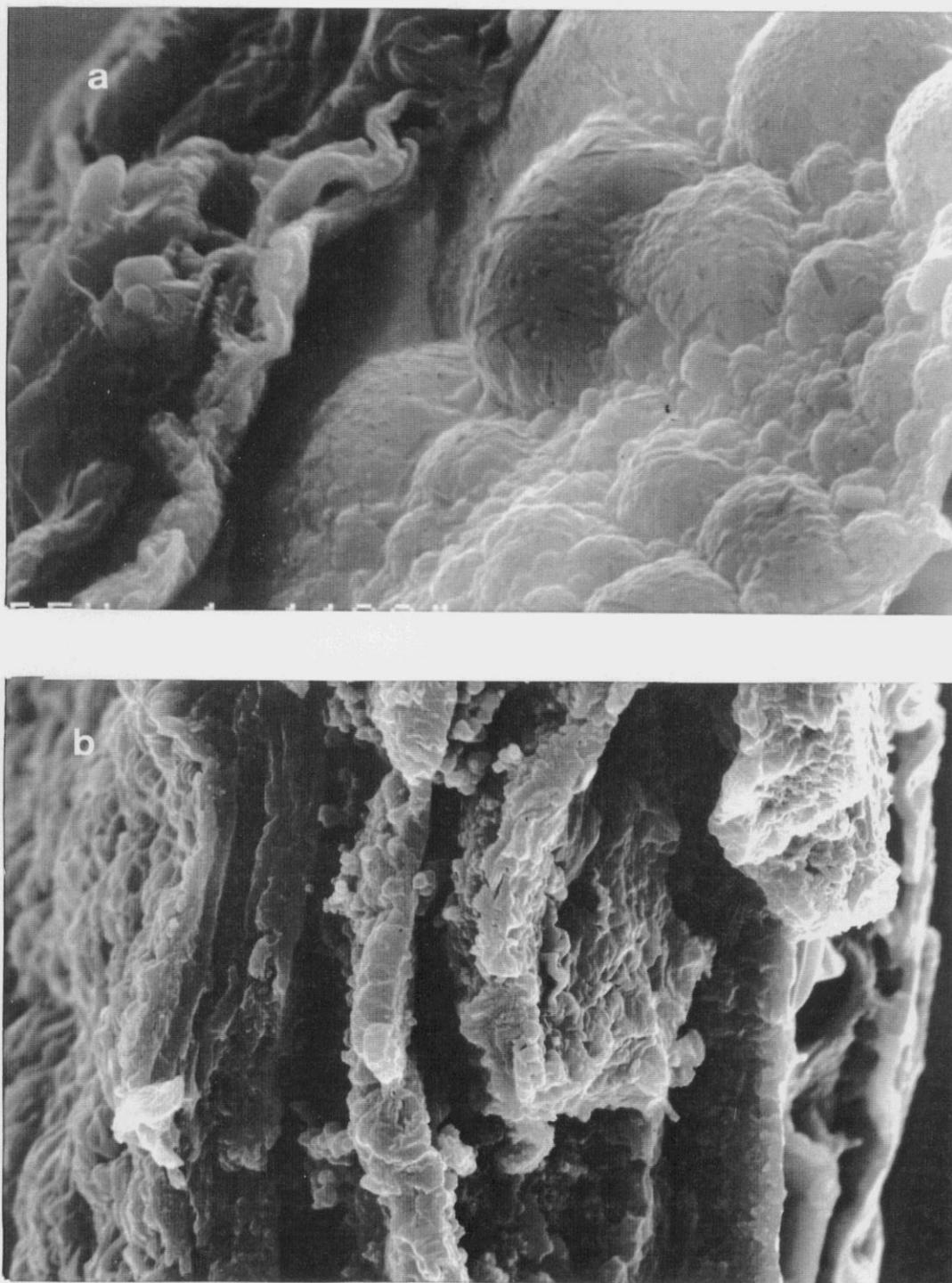


Figura IV.41. Micrografías electrónicas de barrido de las secciones transversales de las películas de PFu/CIO₄: (a) A_{2,8}(4400) ($\frac{2,5 \mu\text{m}}{\quad}$), (b) A_{2,8}(6000) ($\frac{5 \mu\text{m}}{\quad}$).

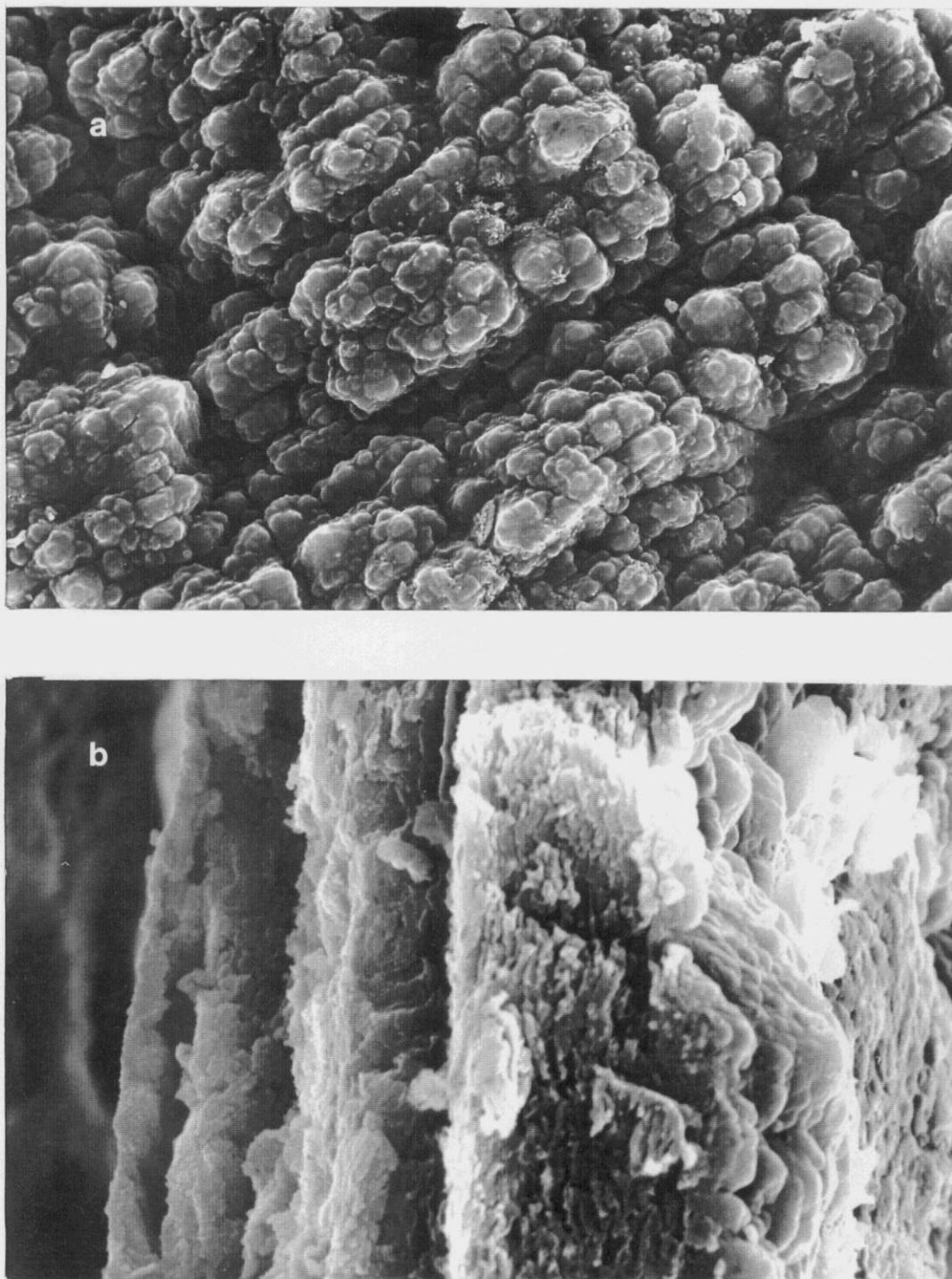


Figura IV.42. Micrografías electrónicas de barrido de la películas $D_{2,1r}$ de PFu/CIO₄: (a) cara de crecimiento ($\frac{5 \mu m}{\quad}$), (b) sección transversal ($\frac{2,5 \mu m}{\quad}$).

estructura nodular similar a la observada en las películas de PFu/CIO₄, pero el tamaño de los nódulos es mucho menor a simple vista que el de los de la película A_{2,8}(6000). La película es menos uniforme, en algunas zonas está levantada, permitiendo ver dos láminas o capas diferentes. Presenta formaciones de NaClO₄, así como trozos de película adheridos. Un detalle ampliado de los nódulos observados en distintas zonas del contraelectrodo se muestra en la Figura IV.43. Los nódulos están orientados también en una dirección preferente, existiendo distintos niveles de crecimiento. Además, están interpenetrados unos con otros lo que dificulta su delimitación, apreciándose sobre ellos puntos más pequeños que parecen formar la estructura nodular. Esta estructura nodular a veces no es tan ordenada, zona central del contraelectrodo como en la Figuras IV.43.

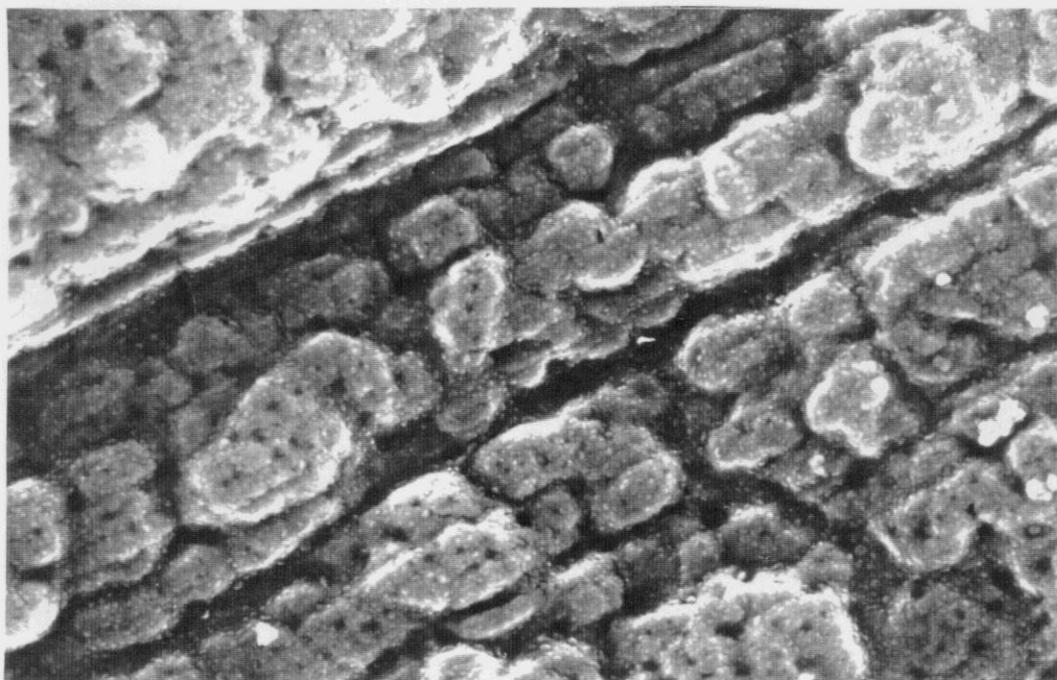


Figura IV.43. Micrografías electrónicas de barrido del depósito producido en la superficie del contraelectrodo durante la electrogeneración de la películas A_{2,8}(6000) de PFu/CIO₄. ($\underline{1\mu\text{m}}$).

La formación de estos depósitos sobre el contraelectrodo de estructura similar a la de las películas de PFu/CIO₄ nos lleva a pensar que pueden ser causados por una precipitación de las cadenas oligoméricas existentes en el medio, como se ha indicado en el Capítulo II de esta Memoria.

IV.3.3.6. Influencia de la temperatura en la morfología de las películas de PFu/CIO₄

Se ha analizado las modificaciones de la morfología de la película A_{2,8}(1800) de PFu/CIO₄ después de someterla al estudio térmico a distintos tratamientos térmicos por termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido. Se han obtenido micrografías electrónicas de barrido de la película A_{2,8}(1800) después del tratamiento térmico por TG hasta tres temperaturas finales distintas: 210, 300 y 500°C.

En la Figura IV.44 se muestra la micrografía correspondiente a la cara de crecimiento de la película después de someterla a un calentamiento hasta 210°C, también se pueden observar en ella una zona intermedia de la película (zona central de la micrografía). En la imagen se puede apreciar el efecto de la descomposición, si bien la estructura nodular ordenada se mantiene en distintas partes. Sobre la superficie se observan distintas estructuras cristalinas. La cara posterior de esta película (Figura IV.44.b) muestra también la existencia de cristales cúbicos que podrían ser asignados a formaciones de cloruro sódico derivados de la descomposición térmica del perclorato y de Na⁺ residual que permanecen en las películas después de su proceso de electrogeneración. Los microanálisis realizados a estas películas aún detectan alta proporción de cloro y también pequeñas cantidades de sodio hecho que corrobora la hipótesis. La degradación producida en la película no es muy grande, como se ha indicado ya en el estudio espectroscópico previamente presentado (apartado III.3.).

Sin embargo, cuando el intervalo de calentamiento se extiende hasta 500°C, la degradación es obviamente mayor. La cara de crecimiento (Figura IV.45.a) exhibe algunos agujeros, indicando pérdidas de material debidas a la destrucción de la matriz polimérica. Aún así, la morfología original se mantiene en zonas de la micrografía. La cara posterior (Figura IV.45.b) está agrietada,

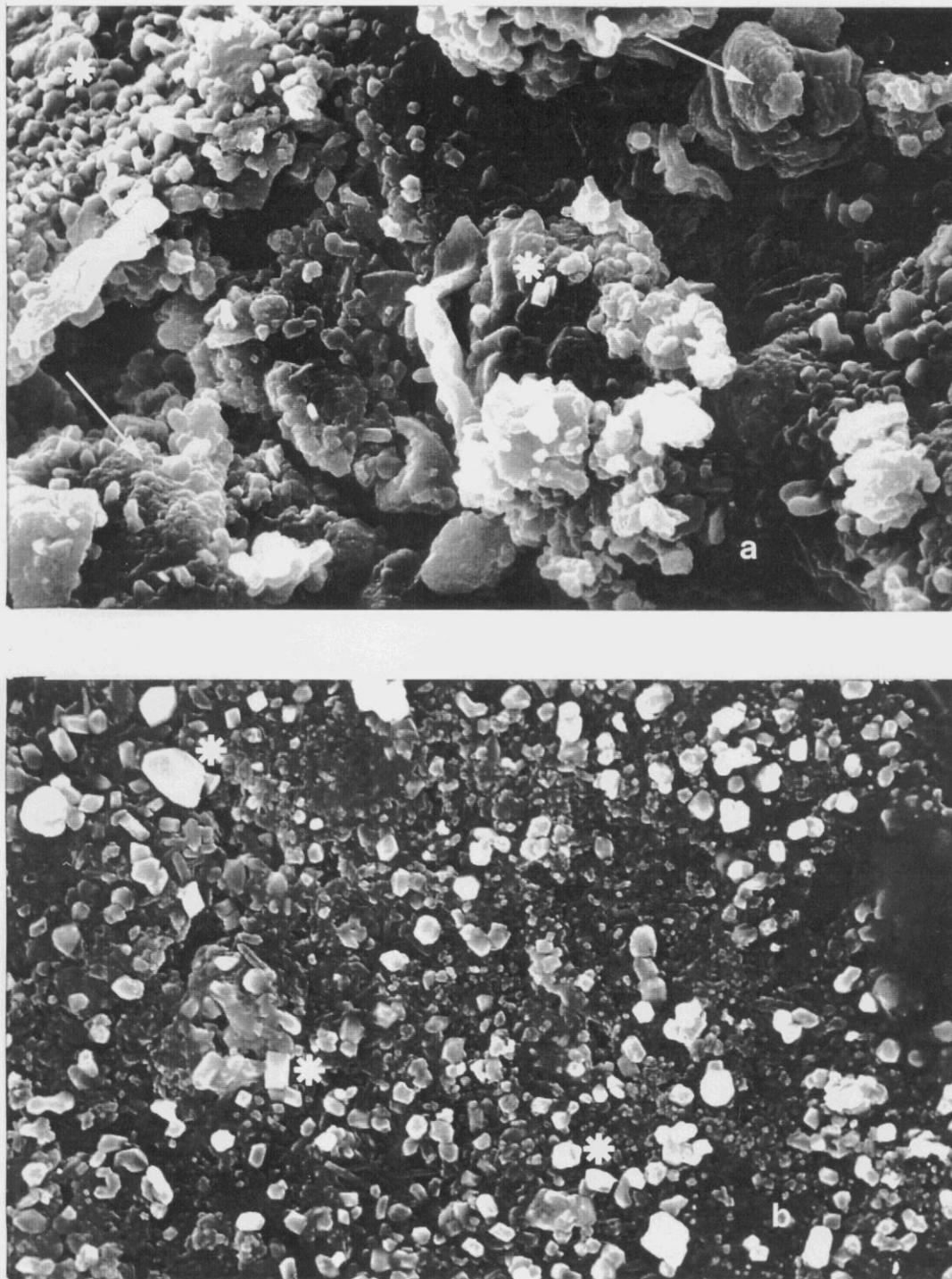


Figura IV.44. Micrografías electrónicas de barrido de la película A_{2,8}(1800) de PFu/CIO₄ después de someterla a un tratamiento térmico por termogravimetría hasta 210°C: (a) cara de crecimiento ($\underline{5 \mu m}$), (b) cara en contacto con el electrodo ($\underline{5 \mu m}$).

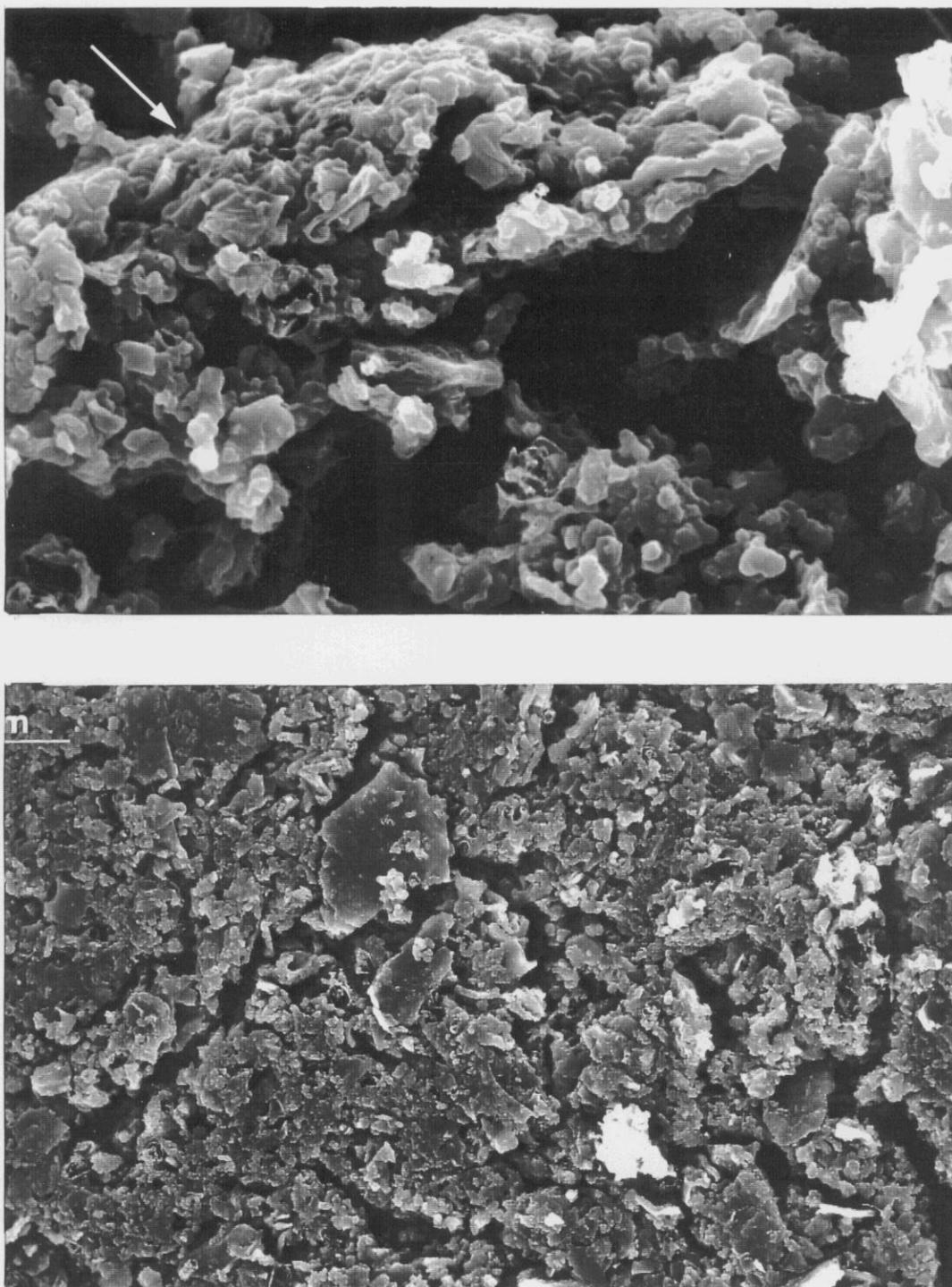


Figura IV.45. Micrografías electrónicas de barrido de la película A_{2,8}(1800) de PFu/CIO₄ después de someterla a un tratamiento térmico por termogravimetría hasta 500°C: (a) cara de crecimiento ($\underline{5 \mu\text{m}}$), (b) cara en contacto con el electrodo ($\underline{5 \mu\text{m}}$).

presentando una apariencia granular y no se observan cristales sobre ella. La pérdida de cloruro sódico es casi completa, como lo indica el estudio FTIR y el microanálisis. La Figura IV.46 muestra una sección transversal de esta película, la observación de la estructura en capas ya no es posible.

Cuando las películas se someten a un tratamiento térmico hasta 300 °C se obtiene una situación morfológica intermedia, pero más próxima a la obtenida cuando el tratamiento se extiende hasta 500 °C que cuando lo es sólo hasta 210 °C.

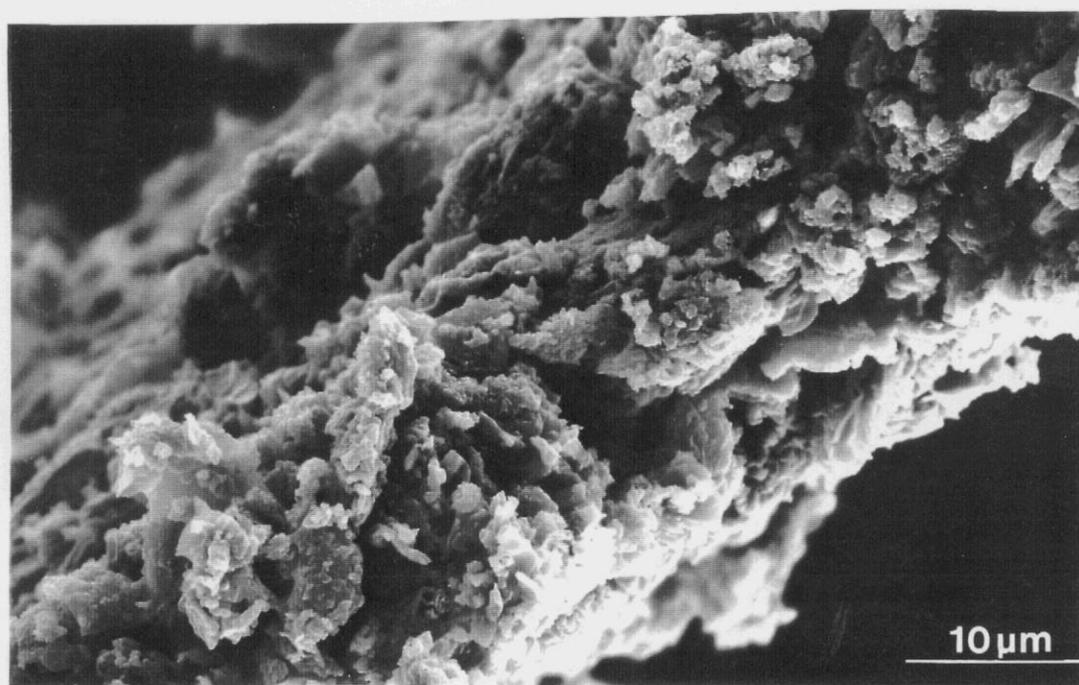


Figura IV.46. Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de la película A_{2,8}(1800) de PFu/CIO₄ después de someterla a un tratamiento térmico por termogravimetría hasta 500°C. ($\underline{5 \mu\text{m}}$).

El tratamiento térmico por calorimetría diferencial de barrido modifica en menor extensión la morfología de las películas puesto que promueve una menor degradación. En primer lugar, se sometió a la película A_{2,8}(1800) a varios ciclos de calentamiento sucesivos hasta 120°C, con el fin de conseguir que la reacción que se produce a partir de 86°C transcurriera completamente (ver apartado III.3.8.2). En la película tratada aunque se mantiene en cierta proporción la estructura nodular ordenada, incluso en las capas más internas, es posible observar que las cadenas de polímero comienzan a sublimarse, incluso algunas están separadas (ver Figuras IV.47.a). La imagen de la cara posterior (Figura IV.47.b) es similar a la obtenida para la película tratada por termogravimetría hasta 300 °C. La estructura está rota, detectándose algunos cristales cúbicos sobre la misma.

Otra muestra de la película A_{2,8}(1800) PFu/CIO₄ se sometió a un tratamiento por DSC hasta una temperatura final de 400°C. En la Figura IV.48.a se muestra una imagen de la cara de crecimiento de esta película, la estructura ordenada se mantiene en algunas zonas aunque está como difuminada, se va perdiendo (ver flechas). Las capas intermedias no presentan esta estructura ordenada que se ve en las superiores, incluso se aprecian zonas levantadas, está como fundida en algunas partes (ver Figura IV.48.b). La cara posterior (Figura IV.49.a) está menos deteriorada que la correspondiente de TG a 500 °C, presenta formaciones extrañas que indican la degradación que está sufriendo la muestra. Una imagen de la sección transversal se muestra en la Figura IV.49.b, apreciándose la estructura en capas similar a la correspondiente de TG a 500°C.

IV.3.4. Microscopía electrónica de transmisión

IV.3.4.1. Microscopía electrónica de transmisión del perclorato de sodio

Antes de iniciar el estudio por microscopía electrónica de transmisión, TEM, de las películas de PFu/CIO₄, se ha realizado el estudio del perclorato de sodio para analizar sus posibles difracciones y establecer si se observan difracciones en las películas de PFu/CIO₄ si éstas corresponden a las películas o al perclorato sódico.

En la Figuras IV.50 se muestra la imagen de transmisión perclorato de sodio, preparado mediante una suspensión del mismo en n-hexano. Los cristales presentan una forma rectangular,

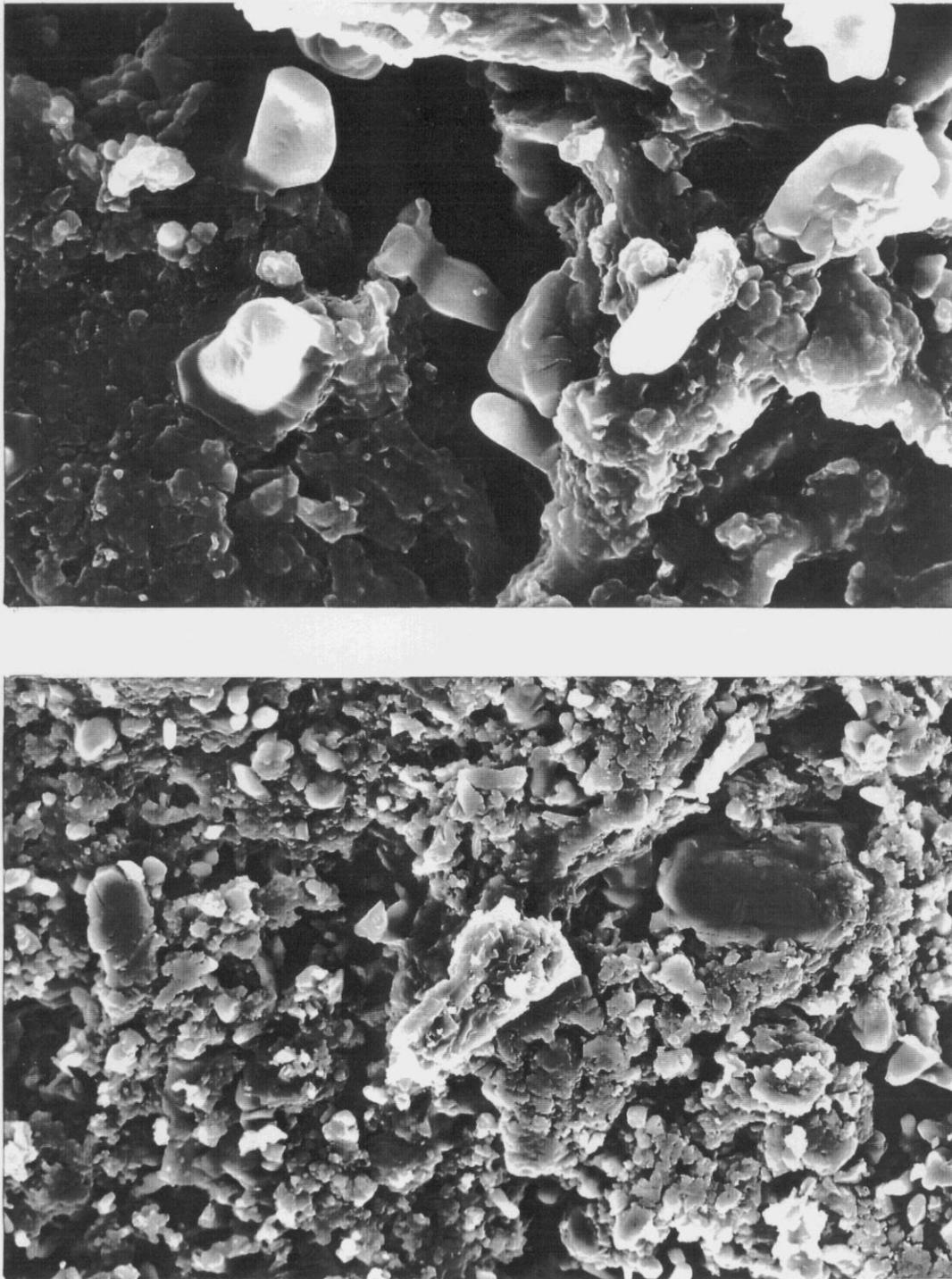


Figura IV.47. Micrografías electrónicas de barrido de la película A_{2,8}(1800) de PFu/CIO₄ después de someterla a un tratamiento térmico por DSC hasta 120°C: (a) cara de crecimiento ($\overline{5 \mu\text{m}}$), (b) cara en contacto con el electrodo ($\overline{10 \mu\text{m}}$).

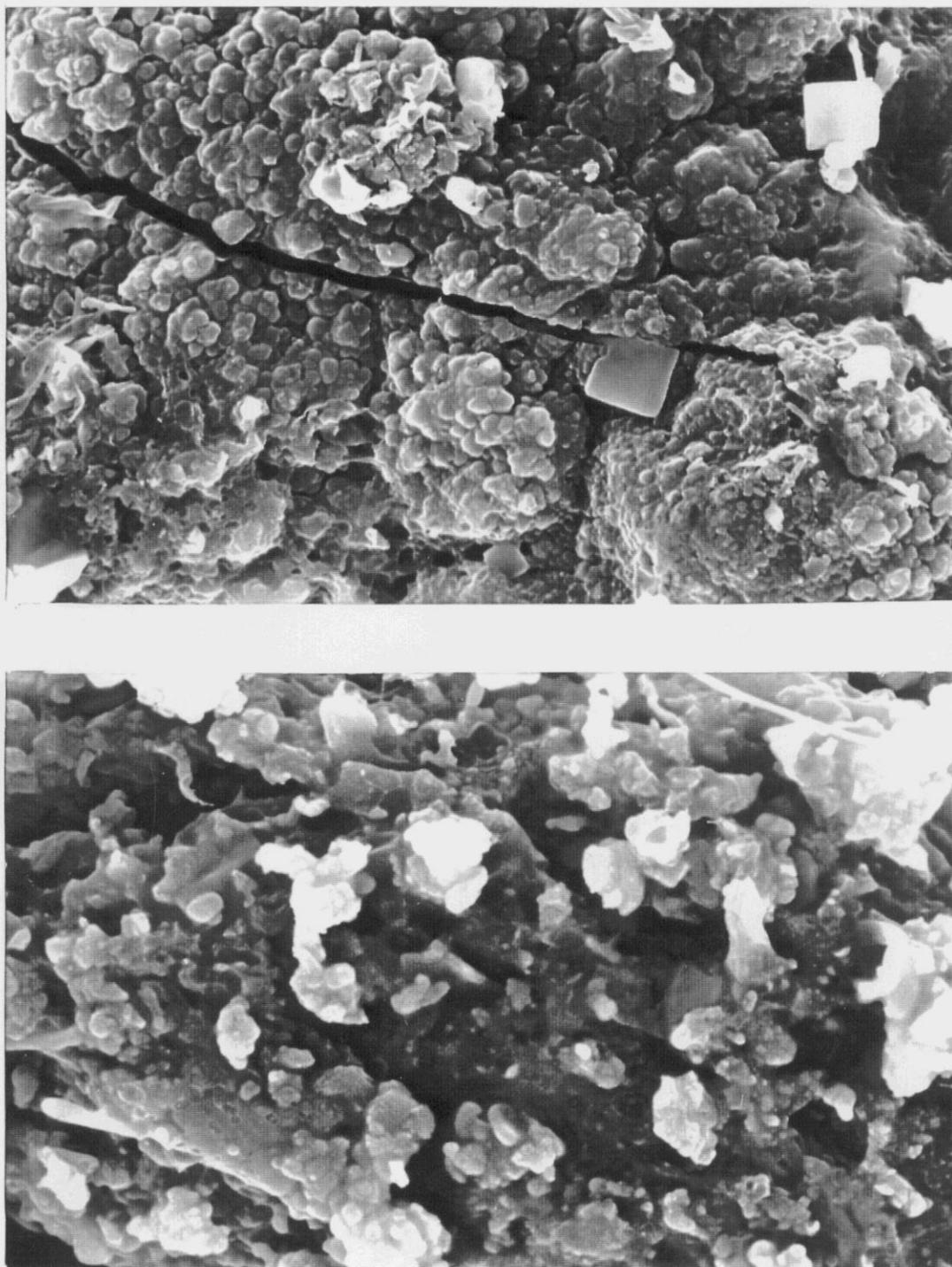


Figura IV.48. Micrografías electrónicas de barrido de la película A_{2,8}(1800) de PFu/CIO₄ después de someterla a un tratamiento térmico por DSC hasta 400°C: (a) cara de crecimiento ($\overline{5 \mu\text{m}}$), (b) capas intermedias ($\overline{10 \mu\text{m}}$).

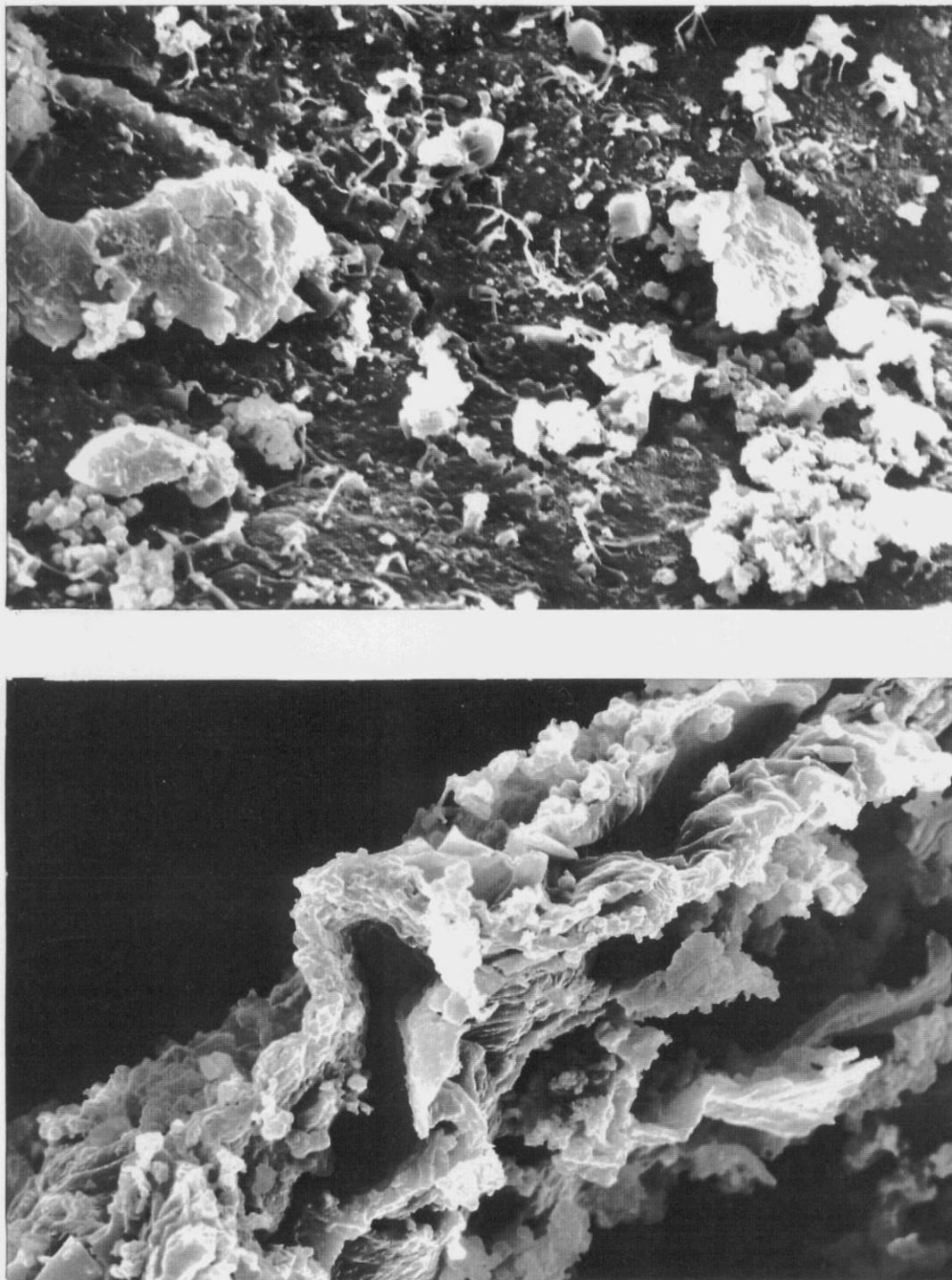


Figura IV.49. Micrografías electrónicas de barrido de la película A_{2,8}(1800) de PFu/CIO₄ después de someterla a un tratamiento térmico por DSC hasta 400°C: (a) cara en contacto con el electrodo ($10\ \mu\text{m}$), (b) sección transversal ($10\ \mu\text{m}$).

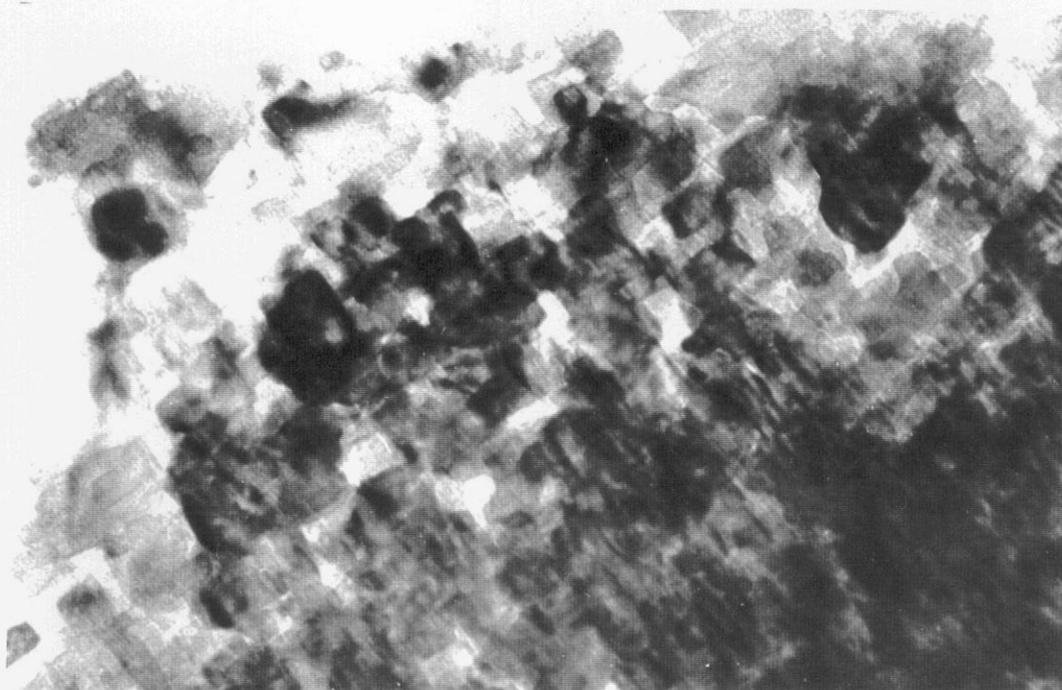


Figura IV.50. Micrografía electrónica de transmisión de los cristales de NaClO₄. ($\overline{25 \text{ nm}}$).

y están todos orientados en una dirección preferente, situándose unos encima de otros, el desplazamiento entre ellos es muy pequeño.

Es interesante resaltar que según se ha observado en su espectro infrarrojo, el perclorato tiene un cierto contenido en agua debido a su gran carácter higroscópico. El perclorato es una especie tetraédrica¹⁶⁵, sin embargo, cuando está hidratado cristaliza en el sistema monoclinico, siendo los parámetros de la celda unidad de la base de datos ASTM²⁰⁰, $a = 15,5422 \text{ nm}$, $b = 5,5399 \text{ nm}$, $c = 11,0455 \text{ nm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 110,066^\circ$. Con estos parámetros se ha podido realizar la asignación de índices de los diagramas de difracción observados en la Figuras IV.51 (ver Tabla IV.6).

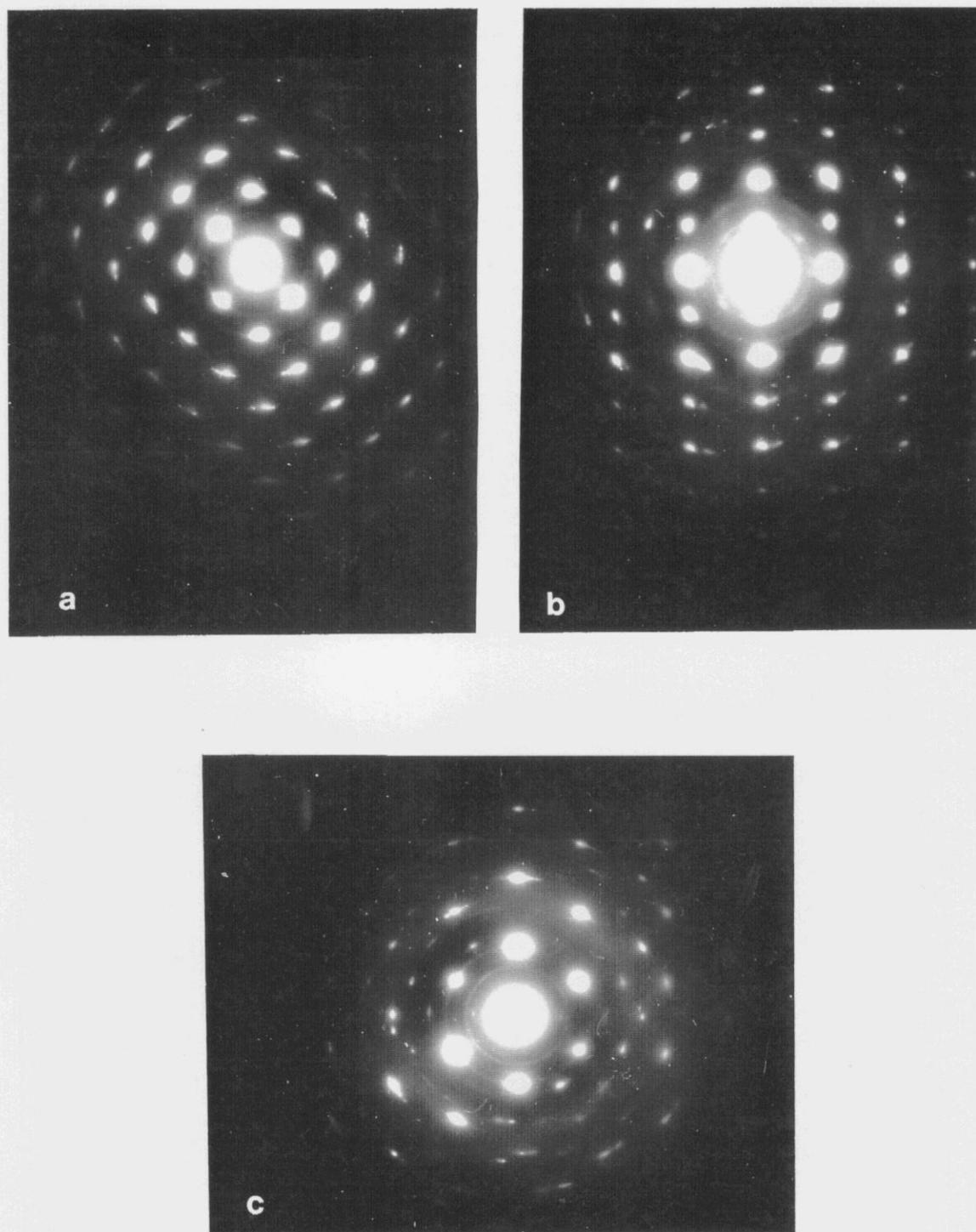


Figura IV.51. Diagramas de difracción del NaClO₄.

Tabla IV.6. Asignación de los índices, espaciado y ángulo, α , observados y calculados de las reflexiones de los diagramas de difracción de las Figura IV.51.

Figura	d_1^{obs} (nm)	d_2^{obs} (nm)	α^{obs}	$(h\ k\ l)_1$	$(h\ k\ l)_2$	d_1^{cal} (nm)	d_2^{cal} (nm)	α^{cal}	Eje de zona
IV.51.a	4,42	4,38	90	(2 0 2)	(2 $\bar{1}$ $\bar{1}$)	4,50	4,18	89,8	[1 $\bar{3}$ 1]
				(2 0 2)	($\bar{2}$ $\bar{1}$ 1)	4,50	4,18	90,2	[1 $\bar{3}$ $\bar{1}$]
IV.51.b	3,78	4,97	90	(0 $\bar{1}$ $\bar{2}$)	(3 0 0)	3,91	5,18	90,0	[0 2 1]
				(4 0 0)	(0 1 1)	3,89	4,95	90,0	[0 $\bar{1}$ 1]
IV.51.c	3,20	3,15	60	($\bar{4}$ 0 2)	(0 $\bar{1}$ 3)	3,17	3,065	61,4	[1 6 2]
				($\bar{3}$ 0 3)	(2 0 3)	3,00	3,33	60,7	[0 $\bar{1}$ 0]
				(4 0 2)	(4 $\bar{1}$ $\bar{1}$)	3,17	3,056	61,1	[1 6 $\bar{2}$]

En la Tabla IV.6. se muestran las posibles asignaciones de las reflexiones observadas en los diagramas de difracción. Con los parámetros de celda unidad del NaClO₄ sin agua tomados de las bibliografía²⁰⁰ no fue posible la asignación de las reflexiones de la Figura IV.51, lo que confirma otra vez la existencia de agua en el mismo.

IV.3.4.2. Microscopía electrónica de transmisión de las películas de PFu/ClO₄

En este apartado de la Memoria se ha llevado a cabo el estudio morfológico por microscopía electrónica de transmisión de las películas de PFu/ClO₄. Con este fin, se han seleccionado las películas denominadas A_{2,8}(600), es decir, las electrogeneradas a [Fu] = [NaClO₄] = 0,1 M, η_p = 2,8 V (ECS) y t_p = 600 s, se han estudiado distintas secciones longitudinales y transversales de diferente profundidad, de distintos trozos de varias películas, así como diversos cristales dentro de una misma sección.

Como se ha comentado anteriormente, la irradiación con el haz de electrones a muestras de polímeros da como resultado generalmente un transporte de masa combinado con una pérdida progresiva del orden molecular. De los efectos que la exposición de las películas de PFu/ClO₄ al

haz electrónico en TEM puede ocasionar, es necesario tener en cuenta que la irradiación puede provocar una pérdida de masa o un adelgazamiento de la muestra, pero no un cambio en la composición (todos los componentes que constituyen la muestra se afectan igualmente por el haz). Pero también el haz electrónico puede afectar una parte (de lo que es esencialmente un sistema bicomponente - contraión y molécula de polímero) de mayor extensión, tal que la irradiación de como resultado un cambio en la composición. Y además, el orden puede ser distorsionado. Considerando estos factores, para irradiar las películas se ha utilizado la técnica de microdifracción de un área determinada, realizando previamente un microanálisis de la zona en estudio para comprobar que no existieran impurezas, según se ha comentado en la parte experimental de este Capítulo. Se realizaron primero las difracciones y se giraron todas las muestras, con el fin de conseguir ejes de zona diferentes. Después, siempre que fue posible se obtuvo la imagen de transmisión, enfocando y corrigiendo el astigmatismo en otras partes de la muestra, con el fin de evitar que las películas se alteraran. No obstante, en algunos casos no fue posible captar la imagen, pues al cabo de un cierto tiempo de exposición algunos cristales perdieron el orden, volviéndose amorfos.

En la Figura IV.52 se muestra una sección longitudinal superficial (se entiende por sección longitudinal aquella sección que se ha cortado paralela a la superficie de crecimiento de las películas de PFu/CIO₄), y su correspondiente diagrama de difracción electrónica. En la imagen IV.52.a se aprecia la existencia de distintas capas de cristales cerca del borde de la muestra, los cuales están indicados con flechas. Estos cristales se hallan distribuidos al azar generando un diagrama de difracción de anillos concéntricos (Figura IV.52.b). Sin embargo, en los anillos concéntricos pueden distinguirse distintos puntos de difracción en direcciones preferentes, lo que indica que existe una cierta orientación dentro de los cristales distribuidos al azar. En este diagrama de difracción se pueden observar trece señales en la red recíproca, que se indican en la Tabla IV.6; de estas señales de difracción existen tres más fuertes a 0,586, 0341 y 0,293 nm en el espacio real. En la Figura IV.52.c se han esquematizado las reflexiones más débiles que no son visibles en la micrografía. Las ocho señales cuyos índices de Miller son $hk0$ están más definidas en una dirección preferente, y corresponden a un sistema hexagonal^{183,201}, cuyo eje a es 0,68 nm. El resto de las señales indicadas en la Tabla IV.6 corresponden a distintos valores de l , la asignación de éstos índices de Miller se pudo establecer una vez que se obtuvo el eje c .

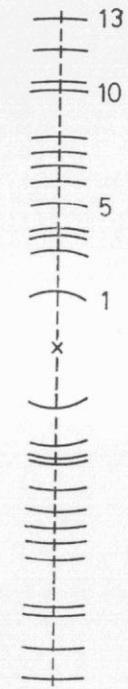
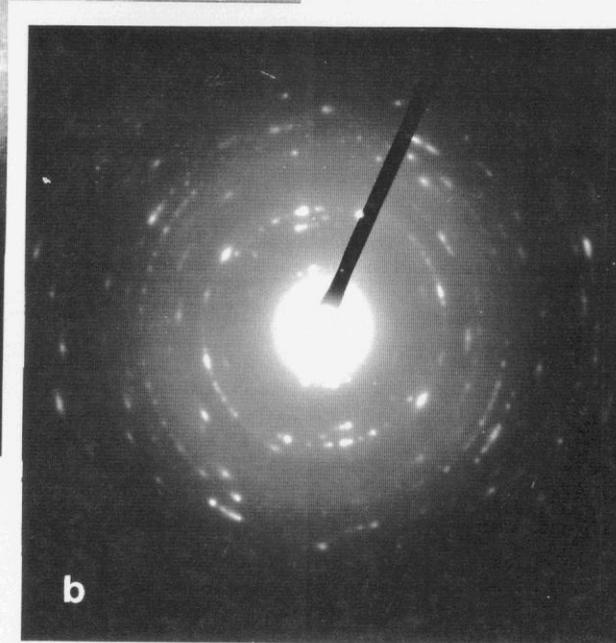
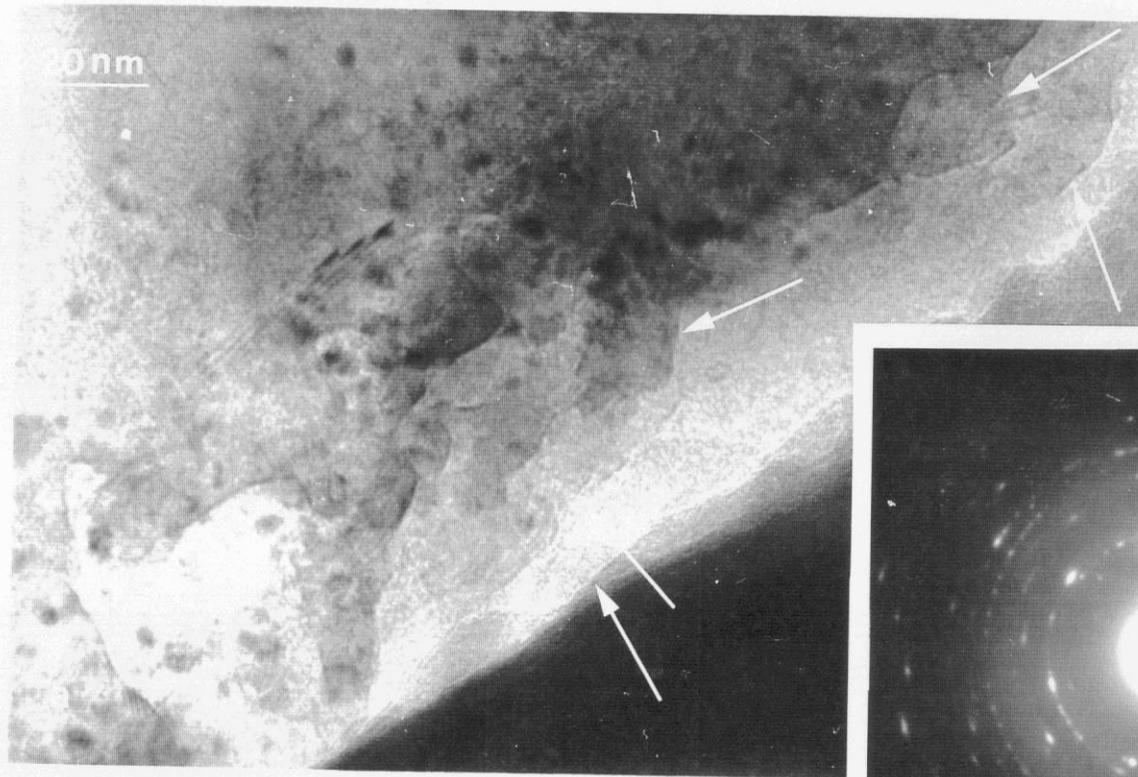


Figura IV.52. (a) Micrografía electrónica de transmisión de una sección superficial de las películas de PFu/CIO₄. Se han indicado con flechas y asteriscos los cristales y las estructuras lamelares, respectivamente. (b) Diagrama de difracción electrónica correspondiente. (c) Esquema del diagrama de difracción que muestra las reflexiones más débiles que no son visibles en la fotografía. Los números se refieren a la Tabla IV.2.

Tabla IV.6. Espaciados entre los planos, d , de las difracciones electrónicas observadas y calculados de los anillos concéntricos del diagrama de difracción electrónica de la Figura IV.52.b.

	Espaciado obs. / (nm)	Intensidad	Indice	Espaciado calc. / (nm)
1	0.586	f	(1 0 0)	0.588
2	0.341	f	(1 1 0)	0.340
3	0.315	m	(0 0 2)	0.310
4	0.293	f	(2 0 0)	0.294
5	0.278	m	(1 0 2)	0.275
6	0.229	m-f	(2 1 0)	0.226
7	0.197	m	(3 0 0)	0.196
8	0.182	m	(2 1 2)	0.181
9	0.170	m	(2 2 0)	0.170
10	0.158	d	(3 1 1)	0.158
11	0.129	d	(4 1 0)	0.128
12	0.111	d	(4 2 0)	0.111
13	0.101	md	(2 2 5)	0.100

f = fuerte, m = medio, d = débil, md = muy débil

Para la determinación del eje c de la celda unidad hexagonal se ha utilizado un diagrama de difracción de electrones correspondiente a una sección transversal. Este diagrama consistente en reflexiones $h0l$ con diferentes intensidades se muestra en la Figura IV.53, las flechas indican los

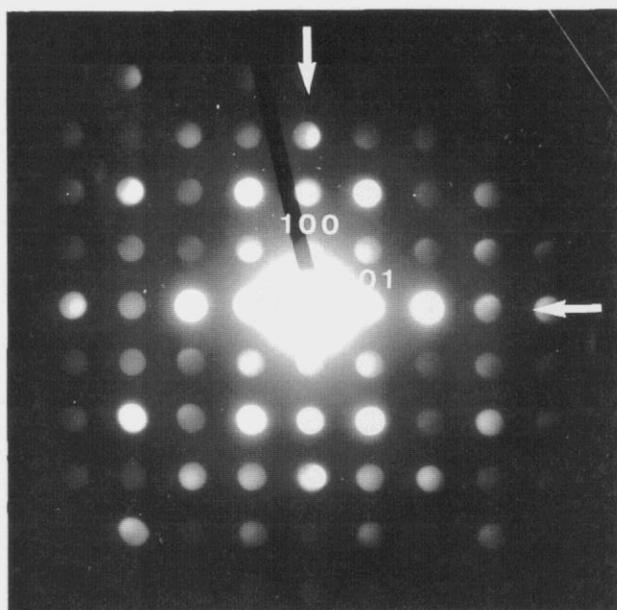


Figura IV.53. Diagrama de difracción electrónica de la sección transversal de la película $A_{2,8}(600)$ de PFu/CIO₄.

ejes a^* y c . Las reflexiones a lo largo de los ejes a^* y c a 0,59 y 0,62 nm corresponden a las reflexiones (1 0 0) y (0 0 1), respectivamente. Por lo tanto, las constantes de la celda unidad de las películas de PFu/CIO₄ en el espacio real son: $a = 0,86$ nm y $c = 0,62$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, y $\gamma = 120^\circ$. Estos parámetros nos han permitido asignar índices a todos los diagramas de difracción encontrados en diferentes fragmentos de distintas películas de PFu/CIO₄ sintetizadas en las mismas condiciones anteriormente descritas. Es interesante resaltar la cristalinidad encontrada en las películas de PFu/CIO₄ lo ha sido sin someterlas a ningún tratamiento previo para inducir su orientación.

Los parámetros de red obtenidos son similares a los encontrados para otros polímeros conjugados tales como poliparafenileno²⁰², poli(tiofeno-2,5 diyl)²⁰², o poli(2,2'-bipiridine-5,5'-diyl)²⁰³ evaporados a vacío sobre distintos sustratos y dispuestos perpendicularmente sobre el sustato²⁰²⁻²⁰⁵. Sin embargo, en el poli(tiofeno-2,5 diyl)²⁰⁵ se observan cambios en el diagrama de difracción de rayos X dependiendo del agente dopante empleado. Así mismo, entre el

poliacetileno sin dopar y las regiones ordenadas del cis-poliacetileno dopado se observan notables diferencias en los diagramas de difracción²⁰⁶.

El contraste de las imágenes de transmisión es pequeño debido a que las películas de PFu/CIO₄ están formadas por elementos de bajo número atómico, por lo que la variación de la densidad electrónica es pequeña, y no se han utilizado métodos de teñido (staining) o eliminación de un elemento superficial (etching), etc. para resaltar el contraste.

Como se ha indicado anteriormente, a lo largo de las distintas secciones estudiadas (longitudinales y transversales) procedentes de diversos trozos de películas obtenidas en las mismas condiciones se han encontrado diversos diagramas de difracción de cristales aislados, éstos se muestran en las Figura IV.54 a IV.62. Es necesario destacar que en todos los diagramas de difracción obtenidos se han podido asignar índices con la célula unidad propuesta; su asignación, así como el espaciado y ángulo entre los planos se recoge en la Tabla IV.7.

En las secciones longitudinales más superficiales, es decir, en aquellas secciones próximas al límite de crecimiento, se ha detectado la presencia de muchos cristales con distintas orientaciones, mientras que en las secciones más profundas se aprecian únicamente cristales aislados con estructuras lamelares debido a un mejor desarrollo de la cristalinidad, y causados por el mecanismo de crecimiento alternativo, paralelo y perpendicular respecto del sustrato.

En la Figura IV.54 se muestra un diagrama de difracción constituido por seis reflexiones formando una especie de rectángulo encontrado en el mismo corte que la Figura IV.52. Las reflexiones están bien definidas, lo que indica que se trata de cristales aislados perfectos. Existen dos reflexiones más intensas correspondientes a los planos (0 0 2) y (0 0 $\bar{2}$). Las distancias y ángulos entre las reflexiones se indica en la Tabla IV.7.

En la Figura IV.55 se muestra la micrografía de transmisión y su correspondiente diagrama de difracción de una sección longitudinal más profunda que la anterior. En la Figura IV.55.a se aprecian distintos cristales unos encima de otros, que indican la existencia de una estructura laminar, pero con una cierta disposición ordenada. Es interesante resaltar la existencia de una secuencia de líneas alternantes, oscuras y claras, causadas por la estructura lamelar característica de los polímeros semicristalinos. Las líneas oscuras corresponden a las zonas cristalinas del polímero, mientras que la zonas intermedias (claras) corresponden a las superficies lamelares

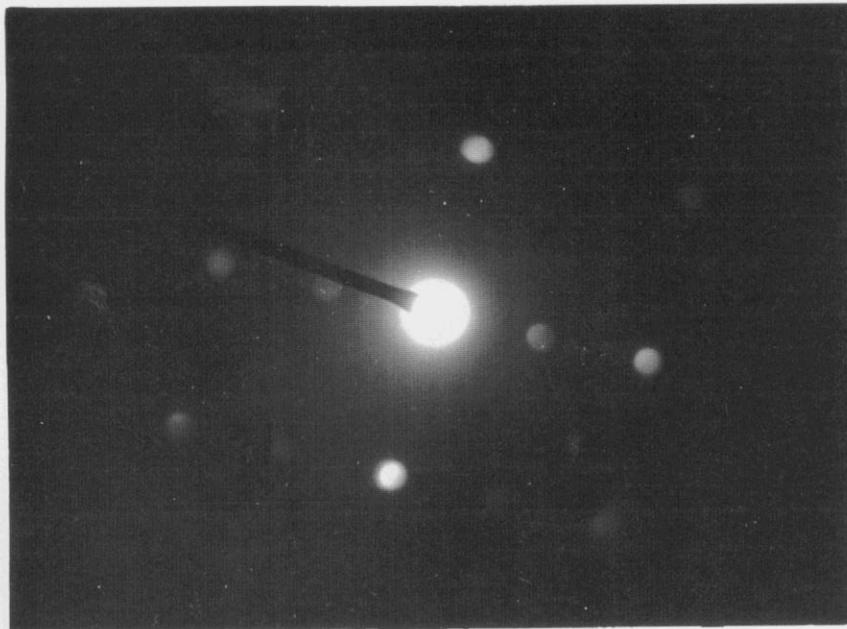


Figura IV.54. Diagrama de difracción electrónica de una sección longitudinal superficial de la película A_{2,8}(600) de PFu/CIO₄.

amorphas o desordenadas. Las estructuras lamelares no se hallan distribuidas uniformemente a lo largo de la imagen, están formadas por un número variable de unidades de lamelas, variando de cuatro a siete. Las lamelas individuales tienen un espesor que varía de 11 a 18 nm. Estas estructuras lamelares también se pueden observar en la Figura IV.52.a correspondiente a un corte longitudinal superficial (marcadas con asteriscos).

Los diagramas ED de cristales en secciones longitudinales más profundas son muy definidos, lo que indica que son cristales aislados. En el caso de la Figura IV.55.b. se observan seis reflexiones individuales dispuestas hexagonalmente. Las reflexiones son (3 0 0) y (0 3 0) cuyas distancias y ángulo de enlace son $d_{030} = d_{300} = 0,196$ nm y $\alpha = 60^\circ$.

Es interesante resaltar que en diversas secciones tanto longitudinales como transversales se han encontrado diagramas de difracción similares a los de la Figura IV.55.b, siendo la proporción de zonas cristalinas mayor en los cortes longitudinales que en los transversales. Por lo tanto, la

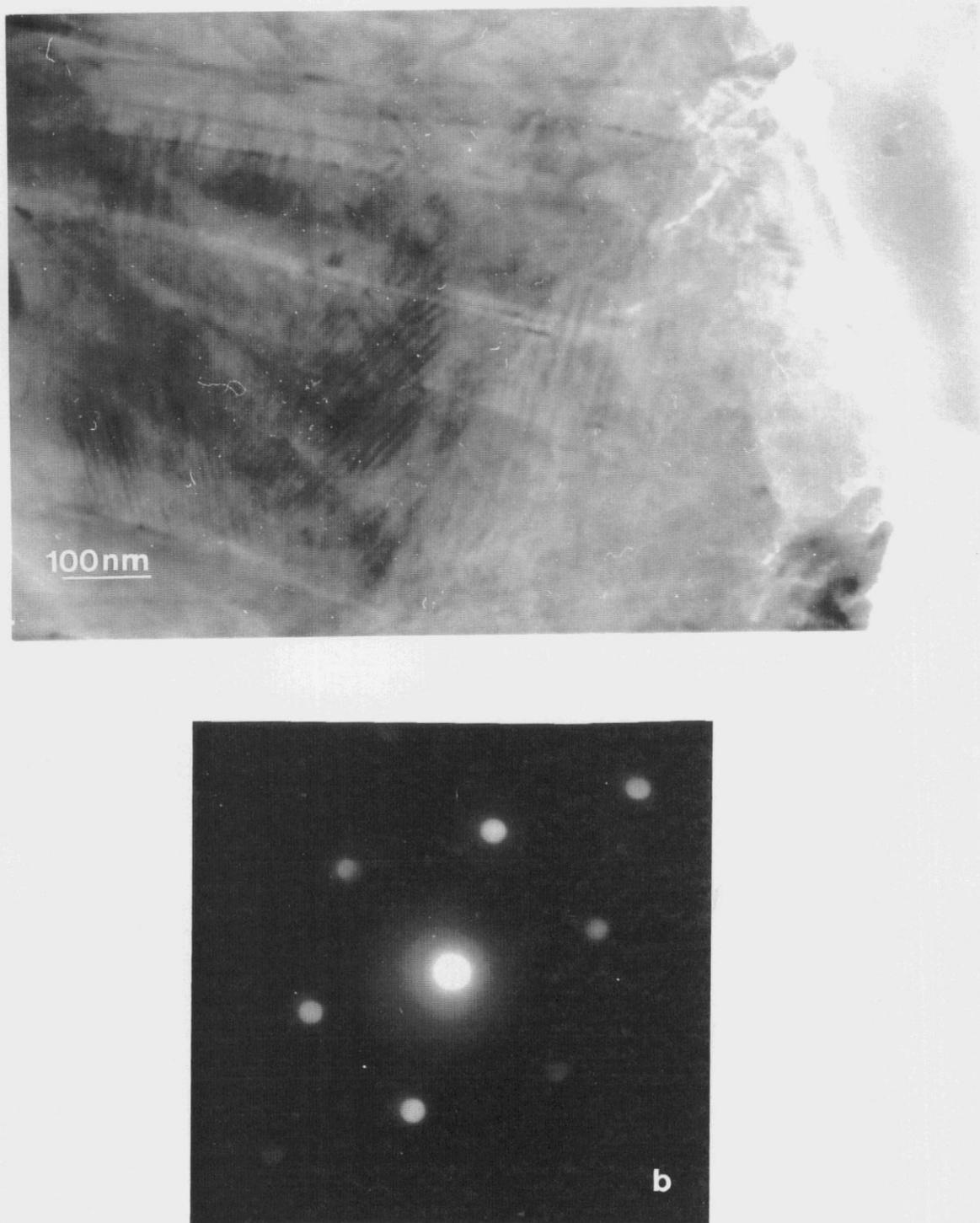


Figura IV.55. (a) Micrografía electrónica de transmisión de una sección interna de las películas $A_{2.8}(600)$ de PFu/CIO₄. Las lamelas existentes se han indicado con flechas. (b) Diagrama de difracción electrónica correspondiente.

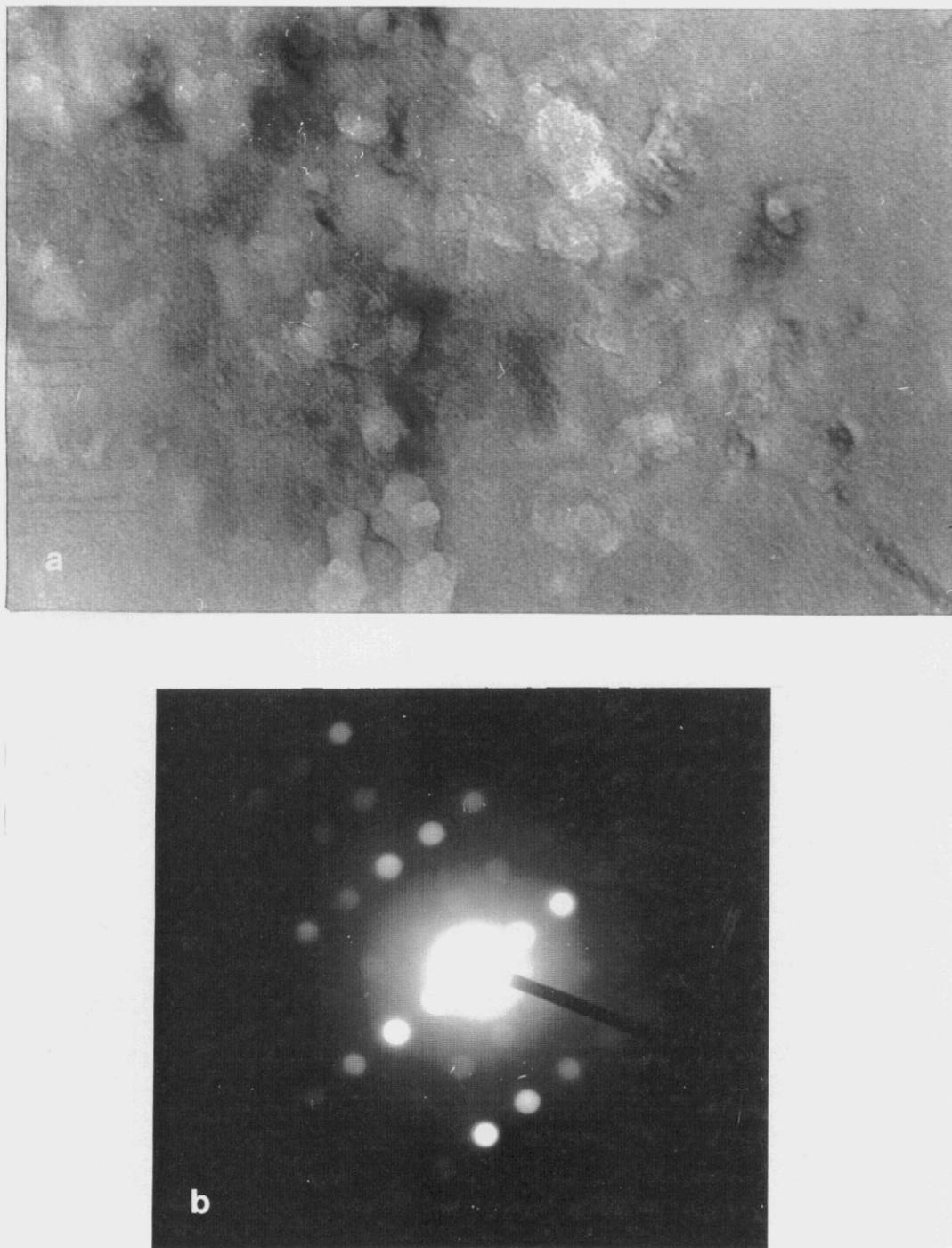


Figura IV.56. (a) Micrografía electrónica de transmisión de una sección interna de las películas $A_{2.8}(600)$ de PFu/CIO₄. (b) Diagrama de difracción correspondiente.

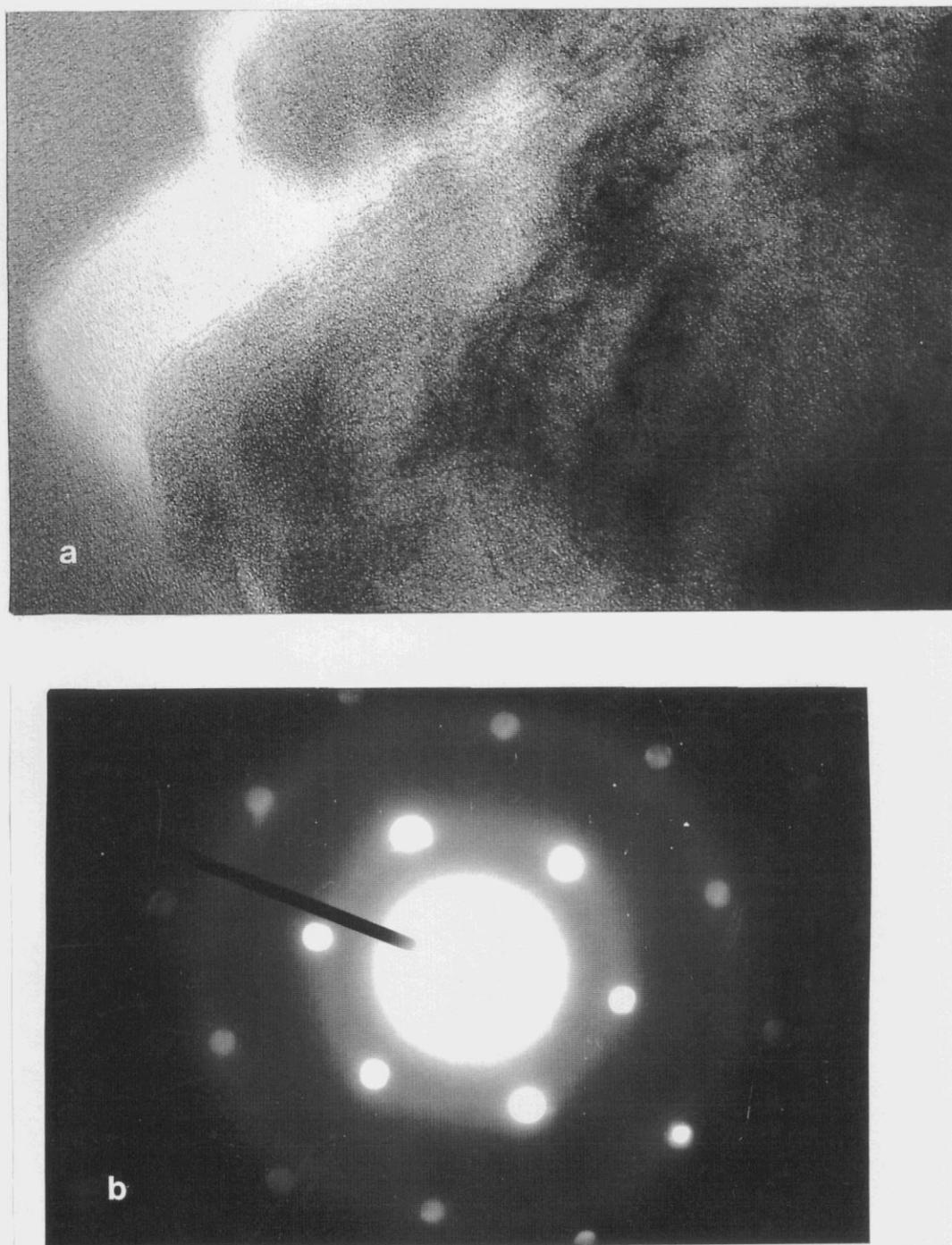


Figura 1V.57. (a) Micrografía electrónica de transmisión de una sección longitudinal interna de las películas $A_{2,8}(600)$ de PFu/CIO₄. Las lamelas existentes se han indicado con flechas. (b) Diagramas de difracción electrónica desde el eje de zona $[3\ 0\ 0]$ y (c) Idem $[1\ \bar{1}\ 1]$

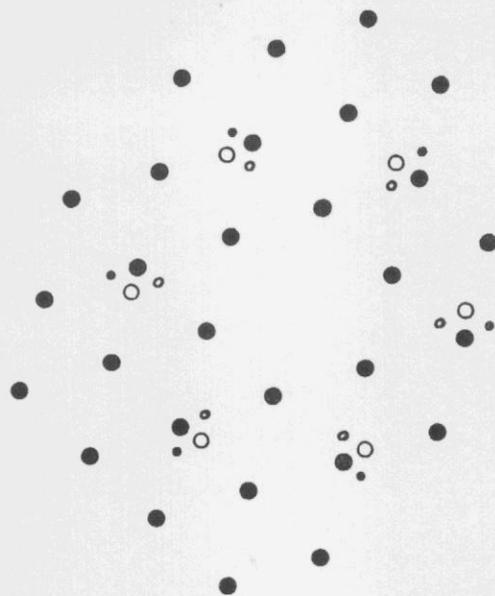
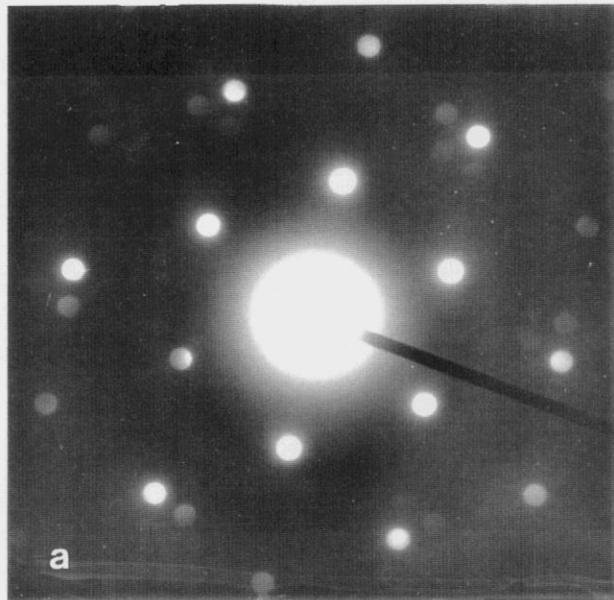


Figura IV.58. (a) Diagrama de difracción electrónica de una sección interna de las películas $A_{2.8}(600)$ de PFu/CIO₄. (b) Esquema del diagrama del moiré de rotación que muestra las reflexiones más débiles que no son visibles en la fotografía. Los círculos grandes llenos y vacíos indican puntos de difracción principales. Los círculos pequeños representan puntos de difracción dobles.

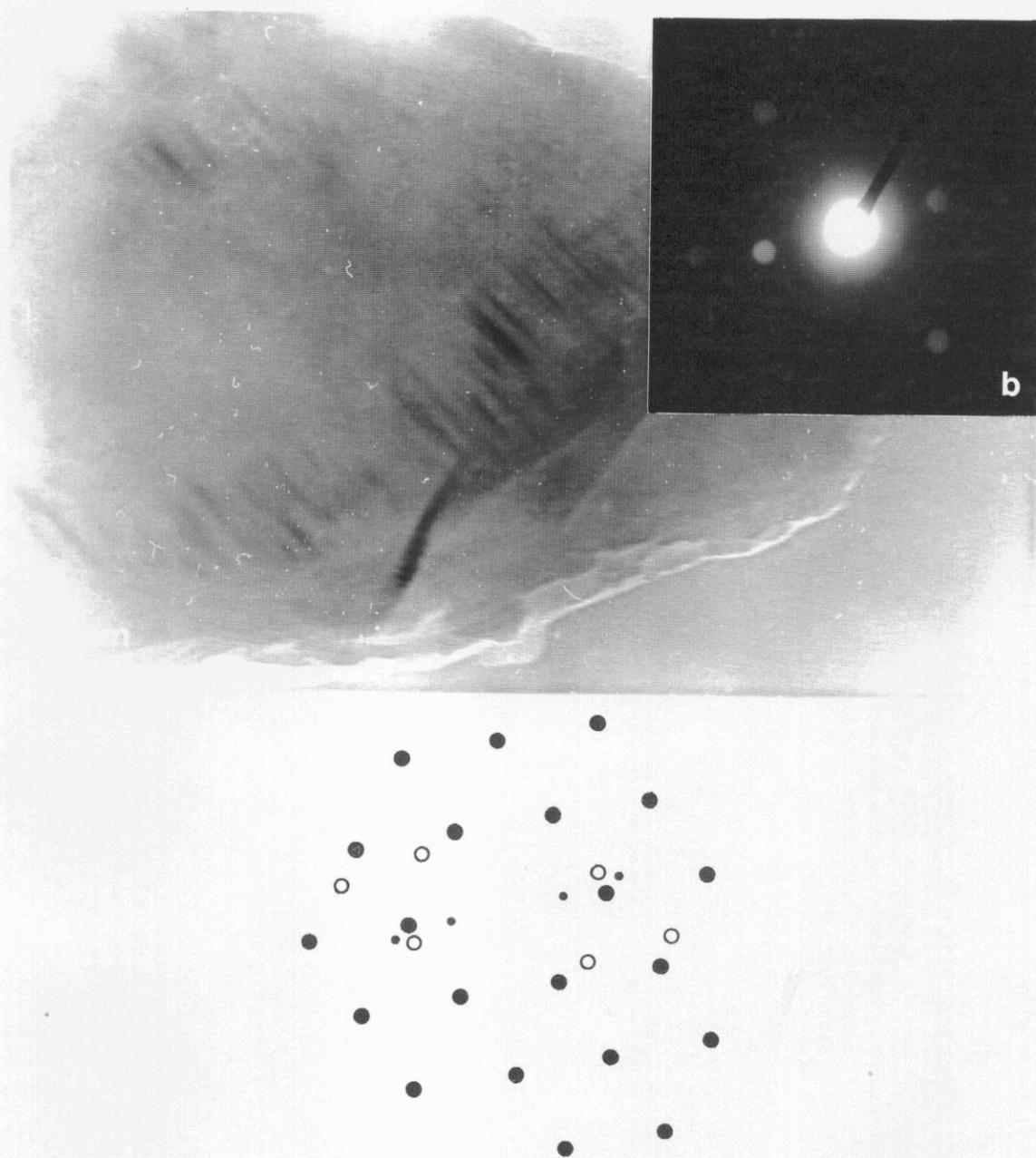


Figura IV.59. (a) Micrografía electrónica de transmisión de una sección interna de las películas $A_{2,8}(600)$ de PFu/CIO₄. (b) Diagrama de difracción electrónica correspondiente. (c) Esquema del diagrama del moiré de rotación que muestra las reflexiones más débiles que no son visibles en la fotografía. Los círculos grandes llenos y vacíos indican puntos de difracción principales. Los círculos pequeños representan puntos de difracción dobles.

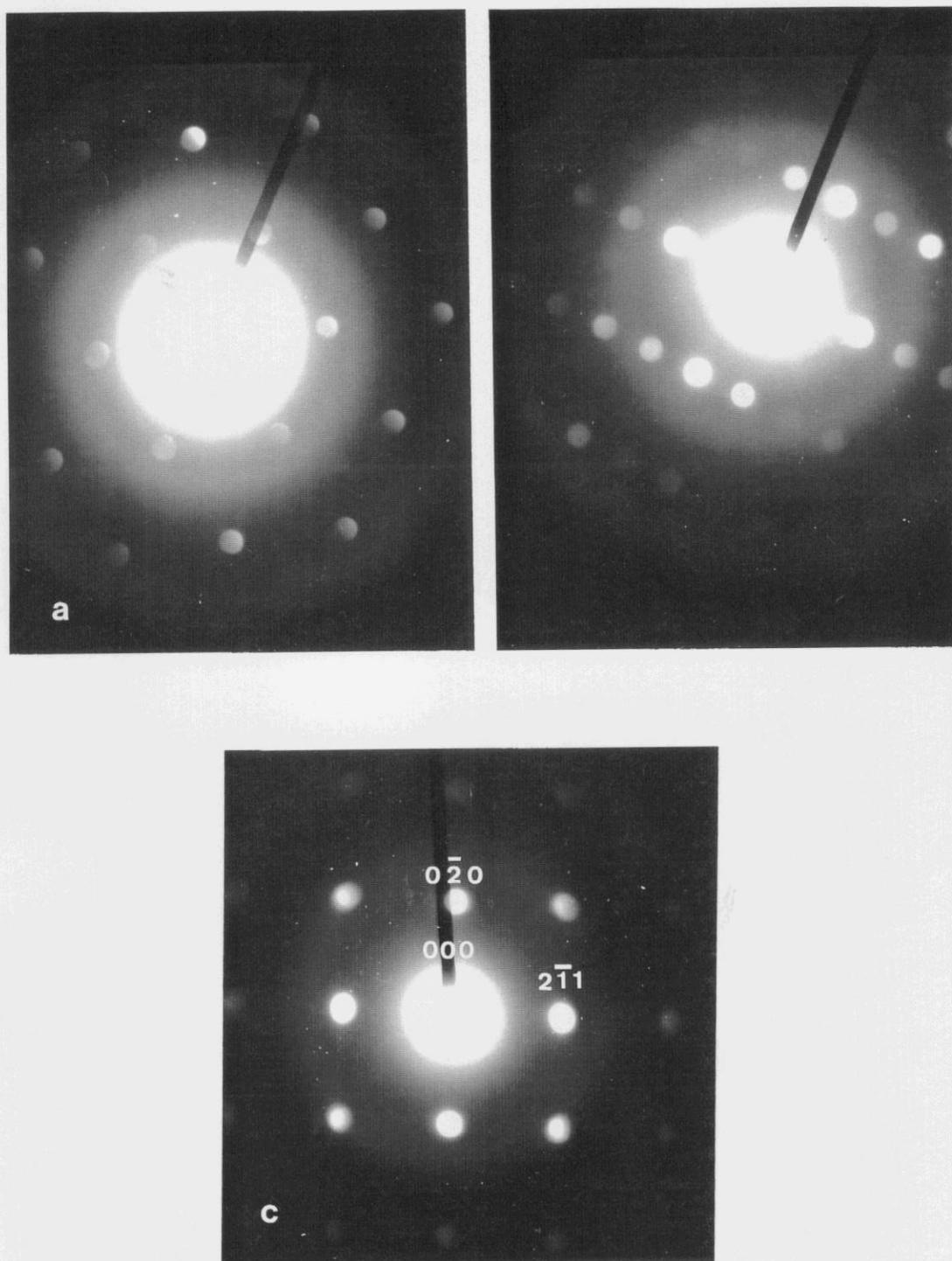


Figura IV.60. Diagramas de difracción electrónica de distintos cristales de secciones transversales de las películas A_{2,8}(600) de PFu/CIO₄.

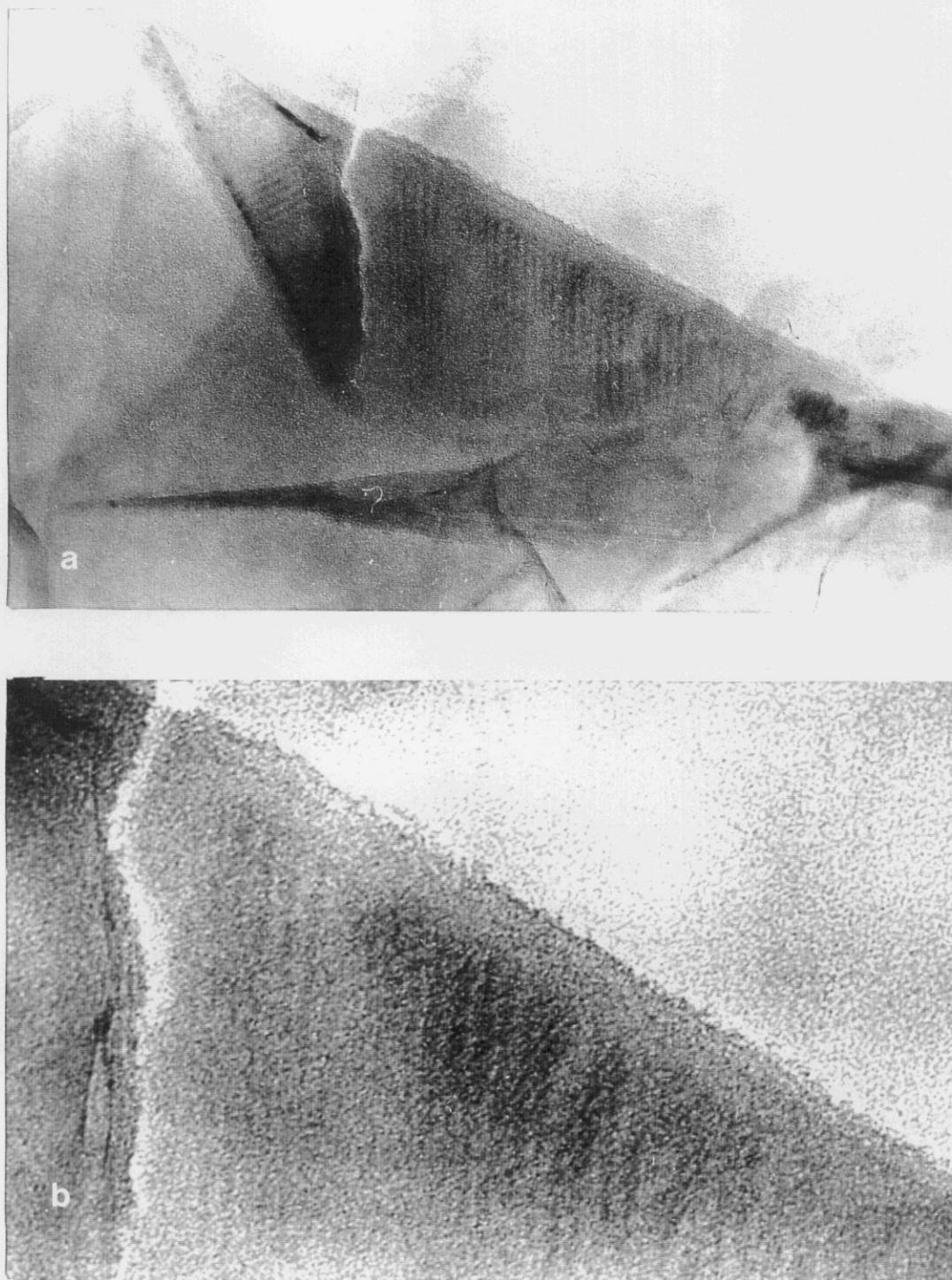


Figura IV.61. Micrografías electrónica de transmisión de una sección transversal de las películas $A_{2,8}(600)$ de PFu/CIO₄ a distintos aumentos: (a) ($\overline{50 \text{ nm}}$), (b) ($\overline{20 \text{ nm}}$).

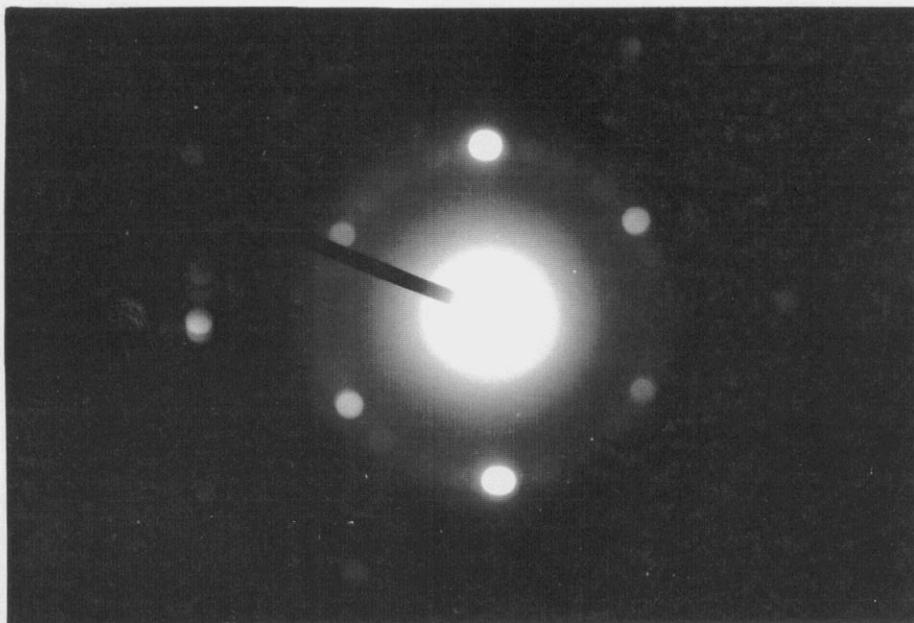


Figura IV.62. Diagrama de difracción electrónica correspondiente a las micrografías electrónicas de transmisión de la Figura IV.61.

cristalinidad de las secciones transversales es cualitativamente menor, confirmando lo observado en el estudio de microscopía óptica de luz polarizada.

Las Figura IV.56 muestra la micrografía de transmisión y su correspondiente diagrama de difracción. En la imagen de transmisión (Figura IV.56.a) se observan algunas distribuciones lamelares de tamaño variable formadas por dos y en algún caso por cuatro lamelas de tamaño inferior a las anteriores (3 nm). El diagrama de difracción correspondiente (Figura IV.56.b) presenta puntos con distintas intensidades, existiendo tres líneas de puntos paralelas separadas a la misma distancia con intensidad mayor, pero entre éstas existe otro plano de puntos de menor intensidad. La celda unidad está formada por 6 reflexiones, dos de mayor intensidad (plano $(\bar{1} 0 0)$). En la Figura IV.56.c se muestra un esquema de estas difracciones en donde las más débiles se han dibujado con un tamaño de punto más pequeño.

Las películas de PFu/CIO₄ preparadas según se ha descrito en la parte experimental de este

Tabla IV.7. Posible asignación de las reflexiones de los diagramas de difracción, espaciado y ángulo, α , entre los planos considerados.

Figura	d_1^{obs} (nm)	d_2^{obs} (nm)	α^{obs}	$(h\ k\ l)_1$	$(h\ k\ l)_2$	d_1^{calc} (nm)	d_2^{calc} (nm)	α^{calc}	Eje de zona
Sección horizontal									
IV.54.b	0,325	0,203	91	(0 0 2)	(0 $\bar{3}$ 0)	0,31	0,196	90	[3 0 0]
IV.55.b	0,201	0,197	60	(3 0 0)	(0 3 0)	0,196	0,196	60	[0 0 9]
IV.56.b	0,431	0,587	71	(0 $\bar{1}$ 1)	($\bar{1}$ 0 0)	0,427	0,559	68,7	[0 $\bar{1}$ $\bar{1}$]
IV.57.b	0,157	0,192	52	(3 0 $\bar{3}$)	(2 2 0)	0,141	0,17	51,1	[1 $\bar{1}$ 1]
Sección transversal									
IV.60.a	0,278	0,587	102	(1 0 2)	(0 $\bar{1}$ 0)	0,275	0,589	103,5	[2 0 $\bar{1}$]
IV.60.b	0,297	0,302	60	(1 $\bar{2}$ 1)	(0 0 2)	0,298	0,31	61,3	[$\bar{2}$ $\bar{1}$ 2]
IV.60.c	0,271	0,282	90	(2 0 $\bar{1}$)	($\bar{1}$ 0 $\bar{2}$)	0,267	0,275	92,4	[0 3 0]

trabajo son estables durante su observación en el microscopio si las condiciones de enfoque e irradiación de las mismas no son demasiado drásticas. Esto nos ha permitido poder girar la muestra con el fin de obtener una orientación diferente del cristal en estudio. Es necesario resaltar que el giro del cristal no siempre conduce a la observación de distintos ejes de zona. En las Figuras IV.57 se presentan los diagramas de difracción correspondientes al mismo cristal observado desde distinto eje de zona y su correspondiente micrografía de transmisión. Las reflexiones a la Figura IV.57.b son exactamente iguales a las de la Figura IV.54.b., sin embargo al girarlo se puede observar otro eje de zona que permite visualizar las reflexiones (3 0 $\bar{3}$) y (2 2 0) cuyas distancias y ángulos de enlace son $d_{(3\ 0\ \bar{3})} = 0,141\text{ nm}$, $d_{(2\ 2\ 0)} = 0,170\text{ nm}$ y $\alpha = 51,1^\circ$. La micrografía de transmisión (Figura IV.57.a) se ha realizado con la misma orientación que la Figura IV.57.b, y exhibe distintos cristales superpuestos unos sobre otros en los que se pueden apreciar planos cristalinos cerca del borde, así como unas partes más oscuras que son las responsables de la difracción.

La Figura IV.58.a muestra el diagrama de difracción de electrones de otra sección

longitudinal interna en la cual se pueden observar algunos puntos de difracción con diferente intensidad formado un diagrama hexagonal. Los puntos más intensos dan un diagrama de difracción hexagonal principal igual al observado en la Figura IV.55.b. Sin embargo, al lado de los puntos principales, aparecen otros tres más débiles, que han sido esquematizados en la Figura IV.58.b. Este diagrama de difracción nos indica la existencia de un moiré de rotación confirmando la presencia de una estructura laminar en las películas de PFu/ClO₄. Este fenómeno se ha observado en otras secciones o cortes realizados en distintos fragmentos (ver Figura IV.59). La Figura IV.59.b. presenta un diagrama de difracción igual al de la Figura IV.55.a sin embargo al girar el cristal los puntos se desdobl原因 apareciendo el "moiré", aunque en este caso no es posible observar todas las reflexiones secundarias quizás debido a la orientación. La micrografía de transmisión correspondiente se realizó con la misma orientación que el diagrama "moiré", en ella se aprecia la existencia de distintos cristales laminares unos encima de otros, así como unas líneas más oscuras, formaciones lamelares que aparecen desdobladas por el giro de unos cristales con respecto de otros. Los diagramas de "moiré" en microscopía electrónica ocurren cuando dos cristales que se solapan tienen constantes de red ligeramente diferentes y/o una pequeña desorientación entre ellos, siendo este último nuestro caso. La periodicidad ampliada que se observa es una versión de las periodicidades proyectadas de los cristales individuales. Así mismo, se observa que las franjas que componen el "moiré" son curvas, esto es debido a que los conjuntos de líneas que componen el "moiré" no son totalmente regulares, ya que si lo fueran se verían líneas rectas ^{178,202}.

Al estudiar las secciones transversales de las películas de PFu/ClO₄ aparecen no solo diagramas de difracción similares a los observados en la Figura IV.55.b, sino también se han encontrado otros, a los que fue posible asignar índices con los parámetros de la celda unidad expuesta anteriormente y que se muestran en la Figura IV.60.

Las formaciones lamelares que se observan en la Figura IV.55.a no sólo se dan en secciones longitudinales. En las imágenes correspondientes a la Figura IV.61, partes a y b se muestran las micrografías electrónicas de transmisión de una sección transversal a distintos aumentos en donde existen cristales colocados unos encima de otros. En ella se pueden observar distintas agrupaciones lamelares en una dirección preferente (horizontal) y otras, en la parte inferior de la micrografía, giradas un cierto ángulo sobre las anteriores cuyo tamaño es ligeramente superior

al de las observadas en la Figura IV.55.b. El correspondiente diagrama de difracción (Figura IV.62) muestra la existencia de un diagrama principal igual al de la Figura IV.55.b, pero al lado de él se observan otras reflexiones producidas por cristales similares, pero con distinta orientación, como se ha comentado al analizar la imagen de transmisión.

Es necesario destacar la diferencia que existe entre los diagramas de difracción observados en las películas de PFu/CIO₄ y los correspondientes al perclorato de sodio, así como las diferencias morfológicas que exhiben las imágenes de transmisión.

V. RESUMEN Y CONCLUSIONES

V. RESUMEN Y CONCLUSIONES

El trabajo expuesto en esta Memoria ha tenido como objetivo establecer las condiciones de síntesis más adecuadas para la obtención de películas de polifurano dopadas con perclorato sódico estables, electroactivas y con alto contenido aromático. Con este fin se ha seleccionado la vía electroquímica y más concretamente la electrogeneración potenciostática, analizando la influencia de los distintos parámetros químicos y electroquímicos sobre la generación y respuesta electroquímica del material, sobre su estructura y su morfología superficial e interna. Así mismo, se ha analizado su estabilidad térmica a través de la evolución no sólo de su estructura, sino además de su morfología. También se ha examinado el efecto que la temperatura y la humedad ejercen en la conductividad de estos materiales.

A continuación, se detallan las conclusiones más relevantes de este trabajo:

1. Se ha logrado la polimerización electroquímica de las películas PFu/ClO₄ a un sobrepotencial constante. El valor del sobrepotencial de electropolimerización aplicado es el factor más decisivo para la obtención de películas estables, electroactivas y negras, siendo necesario para ello valores de η_p mayores o iguales a 2,1 V (ECS). A menores potenciales, las películas de PFu/ClO₄ obtenidas son amarillas, aislantes o marrones y poco consistentes sin ninguna adherencia al electrodo. No obstante, es necesario para la electrogeneración de las mismas que la concentración de Fu sea mayor o igual que la del NaClO₄, ya que el aumento de la concentración de NaClO₄ provoca un efecto inhibitor. Los mejores resultados se han obtenido utilizando: [Fu] = 0,4 M y [NaClO₄] = 0,2 M.
2. Durante la generación de las películas de PFu/ClO₄ se ha observado la formación de oligómeros que resbalaban del electrodo de trabajo a la disolución electrolítica. Este efecto se incrementa al aumentar el tiempo de electropolimerización y a valores del mismo muy altos estos oligómeros se descargan sobre el cátodo cubriéndolo de una película fina.
3. El proceso de nucleación y crecimiento de las películas de PFu/ClO₄ muestra dos intervalos. A tiempos de electropolimerización menores que t_0 , la densidad de corriente de polimerización se ve afectada con las variaciones de concentración del monómero y el electrolito, pero más por las del primero, y se ha podido establecer que se debe a un proceso

de transferencia de carga en el electrodo. Así mismo, se ha podido estimar el valor del coeficiente de difusión del furano aplicando la ecuación de Cottrell, estando su valor afectado por la concentración del furano en la disolución, la formación de entidades oligoméricas y la posible formación de especies hidroxiladas.

5. A tiempos de electropolimerización mayores de t_0 , en la formación de las películas de polifurano dopadas con perclorato sódico existe un crecimiento tridimensional a través de dos tipos de mecanismos en la nucleación de las películas. En los primeros instantes la nucleación es progresiva y a medida que el tiempo transcurre cambia a instantánea.
6. Las películas de tipo A presentan una mayor electroactividad a $\eta_p = 2,1$ V. Las obtenidas a 2,3 V insertan menos contraiones, pero los ligan más fuertemente a su matriz, tanto a bajas como a altas velocidades de barrido de potenciales.
7. La mayor presencia de Fu utilizado en la síntesis da como resultado películas de PFu/ ClO_4 con una mayor reversibilidad en la permeabilidad de los aniones dopantes (perclorato); siempre que el η_p no provoque la pasivación del polímero.
8. En función del estudio del comportamiento del polímero con la velocidad de barrido de potenciales, el mecanismo de oxidación a bajos potenciales para las películas con relación [monómero]/[electrolito] = 1, es decir, a los que se presenta la onda a es debido a transferencia de carga. Sin embargo, en el proceso total de oxidación hay un control total por la difusión. La reducción (ondas a', b' y c') es debida a un mecanismo de difusión.
9. Las películas B se dopan abundantemente ($\eta_p = 2,1$ V), es necesario alcanzar potenciales muy negativos para obtenerlas en estado neutro. Sólo a $v = 80$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ la relación dopado/desdopado es semejante a la de las películas $A_{2,1}$. Es decir, hay un comportamiento semejante entre las películas A y B sólo a altas velocidades de barrido de potenciales. Con respecto a las películas con relación igual a 2, en la oxidación se llega a las mismas conclusiones que en las anteriores, si bien en la reducción se puede diferenciar una mezcla de mecanismos en función del valor de v .
10. Como efecto de las distintas concentraciones usadas en la síntesis con el aumento del valor de v , la película $A_{2,1}$ se hace más electroactiva, y la $D_{2,1}$ aumenta la permeabilidad y

reversibilidad de los procesos de dopado/desdopado de los contraiones perclorato en su estructura. Lo mismo se observa comparando las películas $A_{2,3}$ y $D_{2,3}$.

11. Para periodos de tiempo menores de cinco días, el material polimérico conductor constituido por PFu dopado con NaClO_4 es efectivo para procesos de carga y descarga. Mantiene su electroactividad e incluso la recupera de día en día.
Para períodos más largos de trabajo, la estructura del material sufre cambios y se desdopa.
12. El nivel de aromaticidad en las películas de PFu/ ClO_4 sintetizadas a $\eta_p \geq 2,1$ V, es mucho mayor que el obtenido por otros autores en películas de PFu, a pesar de la inevitable ruptura de anillos de Fu.
13. El valor del sobrepotencial de electropolimerización afecta de manera diferente a la aromaticidad de las películas según sea el valor de la relación de concentraciones de perclorato utilizada, incrementándose ésta al aumentar el valor de η_p en el caso de las películas de las series A y B. Tanto a $\eta_p = 2,1$ como a 2,3 V (ECS) se observa un aumento de la aromaticidad al disminuir la concentración de electrolito manteniendo la concentración de monómero constante como a la inversa.
14. La aromaticidad de las películas crece al crecer el tiempo de electropolimerización hasta alcanzar un tiempo límite a partir del cual decrece coincidiendo éste con el momento en el que se observa una adhesión menos intensa de la película al electrodo.
15. Con el transcurso del tiempo se detecta en los espectros FTIR de las películas gran pérdida de dopante y una mejor resolución en las bandas primitivas, observándose que la mayor disminución de aromaticidad y el máximo deterioro se produce en las películas A y B. Análogamente a lo que ocurre en las películas recién obtenidas la mayor aromaticidad y, por consiguiente, la menor ruptura de anillos la presenta la película $D_{2,1}$.
16. La morfología superficial de todas las películas de PFu/ ClO_4 es muy similar mostrando que la superficie de crecimiento de todas ellas es mate y bastante regular en todos los casos, estando formada por nódulos interconectados, orientados 45° respecto al eje longitudinal de la superficie del electrodo que dan lugar a una morfología superficial ordenada en toda su extensión. Es necesario destacar que este nivel de orden no había sido observado

anteriormente en otros polímeros conductores dopados con el mismo o diferente anión. La cara posterior presenta, sin embargo, un aspecto brillante, liso y más homogéneo. La sección transversal muestra una estructura laminar formada por distintas capas nodulares unidas unas a otras dejando huecos intermedios que la dan apariencia hojaldrada.

17. A medida que el valor de η_p aumenta el tamaño de los nódulos disminuye, estando mejor delimitados y aumentando la discontinuidad en el crecimiento de la superficie de la película y compactándose la estructura.
18. La existencia de la estructura porosa en las películas de PFu/ClO₄ es consecuencia de que durante la electrogeneración de la película la nucleación no ocurre simultáneamente sobre toda la superficie del electrodo (comienza en los bordes y se extiende hacia el centro) y, además, por el mecanismo alternativo de crecimiento de la película en dos direcciones (paralela y perpendicular a la superficie del electrodo). Esta estructura justifica la relación conductividad-humedad observada en las mismas.
19. La generación de los primeros núcleos de crecimiento es muy rápida resaltando que a $t_p = 1$ s existen ya diversas capas nodulares de crecimiento, así como núcleos solapados y a 4 s formaciones dendríticas e incluso poros y replegamientos. Los nódulos adquieren unas dimensiones constantes a partir de 4 s, si bien al aumentar t_p se definen más y aumenta la rugosidad y compactación de la película.
20. La desinserción del anión dopante en el proceso de reducción se ha confirmado en el espectro FTIR de la película D_{2,1r}, que no experimenta un cambio notable de la morfología en relación a la de la película sin reducir, D_{2,1}.
21. Se ha comprobado por espectroscopía de admitancia compleja, termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido en conjunción con espectroscopía infrarroja y microscopía electrónica de barrido que las películas de PFu/ClO₄ son solamente estables hasta temperaturas aproximadas de 95°C, en contraste con lo comentado por otros autores. A partir de dicha temperatura empiezan a degradarse, manteniendo, no obstante, su estructura hasta unos 200 °C.

22. Las películas de PFu/CIO₄ son semicristalinas según se ha detectado por microscopía óptica de luz polarizada y microscopía electrónica de transmisión con menor de dominios cristalinos que amorfos. Las capas internas presentan estructuras lamelares formadas por cristales de mayor tamaño que en las capas más superficiales. Al crecer las películas se producen un mayor número de cristales orientados al azar. Todos ellos pueden ser indexados en el sistema hexagonal.

VI. BIBLIOGRAFIA

VI. BIBLIOGRAFIA

- 1.- H. Letheby, *J. Chem. Soc.*, **15** (1962) 161.
- 2.- J. Heinz "Electronically Conducting Polymer". *Topics in Current Chemistry*. Ed. Board. Berlin, 1990.
- 3.- J. Garland, *Trans. of Met. Soc. of AIME.*, **235** (1966) 642.
- 4.- W.A. Little, *Phys. Rev.*, **134** (1964) 1416.
- 5.- S. Kivelson, G. T. Zimanyi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (1988) 160.
- 6.- L.N. Grigorov, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **37** (1990) 159.
- 7.- A. Dall'Olio, G. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi, *C. R. Acad. Sci. Paris Serie C.*, **267** (1968) 433.
- 8.- H. Lund, *Elektrodenreaktioner Organsk Polarografi og Voltammetri*. Aarhus Stiftsbogtrykkeric. Aarhus (1961).
- 9.- H. Shirakawa, S. Ikeda, *Polymer J.*, **2** (1971) 231
- 10.- H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang y A. Heeger, *J. J. Chem., Chem. Commun.*, (1977) 578.
- 11.- C.K. Chiang, Y.W. Ficher, A. J. Heeger, E.J. Lous y A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **39** (1977) 1098.
- 12.- C.K. Chiang, H.A. Drug, S.C. Gau, A.J. Heeger, E.J. Louis, A.G. Mac Diarmid y H. Shirakawa, *J. Chem. Soc.*, (1978) 1013.
- 13.- K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, W.D. Gill, P.M. Gant, G.B. Street, G.P. Gardini, J.K. Kwak, *Synth. Met.*, **1** (1979/80) 329.
- 14.- A.F. Diaz, J. Kanaza, I. Castillo, J. A. Logan, "Conductive Polymers" (R. B. Seymor Ed.) Plenum Press. 1981, pág. 149.
- 15.- G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, **135** (1982) 173.
- 16.- K. Gilmore, A.J. Hodyson, B. Luan, C.J. Small, G.G. Wallace, *Polym. Gels Networks*, **2** (1994) 135.
- 17.- T. Schimidzu, A. Ohtani, T. Iyoda, K. Honda, *J. Electroanal. Chem.*, **224** (1987) 123.
- 18.- M.A. de la Plaza, M.J. González-Tejera, E. Sánchez de la Blanca, J.R. Jurado, I.

- Hernández-Fuentes, *Polym. Int.*, **38** (1995) 395.
- 19.- M.J. González-Tejera, M.A. de la Plaza, E. Sánchez de la Blanca, I. Hernández-Fuentes, *Polym. Int.*, **31** (1993) 45.
- 20.- K. Hyodo, M. Omae, *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 1245.
- 21.- T.F. Otero, V. Olazabal, *Electrochim. Acta*, **41** (1996) 213.
- 22.- K. Naoi, M. Lien, W.H. Synrl, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 440.
- 23.- T. Otero, M.J. González-Tejera, *J. Electroanal. Chem.*, (en prensa)
- 24.- A.K. Bakhshi, J. Ladik, M. Seel, *Phys. Rev. B*, **35** (1987) 704.
- 25.- T. Ohsawa, K. Kaneto, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23** (1984) L663.
- 26.- K. Yoshino, S. Hayashi and R. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23** (1984) L889.
- 27.- M. Armour, A.G. Davies, J. Upadhyay, A. Wassermann, *J. Polym. Sci. A-1*, **5** (1967) 1527.
- 28.- S. Pons, A. Scott Hinman, *Electrochim. Acta*, **29** (1984) 1251.
- 29.- G. Zotti, G. Schiavon, N. Comisso, A. Berlin, G. Pagani, *Synth. Met.*, **36** (1990) 337.
- 30.- V. Hernández, F.J. Ramirez, G. Zotti, J.T. López Navarrete, *Chem. Phys. Lett.*, **191** (1992) 419.
- 31.- V. Hernández, F.J. Ramirez, G. Zotti, J.T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 769.
- 32.- V. Hernández, F.J. Ramirez, G. Zotti, J.T. López Navarrete, *Synth. Met.*, **57** (1993) 4467.
- 33.- S. Glenis, M. Benz, E. Le Goff, J.L. Schindler, C.R. Kannewurf, M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 12519.
- 34.- V. Hernández, J.T. López Navarrete, G. Zotti, M. Veronelli, G. Zerbi, *Synth. Met.*, **69** (1995) 391.
- 35.- J.T. López Navarrete, V. Hernández, G. Zotti, M. Veronelli, G. Zerbi, *Acta Polym.*, **45** (1994) 124.
- 36.- V. Hernández, M. Veronelli, L. Favaretto, J.T. López Navarrete, D. Jones, G. Zerbi, *Acta Polym.*, (en prensa).
- 37.- G. Distefano, D. Jones, M. Guerra, L. Favaretto, A. Madelli, G. Mengoli, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 9746.

- 38.- V. Hernández, J.T. López Navarrete, J.I. Marcos, *Synth. Met.*, **41-43** (1991) 789.
- 39.- Hugo, O. Villar, P. Otto, M. Dupuis, J.L. Ladick, *Synth. Met.*, **59** (1993) 97.
- 40.- J. W. Mintmire, C.T. White, M.L. Elert, *Synth. Met.*, **25** (1988) 109.
- 41.- A.K. Bakhshi, *J. Chem. Phys.*, **96** (1992) 2339.
- 42.- T.S. Skotheim, (ed.) "*Handbook of Conducting Polymers*" Vols. I y II. Marcel Dekker Inc. New York, (1986).
- 43.- T.F. Otero, R. Tejada, S. Eola, *Polymer*, **28** (1987) 651.
- 44.- B.D. Malhorta, N. Kumar, S. Chandra, *Prog. Polym. Sci.* **12** (1986) 179.
- 45.- O. Hiroaki, F. Hitoski, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61 39, 456* (86 39456).
- 46.- T. Ohsawa, T. Matsuda, K. Ujiie, H. Nishihara, *Ger. Offen. DE 3, 617, 777*.
- 47.- D.Jr. MacInnes, M.A. Druy, P.J.Nigrey, D.P. Nairns, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 317.
- 48.- P.J. Negrey, D. MacInnes, P. Nairns, MacDiarmid, A.J. Heeger, *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981) 1651.
- 49.- F. Beniere, D.Boils, H. Canepa, J. Franco, A. Le Corre, JP. Louboutin, *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 2100.
- 50.- K. Kaneto, M. Maxfield, D.P. Nairns, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.I.*, **78** (1982) 3417.
- 51.- K.M. Abraham, J.S. Foos, J.L. Goldman, *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984) 2197.
- 52.- T.Takeshi, O. Shinkichi, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61 02,315* (86 02,315).
- 53.- S. Panero, P. Prospero, B. Klapse and B. Scrosati, *Electrochimica Acta*, **31** (1986) 1597.
- 54.- H. Mao, P.G. Pickup, *J.Polym. Chem.*, **93** (1989) 6480.
- 55.- F. Palmiso, C. Malitesta, D. Centonze, P.G. Zambonin, *Anal. Chem.*, **67** (1995) 2207.
- 56.- T.E. Edmonds "*Chemical Sensors*" Ed. Blackie, New York (1990).
- 57.- O. Toshiyuki, Y. Katsumi, and K. Keiichi, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp 60, 201, 244*, (85, 201, 244)
- 58.- J.J. Miasik, A.Hooper, B.C. Tofiel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.I.*, **82** (1986) 1117.
- 59.- L.E.A. Berlious y col. *Brit. U. K. Pat. Appl. GB 2, 173, 906*.

- 60.- K. Yoshino, S. Hayashi, K. Kaneto, J. Okuba, *ap. J. Appl. Phys.*, **23** (1984) L198.
- 61.- K. Kaneto, K. Yoshino, Y. Inushi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21** (1982) L568.
- 62.- K. Kaneto, K. Yoshino, Y. Inushi, *Solid State Commun.*, **46** (1983) 389.
- 63.- K. Yoshino, K. Kaneto, Y. Inushi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22** (1983) L412.
- 64.- K. Yoshino, K. Kaneto, Y. Inushi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22** (1983) L157.
- 65.- R. Noufi, *J. Electrochem. Soc.*, **130** (1983) 2126.
- 66.- R.A. Bull, F.R. Full, A.J. Bard, *J. Electrochem.Soc.*, **131** (1984) 687.
- 67.- T. Kohima y col. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61, 240, 625 (86,240,625).
- 68.- J.B. Torrance "*Low Dimensional Conductors and Superconductors*", Plenum Press NATO ASI, Series B, **155** (1987) 113.
- 69.- H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth. "*Electronic Properties III, Basic Models and Applications*", Solid State Sciences, **91** (1989).
- 70.- D.Jerome, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*, **41** (1980) 205.
- 71.- J.L. Bredas, en Ref. 31, 2, cap. 25.
- 72.- H. Naarmann, P. Stohriegel in "*Handbook of Polymer Synthesis*" Editado por H.R. Kricheldorf, Marcel Dekker, Inc., New York, (1992) pag. 1353.
- 73.- D.M. Burland, L.B. Schein, *Physics Today*, **5** (1986) 46.
- 74.- M. Lutz, *J. Imaging. Techn.*, **11** (1985) 254
- 75.- F. Beck, *Electrochem. Acta*, **3** (1988) 839.
- 76.- E.M. Genies, G. Bidan, A.F. Diaz, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (1983) 101.
- 77.- H. Hund, M.M. Baizer "*Organic Electrochemistry*", Marcel Dekker, Inc, New York, 1991.
- 78.- T.F. Otero, J. Rodríguez, *Macromolecules*, (en prensa)
- 79.- A.J. Downward, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **206** (1986) 139.
- 80.- T.F. Otero, in "*New Organic Materials*". Ed. Universidad Complutense de Madrid,
- 81.- R.S. Berry, S.A. Rice and J. Ross "*Physical Chemistry*" Ed. John Willey & Sons. New York (1980)
- 82.- J.C. Scott, J.L. Bredas, K. Yakushi, P. Pfluger, y G.B. Street, *Synth. Met.*, **9** (1984) 165.

- 83.- S. Roth, M. Filzmasser, *Adv. Materials*, **2** (1990) 356.
- 84.- S. Roth, H. Bleier, *Adv. in Physics*, **36** (1987) 385.
- 85.- R.L. Greene y G.B. Sreet, *Science*, **226** (1984) 651.
- 86.- A.J. Heeger, S. Kivelson, J.R. Schrieffer, W.P. Su, *Reviewers of Modern Physics*, **60** (1988) 781.
- 87.- a) D. Bertho and C. Jouanin, *Phys. Rev.*, **35** (1987) 626; b) D. Bertho, C. Jouanin, J.M. Lussert, *Phys. Rev.*, **37** (1988) 4039; c) D. Bertho, A. Laghdir, C. Jouanin, *Phys. Rev.*, **35** (1987).
- 88.- A.J. Bard, L.R. Faulkner, *"Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications"* Ed. Wiley & Sons. New York, (1980).
- 89.- P. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson *"Instrumental Methods in Electrochemistry"* Ed. John Wiley and Sons. New York, (1985).
- 90.- C.H.A. Brett and A.M. Oliveira, *"Electrochemistry Principles, Methods and Applications"* Oxford University Press, Oxford, Gran Bretaña, (1993).
- 91.- J.O.M. Bokcris and A.K.N. Reddy, *" Electroquímica moderna"*. Vol. 2. Editorial Reverté, Barcelona, (1980)
- 92.- R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *"Instrumental Methods in Electrochemistry"* Southampton Electrochemistry Group. Ellis Horwood Limited, England (1990).
- 93.- P.A. Christensen and A. Hamnett *"Techniques and Mechanisms in Electrochemistry"*, Blackie Academic & Professional, London, (1994).
- 94.- P. Delahay *"New Instrumental Methods in Electrochemistry"*, Interscience Publishers, Gran Bretaña, (1954)
- 95.- H.R. Thirsk and J. A. Harrison, *"A guide to the Study of Electrode Kinetics"*, Academic Press, Orlando, (1972) p. 115.
- 96.- S. Asavapiriyant, G.K. Chandler, G.A. Gunawardena and D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **177** (1984) 229.
- 97.- B.R. Scharifker, E. Garcia-Pastoriza, W. Marino, *J. Electroanal. Chem.*, **300** (1991) 85.
- 98.- K. Bade, V. Tsakova, J.W. Schultze, *Electrochim. Acta*, **37** (1992) 2255.

- 99.- F. Chao, M. Costa, C. C. Tian, *Synth. Met.*, **53** (1993) 127.
- 100.- M. Fleischman, H.R. Thirsk, *Adv. Electrochem. Eng.* cap. 3., Ed. H. Gerisher and Ch. W. Tobias., (1963).
- 101.- M. Fleishman, H.R. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.*, **51** (1955) 71.
- 102.- G.J. Hills, D.J. Schiffrin, T. Thompson, *Electrochim*, **19** (1974) 657.
- 103.- G.Gunawadena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, **138** (1982) 225.
- 104.- J. Ross MacDonal, *"Impedance Spectroscopy"* John Willey & Sons, New York, (1987).
- 105.- F. Barba, *"Introducción a la electroquímica Orgánica"*, Patronato "Angel García Rogel, Murcia, (1975).
- 106.- L.L. Miller, B. Zinger and Q.Z. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 2267.
- 107.- R. John and G.G. Wallace, *J. Electroanal. Chem.*, **306** (1991) 157.
- 108.- B. Zinger, *J. Electroanal. Chem.*, **244** (1988) 115.
- 109.- T. Otero, J. Rodriguez, *J. Electroanal. Chem.*, **379** (1994) 513.
- 110.- T.F. Otero, E. Angulo, *J. Apply. Electrochem.*, **22** (1992) 369.
- 111.- B. Zinger, *Synth. Met.*, **30** (1989) 209.
- 112.- K.J. Kim, H.S. Song, J.D.Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 3266.
- 113.- M.Y. Abyanen, M- Fleishmann, *J. Electroanal. Chem.*, **119** (1981) 187.
- 114.- K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, M.T. Krounbi, G.B. Street, *Synth. Met.*, **4** (1981) 119.
- 115.- T.F. Otero, J. Rodriguez, *Synth. Met.*, **55** (1993) 1418.
- 116.- M. Omastona, S. Kosina, M. Lazár, S. Balúch, *Eur. Polym. J.*, **30** (1994) 1319.
- 117.- B. Yan, J. Yang, Y. Li and R. Qian, *Synth. Met.*, **58** (1993) 17.
- 118.- Y. Li and R.Qian, *Synth. Met.*, **53** (1993) 149.
- 119.- T.F. Otero, C. Santamaría, *Synth. Met.*, **51** (1992) 313.
- 120.- D.J. Fermin, B.R. Scharifer, *J. Electroanal. Chem.*, **357** (1993) 273.
- 121.- F. Beck, M. Dahlhaus, *J. Electroanal. Chem.*, **357** (1993) 289.
- 122.- F. Beck, M. Obsert, R. Jansen, *Electrochim Acta*, **35** (1990) 1841.

- 123.- B.S. Lamb, P. Kovacic, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **18** (1980) 2423.
- 124.- P. Soubiran, S. Aeiyaich, P. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.*, **303** (1991) 125.
- 125.- K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, W.D. Gill, P.M. Grant, G.B. Street, G.P. Gardini, J.P. Kwak, *Synth. Met.*, (1980)
- 126.- D.E. Raymond, D.J. Harrison, *J. Electroanal.*, **361**(1993) 65.
- 127.- F.T.A. Vork, B.C.A.M. Schuermans, E. Barendrecht, *Electrochim. Acta.* **35** (1990) 567.
- 128.- L.T. Cai, S.B. Yao, S.M. Zhou, *Acta Chimica Sinica*, **53** (1995) 1150.
- 129.- M.L. Marcos, I. Rodriguez, J. González-Velasco, *Electrochim. Acta*, **32** (1987) 14.
- 130.- A. Hamnett, A.R. Hillman, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988) 2517.
- 131.- D. Schmeisser, H. Naarman, W. Göpel, *Synth. Met.*, **59** (1993) 211.
- 132.- J. Heinze, J. Montesén, K. Hinkelmann, *Synth. Met.*, **21** (1987) 209.
- 133.- J. Koryta, J. Dvorák, L. Kavan "*Principles of Electrochemistry*", John Wiley & Sons, New York, (1993).
- 134.- T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamamura, *J. Electroanal. Chem.*, **161** (1984) 419.
- 135.- A.F. Diaz, J.I. Castillo, J.A. Logan, W-Y. Lee, *J. Electroanal. Chem.*, **129** (1981) 115.
- 136.- E.M. Genies, J.M. Perraut, *Synth. Met.*, **10** (1984-85) 117.
- 137.- E. Ortí, J. Sánchez-Marín, M. Merchán, F. Tomas, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 545.
- 138.- Alfredo Barba, "*Tesis de Licenciatura*" U. Complutense, Madrid (1996).
- 139.- K. Doblhofer, Ch. Zhong, *Synth. Met.*, **41-43** (1991) 2865.
- 140.- E. Gileadi, E. Kirova-Eisner, J. Penciner, "*Interfacial Electrochemistry*", Addison Wesley (eds.) Pub. Co. Massachusetts (1975). Cap. 6.
- 141.- T. Shimizu, A. Ohtani, T. Iyoda, K. Honda, *J. Electroanal. Chem.*, **224** (1987) 123.
- 142.- S. Srinivasan, E. Gileadi, *Electrochimica Acta.*, **11** (1966) 321.
- 143.- R.A. Osteryoung, G. Lauer, F.C. Anson, *J. Electrochem. Soc.*, **110** (1963) 926.
- 144.- A.K. Jonscher, "*Universal Relaxation Law*", Chelsea Dielectrics Press Limited London, London, 1996.
- 145.- S. Roth, en "Hopping Transport in Solids", M.Pollack y B. Schklovski (eds.), Elsevier

- Science, Lausanne, (1991) pag. 377.
- 146.- A. Lian, S. Besner, L. H. Do, *Synth. Met.*, **74** (1995) 21.
- 147.- L. Zuppiroli, M.N. Bussac, S. Paschen., O. Chauvet, L.Forro, *Phys. Rew.*, **50** (1994) 5196.
- 148.- J.M. Chalmers and N.J. Overall, en "*Polymer Characterization*"; B.J. Hunt and M.I. James, Ed. Blackie Academic & Professional, London (1993) pag. 69.
- 149.- R. Zbinden, "*Infrared Spectroscopy of High Polymers*" Academic Press Innc. London, 1964.
- 150.- D.I. Bower and W.F. Maddams, "*The Vibrational Spectroscopy of Polymers*" Cambridge University Press. Great Britain, (1989).
- 151.- E.G. Brame, Jr "*Applications of Polymer Spectroscopy*", Academic Press, New York, 1978.
- 152.- H. Ishida, "*Fourier Transform Infrared Characterization of Polymers*", Plenum Press. New York, (1987).
- 153.- J.L. Koenig, "*Spectroscopy: NMR, Fluorescence, FTIR*" Springer-Verlag, Berlin (1984).
- 154.- G. Zerbi, C. Castiglioni and J.T. López Navarrete, B. Tian and M. Gussoni, *Synth, Met.*, **28** (1989) 625.
- 155.- M. Gussoni, C. Castiglioni and G. Zerbi, en "*Vibrational Spectra of Polyconjugational Materials*"; R.J. Clark and R.E. Hester. Wiley, New York, (1991).
- 156.- A. Horta, "*Macromoleculas*". Unidades diácticas de la U.N.E.D., Madrid (1982).
- 157.- F.A. Bovey, "*Macromolecules. An Introduction to Polymer Science*" (eds.) F.A. Bovey and F.H. Wilslow, Academic Press, New York, (1979).
- 158.- J.M.G. Cowie, "*Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*" Blackie Academic & Professional, London, (1982).
- 159.- G. Odian, "*Principles of Polymerization*", John Willey & Sons, Inc., New York, (1991).
- 160.- R.E. Wetton, en "*Polymer Characterization*"; B.J. Hunt and M.I. James, Ed. Blackie Academic & Professional, London, (1993) pag. 69.
- 161.- S.Z.D. Cheng, *J. Appl. Polym. Symp.*, **43** (1993) 315.
- 162.- M.E. Brown, "*Introduction to Thermal Analysis. Techiniques and Applications*", Chapman

- and Hall, London (1988).
- 163.- A.P. Gray, "*Analytical Calorimetry*", vol.1, R.S. Porter y J.P. Johnson, Plenum Press, New York (1968)
- 164.- M. Rico, M. Barrachina, J.M. Orza, *J. Molec. Spectr.*, **24** (1967) 133.
- 165.- K. Nakamoto, "*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*" John Wiley & Sons. New York, (1986).
- 166.- D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fatley, J.G. Graselli, "*The handbook of Infrared and Raman Characteristics Frequencies of Organic Molecules*" Academic Press, Inc., Harcourt Brace Jovanovich Publishers, San Diego, (1991).
- 167.- Ph. Colomban, A. Gruger, A. Novak, A. Régis, *J. Mol. Struct.*, **317** (1994) 261.
- 168.- J.C. Evans, *Spectrochim. Acta*, **16** (1960) 994.
- 169.- P. Beadle, S.P. Armes, S. Gottesfeld, C. Mombourquette, R. Houlton, W.D. Andrews and S.F. Agnew, *Macromolecules*, **25** (1992) 2526.
- 170.- A.J. Milton and A.P. Monkman, *Synth. Met.*, **55** (1993) 3571.
- 171.- H.S.O Chan, S.C. Ng, W.S. Sim, S.H. Seow, K.L. Tan, B.T.G. Tan, *Macromolecules*, **26** (1993) 144.
- 172.- D.C. Bassett "*Principle of Polymer Morphology*" Cambridge University Press, Cambridge (1981).
- 173.- Sir G. Allen, J.C. Bevington, "*Comprehensive Polymer Science. The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers*" Pergamon Press, Oxford (1989)
- 174.- A.S. Vaughan, "*Polymer Characterization*", B.J. Hunt and M.I. James (eds.), Blackie Academic & Professional, London (1993).
- 175.- L.C. Sawyer, "*Polymer Microscopy*" Ed. Chapman Hall (1987).
- 176.- N.H. Hartshorne and A. Stuart, "*Crystals and the Polarizing Microscope*" Ed. Arnold, London (1970).
- 177.- A.F. Hallimond "*The Polarizing Microscope*", Ed. Vickers, York (1970).
- 178.- R. González, R. Pareja, C. Ballesteros, "*Microscopía electrónica*". Ed. Eudema, S.A. Madrid (1991).

- 179.- J.I. Goldstein et al., "*Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*", Ed. Plenum Press, New York, (1981).
- 180.- M.J. Collie, "*Etching Compositions and Process*" Ed. Noyes (1982).
- 181.- C.E. Hall, "*Introduction to Electron Microscopy*" Ed. McGraw-Hill, New York, (1966).
- 182.- C. Hammond, "*Introduction to Crystallography*", Royal Microscopy Society, Oxford University Press, New York (1990).
- 183.- B.E.P. Beeston, R.W. Horne, R. Markham, "*Electron diffraction and Optical Diffraction Techniques*", North Holland Publishing Company, London, (1989) pag. 249.
- 184.- J. Pickworth Glusker and K.N. Trueblood, "*Crystal Structure Analysis*", Oxford University Press, New York, (1985)
- 185.- H.H. Kausch, "*Characterization of Polymers in the Solid State II*" Ed. Springer (1985).
- 186.- I. Carrillo, C. Barba, M.J. González-Tejera, J. Baldonado and I. Hernández-Fuentes. *Les Éditions de Physique*, **2B** (1994) 1213 .
- 187.- B. Selacek, "*Morphology of Polymers*", Gruyter, Berlín (1986).
- 188.- A. Kawaguchi, S. Isoda, T. Haneda, M. Ohara and K. Katayama, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **60** (1982) 1.
- 189.- W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, "*Numerical Recipes in C. The Art of Scientific Computing*"; Cambridge University Press: USA, (1988).
- 190.- S.J. Sutton, A.S. Vaughan, *Polymer* **36** (1995)1849.
- 191.- M. Gandhi, G.M. Spinks, R.P. Burford and G.G. Wallace, *Polymer*, **36** (1995) 4761.
- 192.- T.F. Otero and E. Larreta, *Synth. Met.*, **26** (1988) 79
- 193.- S.N. Atchison, R.R. Burford, T.A. Darragh, *Polym. Int.* **26** (1991) 261.
- 194.- D.S. Maddison, *Synth. Met.*, **55-57** (1993) 3544.
- 195.- S.J. Sutton and A.S. Vaughan, *Synth. Met.*, **58** (1993) 391.
- 196.- S. Taguchi and T. Tanaka, *J. Power Sources*, **20** (1987), 249.
- 197.- W.S. Huang, B.D. Humphrey and A.G. MacDiarmid, *J. Electroanal. Chem.*, **262** (1989) 289.
- 198.- J. Desilvestro and W. Scheifele, *J. Mater. Chem.*, **3** (1993) 263.

- 199.- M.C. Montemayor, L. Vázquez, E. Fatás, *J. Apply. Phys.*, **75**, (1994) 1849.
- 200.- Fichas ASTM.
- 201.- J.W. Edington, "*Electron Diffraction in the Electron Microscope*"; Philips: Eindhoven, (1975).
- 202.- a) T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, *Macromolecules*, **25** (1992) 1214; b) T. Yamamoto, *Prog. Polym. Sci.* (1992) 17.
- 203.- T. Yamamoto, C. Mori, H. Wakayama, Z. Zhou, T. Maruyama, R. Ohki, T. Kanbara, *Chem. Lett.* (1991) 1483.
- 204.- T. Kanbara, C. Mori, H. Wayama, T. Fukufda, Z.H. Zhou, T. Maruyama, K. Osakada, T. Yamamoto, *Solid State Commun.*, **83** (1992) 771.
- 205.- T. Yamamoto, T. Maruyama, Z. Zhou, T. Ito, T. Fukuda, Y. Yoneda, F. Begum. T. Ikeda, S. Sasaki, H. Takezoe, A. Fukuda, K. Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 4832; b) 1153.
- 206.- Chien, J.C.W.; Karasz, F.E.; Shimamura, H. *Macromolecules* **15** (1986) 1012.