

Departamento de Ingeniería Química

“Estudio de mejora de las propiedades de polímeros conductores electrogenerados. Verificación de parámetros de aplicación tecnológica.”

Margarita Sánchez Jiménez

Directores de Tesis:

Francesc Estrany Coda

Carlos Alemán Llansó

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor por la Universidad
Politécnica de Cataluña

Programa de Doctorado Polímeros y Biopolímeros

*Grupo Innovación en Materiales e Ingeniería Molecular (IMEM)
Junio 2017*

A mi querida familia

*Nuestras horas son minutos
cuando esperamos saber,
y siglos cuando sabemos
lo que se puede aprender.*

Antonio Machado

Agradecimientos

En primer lugar quisiera agradecer a mis directores de tesis Dr. Francesc Estrany y Dr. Carlos Alemán la oportunidad que me brindaron de realizar este trabajo en el grupo de investigación IMEM. Han demostrado tener mucha paciencia en la guía y el estímulo de mi trabajo.

También quisiera agradecer su colaboración directa en algún momento de la parte experimental a la Dra. Elaine Armelin (microscopia óptica, sonicación), Dra. Montserrat Domínguez (soporte técnico), Dr. Francesc Estrany (AFM), Dr. Joan Aymami (XRD), Dra. Lourdes Franco (DSC) y Dr. Trifón Trifonov (SEM y EDX).

Una mención aparte merecen los compañeros: Dra. M^a del Mar Pérez (SEM) y Dra. Georgina Fabregat (SEM y EIS) y Sr. Rafael Peres (ensayos termoeléctricos) que también han contribuido directamente en la parte experimental de esta tesis. Con Damia Amoura también hubo una colaboración muy especial que resultó fructífera para ambas en un capítulo de esta tesis. No podía faltar una mención a Mari Cruz Saborío con la que sigo colaborando para mejorar nuestro conocimiento mutuo del software para el control de algunos de los potenciostatos empleados en la línea de investigación. Y por pequeñas ayudas puntuales pero vitales respecto a otros softwares quisiera mencionar a Aureli Calvet por su infinita paciencia. Gracias a todos por vuestra colaboración desinteresada.

Para la elaboración de ciertos puntos del apartado 1.6 de esta memoria con conceptos puramente electrónicos y en labores de asesoramiento en uno de los estudios debo agradecer también la colaboración inestimable del Ingeniero Electrónico Sr. Francisco Casellas.

Por último y no menos importante destacar el importante papel de soporte de la familia y amigos que en los momentos de desánimo se han mantenido firmes a mi lado. Por los que están ahí y los que ya no están con nosotros.

Resumen

Desde su descubrimiento, las espectaculares propiedades de los polímeros llamados “conductores” han suscitado un importante campo de estudio en aras de conseguir su conocimiento y su aplicación comercial en multitud de campos como los que se repasan en el capítulo 1 (apartado 6) de la presente tesis.

El gran potencial que presentan los polímeros conductores, pasa por facilitar y mejorar los procesos de polimerización. Pero también por encontrar formas de obtener materiales con propiedades electroactivas acordes con las aplicaciones correspondientes.

La presente tesis presenta en el tercer capítulo el estudio de la optimización de las condiciones de electropolimerización de dos polímeros conductores como son Poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), Poli(N-metilpirrol) (PNMPy) y sistemas tricapa formados por films alternos de los dos PCs anteriores. Dicha mejora se enfoca en dos aspectos:

- Reducción de la concentración de monómero en la solución de generación y aplicación simultánea de condiciones dinámicas en dicha solución durante la electropolimerización. En la práctica ha consistido en disminuir a la quinta parte la concentración de monómero habitual y en mantener agitada la solución con una barra magnética sumergida.
- Reducción de la concentración de electrolito dopante, manteniendo la concentración de monómero en el valor reducido anterior y la agitación de la solución como en el caso anterior. Esta segunda disminución solo ha sido aplicada a PEDOT.

Los dos aspectos se han empleado con el fin de disminuir la carga contaminante de las soluciones agotadas, reduciendo el impacto ambiental en la fabricación de films de PCs. Además se ha mantenido e incluso intentado incrementar las propiedades electroactivas de los PCs. También se ha tratado de demostrar la eficacia del método realizando una aplicación en un supercapacitor.

En el cuarto capítulo, la tesis desarrolla estudios de electrogeneración y caracterización de las propiedades de los materiales compuestos obtenidos con base de PNMPy y dos tipos de incorporaciones:

- Nanopartículas de Cu obtenidas por reducción de una solución acuosa de CuCl_2 .

- Nanopartículas del óxido de molibdeno (VI) o MoO_3 en suspensión en una mezcla acetonitrilo-agua.

Con la obtención de estos materiales compuestos se ha pretendido modular las propiedades electroactivas del PNMPy.

En el quinto capítulo se presenta el estudio de obtención de films tricapa constituidos por películas alternas de PEDOT y PNMPy, cuya capa intermedia incorpora un material dieléctrico como la arcilla denominada montmorillonita (MMT). Se ha relacionado la influencia de la arcilla en las propiedades respecto al espesor de las capas interna y externa de PEDOT. Estos materiales se han caracterizado para su aplicación como supercapacitores eléctricos.

En el sexto capítulo se desarrolla un tratamiento térmico sencillo sobre films de PEDOT generado en solución de acetonitrilo y de agua desionizada que modifica su estructura física con incremento de la conductividad. Se ha buscado la naturaleza de los cambios estructurales producidos según el disolvente utilizado en la electrogeneración.

Abstract

Since its discovery, the spectacular properties of polymers called "conducting" have given rise to an important scope of study in order to obtain their knowledge and commercial application in many fields such as those reviewed in the first chapter of this thesis.

To achieve the greatest potential of the conducting polymers (CP) it is needed to improve and make easier the polymerization processes. It's required to find some ways to obtain conducting polymer based materials with electric properties in accordance with the corresponding applications.

In the second chapter, the experimental methodology applied for the development of the studies that constitute the later chapters has been exposed. This chapter also has included all the analytical techniques used.

The study of the optimization of the electrochemical polymerization conditions of two conducting polymers such as poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), poly (N-methylpyrrole) (PNMPy) and three-layered systems formed of alternating films from the two previous CPs has been presented in the third chapter. This improvement has been divided into two phases:

- The reduction of the monomer concentration in the solution and simultaneous application of dynamic flow conditions therein during the electrochemical generation.
- The reduction of the concentration of supporting electrolyte, keeping the monomer concentration at the previous reduced value and stirring the solution as in the previous case. This second decrease has only been applied to PEDOT.

The purpose of these studies has been to decrease the pollutant load of depleted solutions, reducing the environmental impact in the CP films manufacturing, which has also maintained and even increased some of the properties of their electrical response. It has also been demonstrated the effectiveness of the method by making an application in a supercapacitor.

In the fourth chapter, studies about electrolytic polymerization and characterization of the properties of composites materials obtained with a PNMPy base and two types of incorporations have been developed as:

- Cu nanoparticles obtained by reduction reaction of an aqueous solution of CuCl_2 .

➤ Nanoparticles of molybdenum oxide (VI) suspended in an acetonitrile-water mixture.

Making these composite materials it has been pursued to modulate the electroactive properties of the PNMPy.

Fifth chapter has been focused on the study of obtaining PEDOT and PNMPy alternating layers to form three-layered films whose intermediate layer incorporates a dielectric material such as montmorillonite (MMT) clay. The influence of this type of clay has been related to the properties regarding the thickness of the PEDOT inner and outer layers. These materials have also been characterized for their application as supercapacitors.

Finally, PEDOT films generated in acetonitrile and deionized water solutions have been subjected to a simple thermal treatment whose results have been studied in chapter sixth. This treatment has caused an increase in the material conductivity that has been associated to a modification of its physical structure, which depended on the solvent used in the anodic polymerization. The nature of the structural changes promoted by the thermal treatment has also been analysed.

Índice

Agradecimientos	V
Resumen	VI
Abstract	IX
Índice	XI
Objetivos	XVII
Glosario de abreviaturas y símbolos	XXI
Publicaciones y contribuciones a conferencias	XXIX
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Antecedentes.....	3
1.2. Propiedades de los monómeros implicados.....	6
1.2.1. 3,4-Etilendioxitiofeno (EDOT).....	8
1.2.2. N-metilpirrol (NMPy).....	9
1.3. Propiedades de los polímeros objeto de estudio.....	10
1.3.1. Poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT).....	11
1.3.2. Poli(N-metilpirrol) (PNMPy).....	12
1.4. Copolímeros y compuestos PEDOT-PNMPy.....	13
1.5. Partículas incorporadas.....	14
1.5.1. Montmorillonita (MMT).....	14
1.5.2. Óxido de molibdeno (VI).....	16
1.5.3. Nanopartículas de Cu	18
1.5.3.1. Propiedades de las NPs de metal.....	18
1.5.3.2. Métodos de obtención.....	20
A. Erosión con láser pulsante.....	21
B. Deposición de vapor en vacío.....	22
C. Descarga de arco en fase líquida.....	22
D. Molturación mecánica.....	23
E. Radiación de iones y radiación γ	24
F. Reducción química.....	24
F.1. Técnicas de microemulsión.....	25
F.2. Técnicas sonoquímica y sonoelectroquímica.....	26
F.3. Técnicas electroquímica (Electrólisis).....	27
F.4. Técnicas de descomposición térmica e hidrotérmica.....	27
F.5. Técnica fotoquímica.....	29

F.6. Técnica de dismutación.....	29
F.7. Método poliol.....	29
1.6. Aplicaciones de los polímeros conductores.....	31
1.6.1. Aplicaciones avanzadas en biotecnología y biomedicina...	32
1.6.1.1. Biomecánica.....	32
1.6.1.2. Biosensores.....	32
1.6.1.3. Farmacología.....	35
1.6.2. Baterías y acumuladores orgánicos.....	37
1.6.3. Células fotovoltaicas orgánicas.....	38
1.6.4. Células solares sensibilizadas con colorante.....	40
1.6.5. Dispositivos de compatibilidad electromagnética.....	42
1.6.6. Dispositivos electrocrómicos.....	43
1.6.7. Dispositivos optoelectrónicos.....	44
1.6.8. Membranas para depuración de aguas residuales.....	46
1.6.9. Pilas de combustible y biocombustible.....	47
1.6.10. Recubrimientos para protecciones antiestáticas.....	49
1.6.11. Recubrimientos protectores contra la corrosión.....	50
1.6.12. Sensores químicos.....	51
1.6.13. Supercapacitores y ultracapacitores.....	52
1.6.13.1. Combinación de supercapacitores.....	56
1.6.14. Transistores electrónicos.....	56
1.7. Conductividad eléctrica en polímeros conductores.....	61
1.7.1. Concepto de conductividad eléctrica.....	61
1.7.2. Teoría de bandas.....	61
1.7.3. Dopado de polímeros conductores.....	64
1.7.3.1. p-dopado.....	66
1.7.3.2. n-dopado.....	67
1.8. Procesos de polimerización.....	69
1.8.1. Tipos de procesos de polimerización.....	69
1.8.2. Polimerización electroquímica.....	73
1.8.2.1. Caso de polipirrol.....	76
1.9. Referencias bibliográficas.....	78
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	101
2.1. Técnicas electroquímicas.....	103
2.1.1. Cronoamperometría (CA).....	104
2.1.2. Ciclovoltamperometría (CV).....	106

2.1.2.1. Ciclovoltamperometría de control (CCV).....	108
2.1.3. Cronopotenciometría (CP).....	111
2.1.4. Condiciones de aplicación de las técnicas electroquímicas	113
2.1.4.1. Celdas electroquímicas.....	113
2.1.4.2. Electroodos utilizados.....	115
2.1.4.3. Procedimiento operativo.....	117
2.1.4.4. Potenciostato-galvanostato.....	118
2.1.4.5. Compuestos químicos y materiales empleados...	119
2.1.5. Limpieza de material.....	120
2.2. Técnicas microscópicas.....	120
2.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	120
2.2.2. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM).....	122
2.3. Técnicas espectroscópicas.....	125
2.3.1. Espectroscopía de Impedancia electroquímica.....	125
2.4. Técnicas físicas, térmicas y estructurales.....	129
2.4.1. Densidad.....	129
2.4.2. Conductividad eléctrica.....	130
2.4.3. Productividad de la corriente.....	132
2.4.4. Difracción de rayos X (XRD).....	133
2.4.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	134
2.4.6. Sonicación con ultrasonidos.....	136
2.4.7. Dispersión de luz dinámica (DLS).....	137
2.5. Cálculos realizados.....	140
2.6. Referencias bibliográficas.....	143
3. OPTIMIZACIÓN DE LA ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE POLÍMEROS	
CONDUCTORES.....	147
3.1. <i>Conducting polymers obtained from quiescent and stirred</i>	
<i>solutions: Effects on the properties/</i>	
Polímeros conductores obtenidos desde soluciones estáticas y	
agitadas: Efectos sobre las propiedades.....	149
3.1.3. <i>Introduction/Introducción</i>	149
3.1.2. <i>Methods/Métodos</i>	151
3.1.3. <i>Results and discussion/Resultados e interpretación</i>	153
3.1.4. <i>Conclusions/Conclusiones</i>	167
3.1.5. <i>References/Bibliografía</i>	169
3.2. <i>Improving the fabrication of all-polythiophene supercapacitor/</i>	

Mejora en la fabricación de supercapacitores de politiofeno.....	171
3.2.1. <i>Introduction/Introducción</i>	171
3.2.2. <i>Experimental/Experimental</i>	173
3.2.3. <i>Results and discussion/ Resultados e interpretación</i>	174
3.2.4. <i>Conclusions/Conclusiones</i>	183
3.2.5. <i>References/Bibliografía</i>	183
4. INCORPORACIÓN DE PARTÍCULAS DE METAL Y ÓXIDO METÁLICO	185
4.1. <i>Properties of Cu Nanoparticles–Poly(N-methylpyrrole) composites/</i> Propiedades de los compuestos de Poli(N-metilpirrol) con nanopartículas de Cu	187
4.1.1. <i>Introduction/Introducción</i>	187
4.1.2. <i>Methods/Métodos</i>	189
4.1.3. <i>Results and discussion/ Resultados e interpretación</i>	191
4.1.4. <i>Conclusions/Conclusiones</i>	200
4.1.5. <i>References/Bibliografía</i>	200
4.2. <i>Preparation and characterization of poly(N-methylpyrrole)/MoO₃</i> <i>hybrid composites/Preparación y caracterización de compuestos</i> <i>híbridos poli(N-metilpirrol)/MoO₃</i>	203
4.2.1. <i>Introduction/Introducción</i>	203
4.2.2. <i>Methods/Métodos</i>	204
4.2.3. <i>Results and discussion/ Resultados e interpretación</i>	207
4.2.4. <i>Conclusions/Conclusiones</i>	215
4.2.5. <i>References/Bibliografía</i>	216
5. DESARROLLO DE APLICACIONES PARA ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA	219
5.1. <i>Clay incorporation at the dielectric layer of multilayer polymer films</i> <i>for electrochemical activation/Incorporación de arcilla en la capa</i> <i>dieléctrica de los films de polímero multicapa para activación</i> <i>electroquímica</i>	221
5.1.1. <i>Introduction/Introducción</i>	221
5.1.2. <i>Methods/Métodos</i>	223
5.1.3. <i>Results and discussion/ Resultados e interpretación</i>	226
5.1.4. <i>Conclusions/Conclusiones</i>	238
5.1.5. <i>References/Bibliografía</i>	239

6. ESTUDIO DE PROPIEDADES TERMOELÉCTRICAS DE LOS POLÍMEROS CONDUCTORES	243
6.1. <i>A Simple treatment for the irreversible optimization of the electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)</i> /Sencillo tratamiento para la optimización irreversible de la conductividad eléctrica de poli(3,4-etilendioxitiofeno).....	245
6.1.1. <i>Introduction</i> /Introducción.....	245
6.1.2. <i>Methods</i> /Métodos.....	247
6.1.3. <i>Results and discussion</i> / Resultados e interpretación.....	249
6.1.4. <i>Conclusions</i> /Conclusiones.....	259
6.1.5. <i>References</i> /Bibliografía.....	260
7. CONCLUSIONES.....	263
ANEXO.....	273
<i>Lista de Figuras y Esquemas</i>.....	275
<i>Lista de Tablas</i>.....	282

Objetivos

El objetivo primordial de la presente tesis ha consistido en modificar el procedimiento de polimerización electrolítica de polímeros conductores (PCs) con base heterocíclica como Poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) y Poli(N-metilpirrol) (PNMPy), para obtener películas con mejoras destacables respecto a su utilidad tecnológica.

Este propósito se desarrolla en las siguientes líneas de experimentación:

1. Conseguir la optimización del procedimiento de electropolimerización de PEDOT y PNMPy para obtener películas con la misma o mejor respuesta eléctrica pero con menor consumo de monómero y electrolito dopante. Esta reducción de consumo pretende no sólo minimizar la generación de residuos contaminantes, sino abaratar costes de materias primas. Con el procedimiento optimizado se ha desarrollado un prototipo de supercapacitor de base orgánica.
2. Incorporar partículas de metal y de óxido de metal de transición en películas de PNMPy, siguiendo procesos de generación electrolítica para conseguir un incremento de sus propiedades electroactivas.
3. Preparar películas multicapa alternando films de PEDOT y PNMPy por un proceso de electrogeneración capa a capa (LbL), mediante la activación de las propiedades dieléctricas de la capa polimérica intermedia incorporando nanopartículas (NPs) cerámicas (arcilla). Con las películas multicapa se ha desarrollado un prototipo de supercapacitor de base orgánica.
4. Aplicar un ciclo térmico en películas de PEDOT electrogeneradas en diferentes medios. Estudiar las mejoras en la conductividad eléctrica de dichas películas de PEDOT y realizar análisis de caracterización, para encontrar la explicación física al comportamiento termoeléctrico observado.

Dentro de cada línea los objetivos más específicos son:

1. ***Optimizar la electropolimerización de polímeros conductores de base heterocíclica.***

Para conseguirlo se han modificado diversos parámetros del proceso de electrogeneración de PEDOT y PNMPy, dos polímeros ampliamente estudiados en numerosos trabajos. Dichas modificaciones han consistido en:

- Disminuir la concentración de los monómeros 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) y N-metilpirrol (NMPy) en la disolución de polimerización.
- Aplicar un flujo dinámico a la solución de generación mediante la operación de agitación, comparando los resultados respecto a mantener flujo estático que promueve el fenómeno de difusión propio de este tipo de polimerizaciones.
- Reducir la concentración del electrolito dopante empleado, el perclorato de litio (LiClO_4).

Estas modificaciones tienen como fin igualar o mejorar las propiedades electroquímicas de los films de PC obtenidos respecto al procedimiento habitual (que se describe en el apartado 2.1.4.) pero con una minimización destacable de los residuos producidos como soluciones agotadas. Este hecho ha permitido una mejor adaptación a la preocupación actual y generalizada por la sostenibilidad de la actividad humana en aras de la conservación de nuestro hábitat.

Dentro de este objetivo, también se ha estudiado la generación electrolítica de compuestos tricapa formados por capas externas de PEDOT y capa interna de PNMPy (o PEDOT/PNMPy/PEDOT) siguiendo la técnica de electrodeposición capa a capa (LbL) indicada arriba. Pero el presente estudio va más allá. Se ha comparado el comportamiento eléctrico de las tricapas obtenidas con aplicación de flujo estático y de flujo dinámico en las soluciones de generación de la capa intermedia de PNMPy.

Para cuantificar las propiedades electroquímicas de los films obtenidos con las nuevas condiciones se han determinado parámetros como la electroactividad, electroestabilidad, pérdida de electroactividad, número de oxidación, nivel de dopaje, productividad de la corriente, espesor y morfología superficial.

Para culminar este objetivo se ha realizado una aplicación tecnológica de las películas de PEDOT obtenidas con las nuevas condiciones de generación, es decir, menores concentraciones de monómero y electrolito dopante en la solución y aplicación de agitación de la misma durante la electropolimerización. Dicha aplicación ha consistido en preparar un prototipo de dispositivo para almacenamiento de energía eléctrica (supercapacitor/batería) que ha permitido el encendido de un LED.

2. Incorporar partículas de metal y óxido metálico a un polímero conductor de base heterocíclica.

Se ha aplicado un proceso de electrogeneración de PNMPy con incorporación de partículas sólidas, obteniendo un material compuesto híbrido. Su propósito ha sido mejorar las propiedades electroactivas del PNMPy cuya conductividad es de las más bajas entre los PCs. Esta integración se ha efectuado en dos estudios diferentes:

- Por electrodeposición de partículas metálicas de Cu obtenidas por reducción del catión Cu^{2+} desde una disolución acuosa de CuCl_2 sobre una capa de PNMPy electropolimerizado previamente.
- Por adición de partículas del óxido metálico, trióxido de molibdeno (VI) (MoO_3), suspendidas en la disolución de electropolimerización junto al monómero y agente dopante.

Para conseguir este objetivo se han examinado y reproducido las condiciones experimentales esenciales como: disolvente empleado; flujo de la disolución de catión Cu^{2+} y de monómero, flujo de la suspensión portadora de monómero y de partículas de MoO_3 y tiempo de generación. Se han electropolimerizado películas monocapa del material compuesto PC-partículas adicionadas. Posteriormente se han sometido a ensayos de caracterización para determinar propiedades como densidad, productividad de la corriente, electroactividad, electroestabilidad, pérdida de electroactividad, conductividad eléctrica, topología y morfología superficial. Todas estas propiedades se comparan respecto a las correspondientes del homopolímero para conocer mejor estos nuevos materiales.

3. Preparar películas multicapa de polímeros conductores de base heterocíclica para aplicaciones en almacenamiento de energía eléctrica.

En esta línea, se han obtenido películas tricapa compuestas por dos capas exteriores de PEDOT y una capa intermedia de PNMPy con la técnica de electrodeposición capa a capa (LbL) indicada en el objetivo 1. La innovación de este objetivo reside en la incorporación de partículas de arcilla montmorillonita (MMT) de naturaleza dieléctrica en la capa central de PNMPy.

Así con las películas tricapa PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT obtenidas se ha pretendido aumentar el carácter dieléctrico del material compuesto generado. Las polimerizaciones se han efectuado modificando los tiempos de electrogeneración

de sus capas externas e internas y realizando una caracterización comparativa del comportamiento eléctrico de las mismas. De esta forma se han determinado propiedades como la electroactividad, la electroestabilidad, la pérdida de electroactividad, la capacitancia específica y la relación entre la electroestabilidad de la tricapa, la topología y la morfología respecto al tiempo de polimerización de la capa interna de PEDOT.

Por otro lado, dichas películas tricapa PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT se han sometido a pruebas de cronopotenciometría para determinar su potencial de rotura. La razón de estos ensayos ha sido la posibilidad de su futura utilización para la fabricación de supercapacitores de base orgánica que resulten más respetuosos con el medio ambiente por su fácil degradación respecto a los existentes en el mercado actual, de base inorgánica cuyos metales utilizados en la fabricación son altamente contaminantes.

4. *Estudiar propiedades termoeléctricas de un polímero conductor de base heterocíclica.*

Muestras de PEDOT electropolimerizadas en solución acuosa y en acetonitrilo se han sometido a un ciclo térmico de calentamiento y enfriamiento durante el cual se han realizado simultáneamente medidas de conductividad. Se han caracterizado dichas muestras antes y después del tratamiento por determinación de su espesor, rugosidad, morfología y topografía superficiales. Se han comparado los resultados obtenidos en el tratamiento térmico del PEDOT electrogenerado en cada medio y se ha propuesto un mecanismo para explicar las diferencias de comportamiento termoeléctrico a partir de las evidencias morfológicas, calorimétricas y difractométricas determinadas experimentalmente.

Glosario de abreviaturas y símbolos

Glosario de términos

AAT	Ácido tiofeno 3-acético (<i>Acetic acid thiophene</i>)
ABA	Ácido 4-aminobenzoico (<i>4-Aminobenzoic acid</i>)
ADN	Ácido desoxirribonucleico (<i>Deoxyribonucleic acid</i>)
AFM	Microscopia de fuerzas atómicas (<i>Atomic force microscopy</i>)
AISI 316	Denominación del acero inoxidable austenítico que forma el electrodo de trabajo y el contraelectrodo
AOT	Bis(2-etilhexil) sulfosuccinato o dioctil sulfosuccinato de sodio llamado Aerosol OT (<i>Di-octyl sodium sulphosuccinate</i>)
ATP	Adenosin trifosfato (<i>Adenosine triphosphate</i>)
BJT	Transistor de unión bipolar (<i>Bipolar junction transistor</i>)
BMIM	1-Butil-3-metilimidazolio (<i>1-Butyl-3-methylimidazolium</i>)
CA	Cronoamperometría (<i>Chronoamperometry</i>)
CB	Negro de carbón (<i>Carbon black</i>)
CCV	Ciclovoltamperometría de control (<i>Control cyclic voltammetry</i>)
COVs (VOCs)	Compuestos orgánicos volátiles (<i>Volatile organic compounds</i>)
CNT	Nanotubos de carbono (<i>Carbon nanotubes</i>)
CP	Cronopotenciometría (<i>Chronopotentiometry</i>)
CP-MMT	Nanocompuesto de polímero conductor y montmorillonita
CTAB	Bromuro de cetiltrimetilamonio (<i>cetyltrimethylammonium bromide</i>)
Cu(acac) ₂	Bis(2,4-pentanedionato) de cobre (II) (<i>bis(2,4-pentanedionato)copper(II)</i>)
Cu(HNA) ₂	Bis(2-hidroxi-1-naftaldehidato) de cobre (II) [<i>bis(2-hydroxy-1-naphthaldehydato)copper(II)</i>]
Cu-NPs (NPs-Cu)	Nanopartículas de cobre (<i>Copper nanoparticles</i>)
Cu-NPs-PNMPy (PNMPy-Cu-NPs)	Material compuesto de poli(N-metilpirrol) y nanopartículas de cobre
Cu-NPs-PPy (PPy-Cu-NPs)	Material compuesto de polipirrol y nanopartículas de cobre
Cu(sal) ₂	Bis(salicilidiminato) de cobre (II) [<i>Bis(salicylidiminato)copper(II)</i>]
CV	Ciclovoltamperometría o voltamperometría cíclica (<i>Cyclic voltammetry</i>)
DBSA	Ácido 4-dodecilbencen sulfónico (<i>4-Dodecylbenzenesulfonic acid</i>)
DC (CC)	Corriente continua (<i>Direct current</i>)
DLC	Carbono tipo diamante (<i>Diamond like carbon</i>)
DLS	Dispersión de luz dinámica (<i>Dynamic light scattering</i>)
DMSO	Dimetilsulfóxido (<i>Dimethylsulfoxide</i>)
DSC	Calorimetría diferencial de barrido (<i>Differential scanning calorimetry</i>)
DSSC	Células solares sensibilizadas con colorante (<i>Dye-sensitized solar cells</i>)
DRX (XRD)	Difracción de rayos X (<i>X-ray diffraction</i>)
EDOT	3,4-Etilendioxitiofeno (<i>3,4-Ethylenedioxythiophene</i>)
EDX	Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)

EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica (<i>Electrochemical impedance spectroscopy</i>)
EMC	Compatibilidad electromagnética (<i>Electromagnetic compatibility</i>)
EMI	Interferencia electromagnética (<i>Electromagnetic interference</i>)
emiTFSA	N-etil-N'-metilimidazolio bis(trifluorometanosulfonil) amida (<i>N-ethyl-N'-methylimidazolium bis(trifluoromethane sulfonyl) amide</i>)
EPDM	poli(etilen-co-propileno-co-etilideno-norborneno) <i>poly(ethylene-co-propylene-co-ethylidene-norbornene)</i>
EQE	Secuencia Electroquímica-Química-Electroquímica para la dimerización de catión radical
FIB	Haz de iones focalizados (<i>Focused ion beam</i>)
GC	Carbono vítreo (<i>Glassy Carbon</i>)
GNF	Nanofibras de grafito (<i>Graphite nanofibers</i>)
HNA	2-hidroxi-1-naftaldehído (<i>2-hydroxy-1-naphthaldehyde</i>)
IBJT	Transistor iónico de unión bipolar (<i>Ion bipolar junction transistor</i>)
IGBT	Transistor bipolar de puerta aislada (<i>Insulated gate bipolar transistor</i>)
ISO	Organización Internacional de Normalización (<i>International Organization for Standardization</i>)
ITO	Óxido de indio y estaño (<i>Indium tin oxide</i>)
JFET	Transistores de efecto de campo de unión (<i>Junction field effect transistor</i>)
LASER	Amplificación de la luz por emisión estimulada de radiación (<i>light amplification by stimulated emission of radiation</i>)
LbL	Técnica de generación capa a capa (<i>Layer by layer</i>)
LCD	Display de cristal líquido (<i>Liquid-crystal display</i>)
LEA	Pérdida de electroactividad (%) (<i>Loss of electroactivity</i>)
LED	Diodo emisor de luz (<i>Light emitting diode</i>)
MDEGSO ₄	Sulfato de dietilenglicol monoetileter (<i>Diethylene glycol monomethyl ether sulfate</i>)
Metal-NPs-CP	Compuesto de polímero conductor y nanopartículas metálicas
MMT	Arcilla montmorillonita (<i>Montmorillonite</i>)
MoO ₃ -PNMPy	Material compuesto de poli(N-metilpirrol) y nanopartículas de MoO ₃
MOST o MOSFET	Transistor metal-óxido-semiconductor o transistor metal-óxido-semiconductor de efecto de campo (<i>Metal-oxide-semiconductor transistor o metal-oxide-semiconductor field effect transistor</i>)
MWCNT o MWNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple (<i>Multi-walled carbon nanotubes</i>)
Nd-YAG	Láser formado por óxido de itrio, aluminio dopado con neodimio (<i>neodymium-doped yttrium aluminium garnet</i>)
NMPy	N-metilpirrol (<i>N-methylpyrrole</i>)
NMOS	Transistor MOS (metal-óxido-semiconductor) cuyo canal es de tipo n (más electrones que huecos)
NPN	Transistores bipolares de unión con dos zonas tipo n y una zona tipo p
NPrOHPy	N-(hidroxipropil) pirrol (<i>N-(hydroxypropyl)pyrrole</i>)
NPs	Nanopartículas (<i>Nanoparticles</i>)

NPs-Cu (CuNPs)	Nanopartículas de cobre (<i>Cu nanoparticles</i>)	
OA	Orbitales atómicos (<i>Atomic orbitals</i>)	
OctSO ₄	Sulfato de octilo (<i>Octyl sulfate</i>)	
oCVD	Deposición química oxidativa en fase vapor (<i>Oxidative chemical vapor deposition</i>)	
OECT	Transistores electroquímicos orgánicos (<i>Organic electrochemical transistor</i>)	
OEIP	Bomba orgánica ión electrónica (<i>Organic electronic ion pump</i>)	
OFET	Transistores orgánicos de efecto campo (<i>Organic field-effect transistor</i>)	
OLED	Diodo orgánico emisor de luz (<i>Organic light-emitting diode</i>)	
OM	Orbitales moleculares (<i>Molecular orbitals</i>)	
OPC	Células fotovoltaicas orgánicas (<i>Organic photovoltaic cells</i>)	
OTFT	Transistores de capa fina orgánica (<i>Organic thin film transistor</i>)	
Ox	Especie oxidada	
P _{1,4} TFSA	N,N-butilmetilpirrolidinio bis(trifluorometanosulfonil) amida (<i>N,N-butylmethylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide</i>)	
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno) (<i>Poly(3-hexylthiophene)</i>)	
P3MPy	Poli(3-metilpirrol) (<i>Poly(3-methylpyrrole)</i>)	
P3MT	Poli(3-metiltiofeno) (<i>Poly(3-methylthiophene)</i>)	
PA	Poliacetileno (<i>Polyacetylene</i>)	
PABA	Poli(ácido 3-aminofenil borónico) (<i>Poly(3-aminophenylboronic acid)</i>)	
PAN	Poliacrilonitrilo (<i>Polyacrylonitrile</i>)	
PANBS	Poli(anilina-N-butilsulfonato) (<i>Poly(aniline-N-butylsulfonate)</i>)	
PAni	Polianilina (<i>Polyaniline</i>)	
PC (CP)	Polimero(s) conductor(es) (<i>Conducting polymer(s)</i>)	
PCS	Espectroscopía de correlación de fotones (<i>Photon correlation spectroscopy</i>)	
PDHFA	Poli{[1,3-bis(9',9'-dihexilfluoren-20-il)azulenil]-alt-[2'',7''-(9'',9''-dihexilfluorenil)]} (<i>Poly{[1,3-bis(9',9'-dihexylfluoren-20-yl)azulenyl]-alt-[2'',7''-(9'',9''-dihexylfluorenyl)]}</i>)	
PEDOT	Poli(3,4-etilendioxitiofeno) (<i>Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)</i>)	
PEDOT-MMT	PEDOT(MMT)	Compuesto de PEDOT con incorporación de nanopartículas de Montmorillonita
PEDOT/PNMPy/PEDOT	Material tricapa formado por: una capa de PEDOT recubierta de otra de PNMPy y todo recubierto con otra de PEDOT	
PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT	Material tricapa formado por: una capa de PEDOT recubierta de otra de PNMPy con MMT incorporada y todo recubierto con otra de PEDOT	
PEDOT/PNMPy(MMT)/PEDOT	Material tricapa formado por: una capa de PEDOT recubierta de otra de PNMPy con MMT incorporada y todo recubierto con otra de PEDOT	
PEDOT-rGO	Material compuesto de PEDOT y óxido de grafeno reducido	
PEG	Polietilen glicol (<i>Poly(ethylene glycol)</i>)	
PEDOT:PSS	PEDOT dopado con poli(4-estirensulfonato) (<i>PEDOT doped with poly(4-styrenesulfonate)</i>)	
PEI	Polietilen imina (<i>Polyethyleneimine</i>)	
PEN	Polietilen naftalato (<i>Polyethylene naphthalate</i>)	

PET	Poliestieren tereftalato (<i>Polyethylene terephthalate</i>)
PMOS	Transistor MOS (metal-óxido-semiconductor) de canal p (más huecos que electrones)
PMo ₁₂	Ácido fosfododecamolibdico (<i>phosphododecamolybdic acid</i>)
PNCPy	Poli[N-(2-cianoetil)pirrol] (<i>poly[N-(2-cyanoethyl)pyrrole]</i>)
PNMPy	Poli(N-metilpirrol) (<i>Poly(N-methylpyrrole)</i>)
PNMPy-MMT	Material formado por una capa de poli(N-metilpirrol) con incorporación de nanopartículas exfoliadas de montmorillonita.
PNMPy/MoO ₃	Material formado por una capa de poli(N-metilpirrol) con incorporación de partículas óxido de molibdeno (VI).
PNMPy ^{red}	Poli(N-metilpirrol) reducido (<i>Reduced poly(N-methylpyrrole)</i>)
PNMPy-PNMPy ^{red}	Material bicapa: una de poli(N-metilpirrol) recubierta de otra de poli(N-metilpirrol) reducido.
PNMPy-NPs-Cu (<i>PNMPy-Cu-NPs</i>)	Material formado por una capa de poli(N-metilpirrol) con incorporación de nanopartículas de cobre
PNMPy- NPs-Cu-PNMPy (<i>PNMPy-Cu-NPs-PNMPy</i>)	Material bicapa formado por una capa de poli(N-metilpirrol) con incorporación de nanopartículas de cobre recubierta de otra capa de poli(N-metilpirrol)
PNPrOHpy	Poli(N-hidroxipropil)pirrol (<i>poly[N-(hydroxypropyl)pyrrole]</i>)
PPP	Poli(p-fenileno) (<i>Poly(p-phenylene)</i>)
PPS	Polifenileno sulfuro (<i>Polyphenylene sulphide</i>)
PPV	Poli(1,4-fenilenvinileno) (<i>Poly(1,4-phenylene vinylene)</i>)
PTMA	Poli(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxi metacrilato) (<i>Poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy methacrylate)</i>)
PPy	Polipirrol (<i>Polypyrrole</i>)
PS	Poliestireno (<i>Polystyrene</i>)
PSS	Poliestiren sulfonato (<i>Polystyrene sulfonate</i>)
PSSNa	Poliestiren sulfonato de sodio (<i>Poly(sodium 4-styrenesulfonate)</i>)
PTh	Politiofeno (<i>Polythiophene</i>)
PTMA	Poli(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxi metacrilato) (<i>Poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy methacrylate)</i>)
PVB	Polivinil butiral (<i>polyvinyl butyral</i>)
PVP	Polivinilpirrolidona (<i>Polyvinylpyrrolidone</i>)
PyBA	Ácido 4-pirrol-1-il benzoico (<i>4-(pyrrole-1-yl) benzoic acid</i>)
QELS	Dispersión cuasi-elástica de luz (<i>Quasi-elastic light scattering</i>)
RCS	Sistema de enfriamiento refrigerado (<i>Refrigerated cooling system</i>)
Red	Especie reducida
RGO (o rGO)	Óxido de grafeno reducido (<i>Reduced Graphene oxide</i>)
SBDS	Dodecilbenzeno sulfato sódico (<i>Sodium dodecylbenzene sulfonate</i>)
SC	Capacitancia específica (<i>Specific capacitance</i>)
SC/D	Supercapacitor fabricado con electrodos obtenidos electroquímicamente en condiciones dinámicas
SC/S	Supercapacitor fabricado con electrodos obtenidos electroquímicamente en condiciones estáticas
SDS	Dodecilsulfato sódico (<i>Sodium dodecyl sulfate</i>)
SEM	Microscopía electrónica de barrido (<i>Scanning electronic microscopy</i>)

SFS	Sulfoxilato formaldehído de sodio (<i>Sodium Formaldehyde Sulfoxylate</i>)
TFT	Transistores de capa fina (<i>Thin-Film Transistors</i>)
THF	Tetrahidrofurano (<i>Tetrahydrofurane</i>)
TOPO	Óxido de trioctilfosfina (<i>Trioctylphosphine oxide</i>)
UB	Universidad de Barcelona
UPV	Universidad del País Vasco
UV	Radiación ultravioleta (<i>Ultraviolet radiation</i>)
VDOT	3,4-(vinilidendioxi)tiofeno (<i>3,4-(vinylendioxy)thiophene</i>)
VRH	Salto de alcance variable (<i>Variable range hopping</i>)

Glosario de Símbolos

a	Parámetro de red cristalina, anchura de una lámina, pendiente de una recta y productividad de la corriente
A	Área de electrodo, superficie recubierta por el polímero generado y constante en la función correlación en DLS
A ⁻	Aniones para neutralización de cargas
b	Parámetro de red cristalina y ordenada en el origen de una recta
B	Constante en la función correlación en DLS
c	Parámetro de red cristalina
C	Capacidad de la doble capa ó capacitancia
C [*]	Concentración del monómero o especie electroactiva
C ⁺	Catión requerido para la neutralización del anión
C(τ)	Función correlación en DLS
d _{hkl}	Distancia de familia de planos cristalográficos
dl	(Doping level) grado de dopaje o moles de anión perclorato por mol de monómero.
D	Coefficiente de difusión y drenaje (<i>drain</i>) en transistor
D _{eff}	Diámetro efectivo (<i>effective diameter</i>)
D _h	Diámetro hidrodinámico o tamaño de partícula
D _t	Coefficiente de difusión traslacional de una partícula
E	Potencial
E ₀	Amplitud de la señal de potencial
E _i	Potencial inicial
E _f	Potencial final
E _{λ}	Potencial último del barrido directo en un ciclo CV o potencial de inversión en CV
E _M	Energía suministrada a celda muestra en DSC
E _{oc}	Potencial de circuito abierto
E _{pa}	Potencial de pico anódico
E _{pc}	Potencial de pico catódico
E _R	Energía suministrada a celda referencia en DSC
E(t)	Potencial en función del tiempo
ΔE	Variación de energía y ventana de potencial
F	Constante de Faraday
f	Frecuencia
G	Puerta (<i>gate</i>) en un transistor
h	Espesor de una lámina
I	Intensidad de corriente
i	Densidad de corriente
i ₀	Amplitud de la señal de intensidad
i ₁	Intensidad inicial

i_2	Intensidad final
i_c	Corriente capacitiva y corriente catódica
i_f	Corriente farádica
i_{pa}	Corriente de pico anódico
i_{pc}	Corriente de pico catódico
$i(t)$	Intensidad en función del tiempo
j	Especie en disolución o número imaginario
j^+	Especie j oxidada
k_B	Constante de Boltzmann
l	Longitud de lámina (m)
ℓ	Espesor de film de polímero
ℓ_0	Espesor de film de polímero sin aplicar ciclos redox repetidos
ℓ_{200}	Espesor de film de polímero con aplicación de 200 ciclos redox repetidos
L	Inductancia
m_{pol} o m	Masa de polímero depositado sobre electrodo
M	Molécula de monómero y horno para poner muestra en DSC
M^+	Catión radical del monómero
MA^-	Anión macroscópico atrapado dentro de la cadena de polímero durante la polimerización
M_0	Masa del recipiente
M_2	Molécula de dímero
M_d	Masa del disolvente
M_m^+ y M_n^+	Polímeros cationes radicales
M_{m+1} y M_{n+1}	Polímeros conductores
M_{mon}	Masa molecular del monómero
M_{per}	Masa molecular de perclorato
M_w	Masa de agua
n	Número de electrones, índice de refracción en DLS, dimensionalidad del espacio de salto en VRH y número entero
n_{av}	Número medio de enlaces formados por incorporación de cada unidad monomérica durante la electropolimerización
n_{ox}	Número de oxidación
n_{redox}	Número de ciclos de oxidación-reducción consecutivos a que se someten las muestras de PC en un ensayo de CV de control
Pol^0	Centros reactivos a lo largo de la cadena de polímero donde puede almacenarse carga positiva
q	Vector de la onda de dispersión
Q	Carga producida en un ciclo de CV o resultado de la integración de la curva de la función
Q_0	Carga total de las especies oxidadas
Q_{II}	Carga voltamétrica correspondiente al segundo ciclo
Q_D	Carga producida durante la deposición del film
Q_{gen}	Carga producida durante la generación del film
Q_i	Carga voltamétrica de un ciclo
Q_{ox}	Carga medida durante la oxidación del polímero
Q_{pol}	Carga producida en la polimerización
ΔQ	Diferencia de cargas voltamétricas entre el segundo y el ciclo estudiado en una CV de control
r	Coeficiente de regresión o Radio
R	Resistencia de un sólido o una disolución y recipiente para referencia en DSC
R_1 y R_2	Picos de reducción 1 y 2 respectivamente en los registros de CV
R_a	Rugosidad media o media aritmética de los valores absolutos de rugosidad en el punto de recogida de datos en AFM
R_{cable} y R'_{cable}	Resistencias de cables

R_{ct}	Resistencia de transferencia de carga en la interfase electrolito-polímero
R_{ext}, r_1 y r_2	Resistencias de un circuito eléctrico
R_h	Radio hidrodinámico
R_{max}	Rugosidad máxima o pico máximo de la distancia vertical del valle más bajo en una longitud simple de muestra en AFM
R_q	Raíz cuadrada de la rugosidad media o promedio de la altura de desviación tomada desde el plano de datos medio en AFM
R_{sol}, R_{Ω} o R_s	Resistencia de la disolución
S	Fuente (<i>source</i>) en un transistor
SC	Capacitancia específica (<i>specific capacitance</i>)
S_p	Sección de una lámina o Superficie recubierta
S_T	Superficie total de un electrodo
t	Tiempo de proceso
t_{λ}	Tiempo de barrido directo en un ciclo CV
T_0	Factor exponencial de la ecuación Mott
T	Temperatura termodinámica DLS
T_M	Temperatura de muestra en DSC
T_P	Temperatura programada en DSC
T_R	Temperatura de referencia en DSC
V ó V_p	Volumen de recipiente o volumen de polímero
V_D y V_G	Potencial de drenaje y de puerta en un transistor
ΔV	Ventana de potencial o diferencia entre el potencial inicial y reverso de un ciclo de CV
W	Impedancia de Warburg
W_{dop}	Masa de perclorato por unidad de masa de polímero (monómero + perclorato) en tanto per uno
W_M	Constante de muestra en DSC
W_{org}	Masa de componentes orgánicos de la película depositada
W_{ox}	Masa de la película depositada
W_R	Constante de referencia en DSC
Z	Impedancia en EIS o potencial en DLS
Z_{Re} ó Z'	Parte real de la impedancia
Z_{Im} ó Z''	Parte imaginaria de la impedancia
$Z(\omega)$	Función impedancia respecto a la frecuencia angular
α	Posición sustituida en el ciclo de una molécula orgánica, fase de óxido de molibdeno (VI)
β	Posición sustituida en el ciclo de una molécula orgánica, ángulo parámetro de red cristalina, fase de óxido de molibdeno (VI)
Γ	Anchura de línea que se obtiene por ajuste de la curva de datos en DLS
Δ	Reducción de la porosidad
ϵ_A	Fuente de alimentación A
ϵ_B	Fuente de alimentación B
ϵ_{ext}	Fuente de alimentación exterior
η	Viscosidad del disolvente
θ	Tiempo de generación o ángulo de fase o ángulo de difracción
θ_{Cu}	Tiempo de aplicación del potencial de reducción del Cu^{2+} en la disolución de $CuCl_2$
θ_P	Tiempo de polimerización
θ_{PEDOT}	Tiempo de polimerización para obtención de PEDOT
θ_{PNMPy}	Tiempo de polimerización para obtención de PNMPy
θ_{red}	Tiempo de aplicación del potencial de reducción del Cu^{2+} en disolución sin $CuCl_2$
κ	Conductividad eléctrica
λ	Longitud de onda
λ_0	Longitud de onda de la luz láser empleada en DLS

	π	Número pi y orbital de enlace
	ρ	Resistividad específica
ρ_{pol} o ρ_d	ρ_d	Densidad del polímero
	σ	Coefficiente de Warburg, conductividad eléctrica y enlace sigma
	σ_0	Factor pre-exponencial de la ecuación de Mott
	τ	Tiempo de correlación, tiempo de retraso de la función correlación o tiempo de transición
	Ω	Frecuencia angular

Publicaciones y contribuciones a conferencias

Artículos publicados

M. Sánchez-Jiménez, F. Estrany y C. Alemán. *Conducting polymers obtained from quiescent and stirred solutions: effects on the properties*. **Polymer Engineering and Science**. 2014, **54**, 2122-2131.

D. Amoura, M. Sánchez-Jiménez, F. Estrany, L. Makhloufi y C. Alemán. *Clay incorporation at the dielectric layer of multilayer polymer films for electrochemical activation*. **European Polymer Journal**. 2015, **69**, 206-307.

M. Sánchez-Jiménez, F. Estrany y C. Alemán. *Properties of Cu nanoparticles–Poly(N-methylpyrrole) composites*. **Polymer Composites**. 2016, **37 (2)**, 594-601.

M. Sánchez-Jiménez, F. Estrany y C. Alemán. *Improving the fabrication of all-polythiophene supercapacitors*. **Polymer Science, Series B**. 2017, **59 (2)**, 194-201.

M. Sánchez-Jiménez, F. Estrany y C. Alemán. *Preparation and characterization of poly(N-methylpyrrole)/MoO₃ hybrid composites*. Aceptado en **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, dx.doi.org/10.1080/03602559.2017.1289399. Febrero 2017.

M. Sánchez-Jiménez, R.S. Peres, F. Casellas, C.A. Ferreira, L. Franco, J. Puiggali, F. Estrany y C. Alemán. *A simple treatment for the irreversible optimization of the electrical conductivity of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*. **Técnica Industrial**, 2017, **316**, 42-49.

Contribuciones a Congresos

F. Estrany, M. Sánchez-Jiménez y C. Alemán. *Aumento de la electroactividad de films de poli(N-metilpirrol) por incorporación de nanopartículas de trióxido de molibdeno*. XXXVIII Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química. XIX Encuentro Ibérico de Electroquímica. Vitoria-Gasteiz. Julio 2017.

M. Sánchez-Jiménez, R.S. Peres, F. Casellas, C. A. Ferreira, L. Franco, J. Puiggali, F. Estrany y C. Alemán. *Sencillo tratamiento para la optimización irreversible de la conductividad eléctrica de poli(3,4-etilendioxitiofeno)*. XXXV Reunión bienal de la Real Sociedad Española de Química. A Coruña (España). Julio 2015.

F. Estrany, M. Sánchez y C. Alemán. *Aumento de la electroactividad y la electroestabilidad de films de PEDOT electrodepositados en condiciones dinámicas en medios de baja concentración de monómero y de electrolito*. XXXVI Reunión del Grupo de Electroquímica y XVII Encuentro Ibérico de Electroquímica. Vigo (España). Julio 2015.

M. Sanchez, F. Estrany y C. Aleman. *Electrodeposición de Composites de poli(N-metilpirrol) con nanopartículas de Cu*. XIII Reunión del Grupo Especializado de Polímeros (GEP) de la RSEQ y RSEF. Girona (España). Septiembre 2014.

F. Estrany, R.S. Peres, M. Sanchez, C.A. Ferreira y C. Aleman. *Thermally-induced irreversible increasing conductivity in polythiophene*. XXXV Meeting of Electrochemistry of the Spanish Royal Society of Chemistry; 1st E3 Mediterranean Symposium Electrochemistry for Environment and Energy. Burgos (España). Julio 2014

F. Estrany, M. Sánchez, E. Armelin y C. Aleman. *Efecto de la agitación en la electrogeneración del PEDOT en medios con baja concentración de monómero: mejora en la electroactividad de los depósitos*. XXXIV Reunión del Grupo de Electroquímica (GE) de la RSEQ. Valencia (España). Julio 2013.

Capítulo 1

Introducción

Los *polímeros conductores* (PCs), también llamados *metales orgánicos*, son materiales de naturaleza orgánica conocidos desde hace más de 150 años pero su estudio y aplicación data tan sólo de varias décadas atrás. El gran interés que suscitan se debe a la combinación de unas valiosas propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas que son semejantes a las de metales y semiconductores con unas propiedades mecánicas típicas de su composición polimérica, como alta flexibilidad, baja densidad y una facilidad para conseguir modificaciones estructurales ^[1, 2]. Aunque forman una amplia familia, destacan por su máximo interés los PCs desarrollados a partir de heterociclos como el polipirrol (PPy) ^[2-6] y el politiofeno (PTh) ^[7-13], pero también son importantes la polianilina (PAni) ^[14-20] y el poliacetileno (PA) ^[21-25]. Su estructura conjugada con deslocalización de electrones de orbitales π a lo largo del esqueleto del polímero es la causa de sus extraordinarias características (ver apartado 1.2). En la Fig. 1.1 se recoge la estructura química de los polímeros indicados.

1.1. Antecedentes

Estos materiales fueron descubiertos en el siglo XIX. En su más de siglo y medio de historia son muy numerosos los estudios que se han realizado sobre ellos y sus posibles aplicaciones.

Sintetizando mucho su historia, cabe indicar que aunque antes de 1850 ya se conocía el llamado *negro de anilina* o PAni, pero únicamente era utilizado en tintura e imprenta. La PAni no fue sintetizada hasta 1862 por H. Letheby que empleó la oxidación anódica de la anilina en disolución acuosa de ácido sulfúrico. El mecanismo de electropolimerización no fue propuesto hasta 1950 por Khomutov y col. Y ya en 1962,

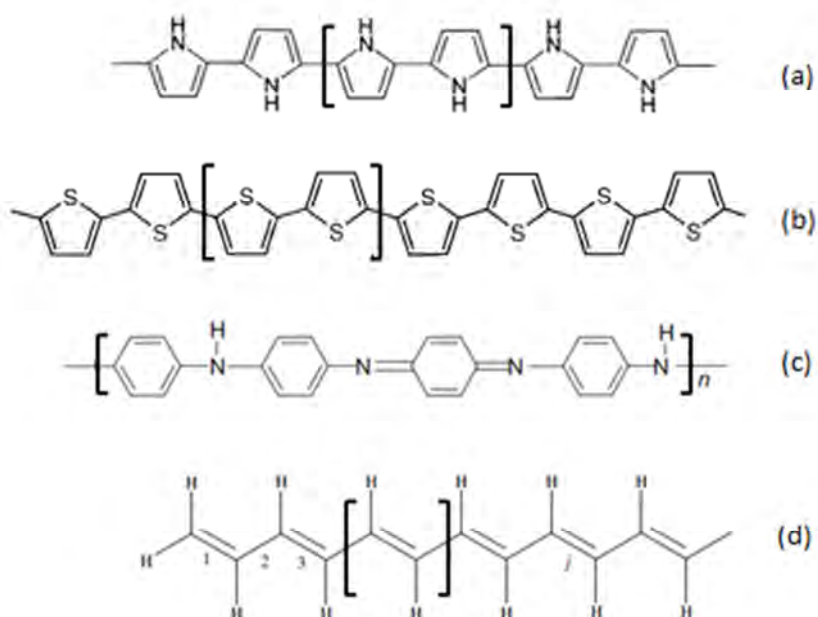


Fig. 1.1. Estructura química de diversos polímeros conductores (entre corchetes se resalta la unidad repetitiva): (a) PPy^[26]; (b) PTh^[27]; (c) PAni^[28] y (d) PA^[29].

D.M. Mohilner y col. concluyeron que el mecanismo transcurría mediante radicales libres^[30].

También en 1888 Dennstedt publicó un estudio sobre el PPy aunque su conductividad eléctrica permaneció desconocida hasta 1963^[31].

La investigación sistematizada en *polímeros semiconductores* comenzó en la década de los años 60 del siglo XX. La polimerización oxidativa se extendió como procedimiento general para producir agregados poliaromáticos y poliheterociclos. Así H. A. Pohl y col. (1962) y B.S. Wildi y J.E. Katon (1964) sintetizaron y caracterizaron polímeros semiconductores altamente conjugados como la PAni y polímeros derivados de nitrilos de bajo peso molecular respectivamente^[32-34]; M. Armour y col. (1967) caracterizaron polímeros obtenidos a partir de furano, pirrol y tiofeno; y A. Dall'Ohio y col. (1968) estudiaron la electropolimerización de PPy^[35]. H. Naarmann (1969) apuntó en un artículo que la conductividad podría elevarse con la formación de complejos entre dadores y aceptores de electrones. Estos y otros resultados causaron gran impacto en el mundo científico por la paradoja que supone que los PCs tuvieran una naturaleza aislante clásica pero se hubiera descubierto recientemente que presentaban conductividad^[31].

Aplicando la idea de Naarmann, el gran desarrollo de los PCs empezó en 1975 con la colaboración de H. Shirakawa, A.G. MacDiarmid y A.J. Heeger y al. en el estudio de *poliacetileno* obtenido de forma química que oxidado con vapores de halógenos

consiguieron aumentar su conductividad 1000 millones de veces. Estas investigaciones se plasmaron en 1977^[31, 35, 36]. Sus estudios continuaron los años siguientes y culminaron con la concesión del Premio Nobel de Química el año 2000^[37].

En 1979 K.K. Kanazawa, A.F. Diaz y col. consiguieron obtener películas continuas de *PPy* por electrogeneración sobre electrodos de Pt de los que se separaron. Esto incrementó el interés por estos materiales. Más adelante (1983), E.M. Genies, G. Bidan y A.F. Diaz, estudiaron el mecanismo de esta polimerización basada en la dimerización de radicales. En 1986 M. Satoh, K. Caneto y K. Yoshino mejoraron las condiciones de polimerización del *pirrol* aumentando su conductividad y obteniendo una concentración límite de dopante^[38, 39].

Simultáneamente, A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang y col. en 1985 consiguieron obtener *PAni* conductora y estable al aire y al agua. Mientras L.W. Shacklette y col. realizaron estudios sobre las transformaciones de fase de la *PAni*^[21, 40].

Poco después (1987) J.P. Ferraris y G.D. Skiles estudiaron los copolímeros obtenidos a partir de monómeros constituidos por anillos de tres heterociclos como pirrol, N-metilpirrol, tiofeno, furano^[41]. En este campo son destacables los estudios sobre síntesis, electropolimerización y comportamiento electroquímico de poly(2,5-di-(2-tienil)-pirrol), poly(2,5-di-(2-tienil)-tiofeno) y poly(2,5-di-(2-tienil)-furano) y otros triciclos conteniendo tiofeno y furano de E. Brillas, con T. Fernández Otero, J. Carrasco y col. (Universidad de Barcelona (UB) y Universidad politécnica de Valencia (UPV)) en la década de los años 90^[42-48].

Entre 1999 y 2006 E. Brillas, R. Oliver, F. Estrany y C. Alemán (UB y UPC), siguieron con los estudios de electrogeneración del poly(2,5-di-(2-tienil)-pirrol) y del poli(2,2'-5',2''-5'',2'''-tetratiofeno) cambiando las condiciones de la misma respecto a medio y procedimiento^[49, 50] y de otro derivado del *tiofeno*, el poli(α -tetratiofeno)^[51, 52].

En el siglo XXI, el grupo de investigación IMEM (Innovació en Materials i Enginyeria Molecular) dirigido por el Dr. Carlos Alemán ha estudiado la electropolimerización, el comportamiento electroquímico, las aplicaciones de *polianilina* (*PAni*), de pirrol y su derivado *poli(N-metilpirrol)* (*PNMPy*) y de un derivado del politiofeno (*PTh*) como es *poli(3,4-etilendioxitiofeno)* (*PEDOT*); pero también de algunas combinaciones formando copolímeros o composites de capas alternas^[53-59]. Incluso ha verificado la adhesión a células e interacciones de PCs con diversas moléculas como morfina, dopamina o proteínas^[60-64] o la incorporación de material inorgánico a PEDOT^[65].

Simultáneamente, el creciente interés suscitado por los PCs ha promovido numerosos estudios como la cinética de la electrogeneración de *PNMPy* por Cambra, A. y col. (2004) o la copolimerización electroquímica de *PNMPy* con *poli(3-metilpirrol)* (*P3MPy*) realizada por González-Tejera, M.J. y col. (2007) ^[66, 67].

Posteriormente los estudios sobre polímeros conductores se han ido desarrollando de forma paralela y unida a sus aplicaciones que son tan diversas y numerosas que requieren un desarrollo específico en otro apartado de este capítulo ^[68].

1.2. Propiedades de los monómeros implicados

Los monómeros objeto de esta tesis son moléculas heterocíclicas constituidas por un anillo de cinco átomos de carbono en el que uno de éstos ha sido sustituido por nitrógeno, caso del derivado del **pirrol**, el N-metilpirrol (NMPy), o azufre caso del derivado del **tiofeno** denominado 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) (ver Fig. 1.2). Ambos son 1-hetero-2,4-ciclopentadienos con una unidad de butadieno que entre sus extremos establece un puente con el heteroátomo ^[69-71].

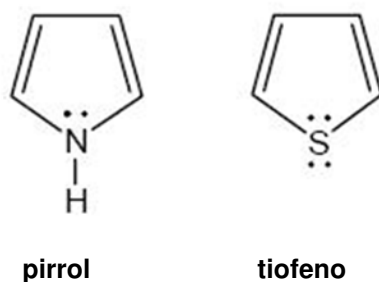


Fig. 1.2. Estructuras químicas de pirrol y tiofeno ^[70].

Tienen estructura de dienos conjugados y amina, o y sulfuro respectivamente, pero son considerados compuestos aromáticos por sus propiedades. Con poca tendencia a reacciones de adición, dan reacciones de sustitución electrofílica como: acilación de Friedel-Crafts, halogenación, nitración, sulfonación, etc. Y sus calores de combustión están más cerca de la energía de resonancia del benceno que de los dienos conjugados ^[71].

Así por ejemplo, al **pirrol** se le considera aromático pues cumple la regla de Hückel o de $(4n+2)$ electrones π para poseer *aromaticidad*, en la que $n = 1$. Los electrones π están deslocalizados, lo que estabiliza el ciclo. Cada átomo del ciclo (C o N), se une a otros tres por enlaces σ formados por tres orbitales sp^2 en el plano y con ángulos de 120° . Contribuyen con un electrón a cada enlace, aunque a cada carbono le sobra un electrón y al nitrógeno dos. Estos electrones “sobrantes” ocupan orbitales p que

se solapan generando dos orbitales π : uno por encima y otro por debajo del plano del anillo. Los orbitales contienen seis electrones π o *sexteto aromático* (ver Fig. 1.3). Las formas resonantes del pirrol se muestran en la Fig. 1.4.

El anillo del pirrol presenta alta densidad electrónica de ahí su alta reactividad en sustitución electrofílica. Los electrones libres del nitrógeno no pueden compartirse con ácidos, por ello es base débil respecto a otras aminas.

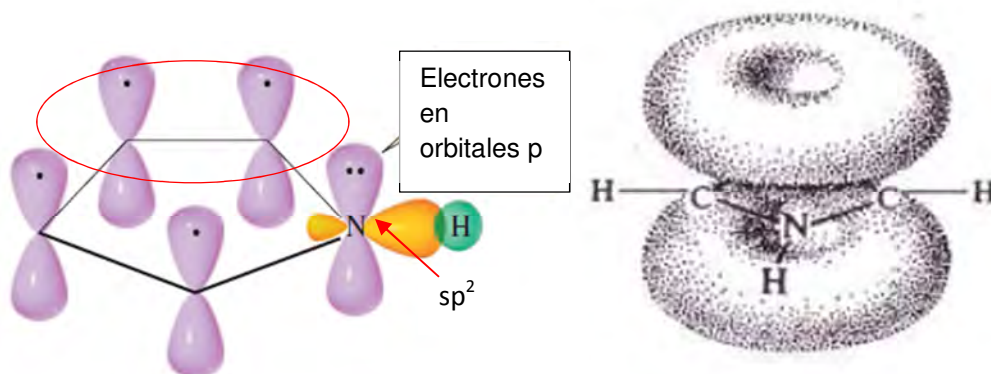


Fig. 1.3. (a) Estructura de los orbitales del pirrol ^{[Adaptado de [70]]} y (b) Nubes por encima y por debajo del plano del anillo, formadas por solapamiento de orbitales ^[71].

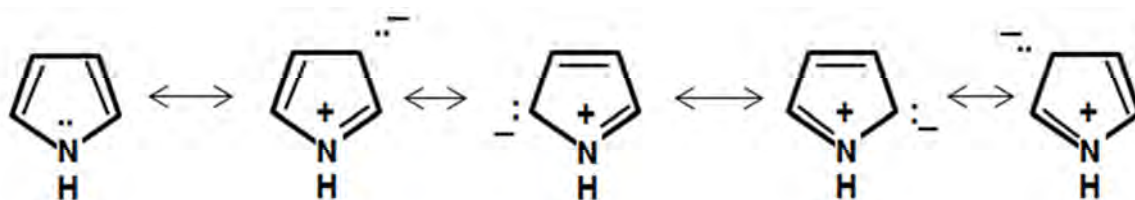


Fig. 1.4. Formas resonantes del pirrol ^[70].

En el **tiofeno** de estructura análoga al pirrol, el átomo de azufre presenta un par de electrones libres en un orbital sp^2 . Así este átomo también aporta dos electrones al orbital π . El segundo par libre de electrones está en un orbital p que solapa con los orbitales p de carbonos adyacentes, formando el orbital π como se observa en la Fig. 1.5.

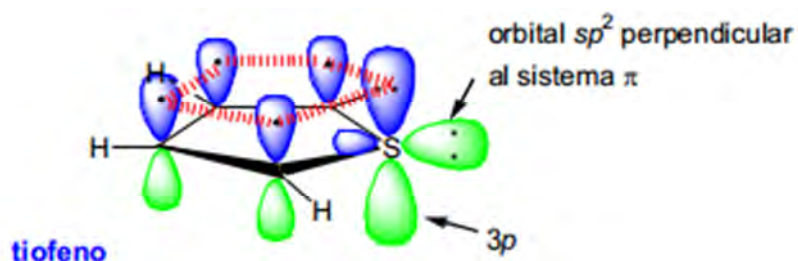


Fig. 1.5. Representación de los orbitales moleculares del tiofeno ^[72].

Por todo lo anterior, las estructuras que mejor representan a pirrol y tiofeno se incluyen en la Fig. 1.6.



Fig. 1.6. Estructuras aromáticas de Pirrol (izq.) y Tiofeno (der.) ^[71].

1.2.1. 3,4-Etilendioxitiofeno (EDOT)

El tiofeno es un monómero con gran estabilidad ambiental, alto potencial de oxidación y facilidad para formar enlaces α - β y β - β cuando polimeriza. Las posiciones α son las 2 y 5 respectivamente y las posiciones β son las 3 y 4 respectivamente como se muestra en la Fig. 1.7).

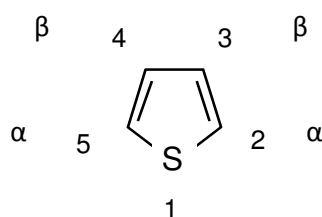


Fig. 1.7. Numeración de los átomos de tiofeno ^[69, 71].

Bayer AG, en los años 80, desarrolló la ocupación de las posiciones 3- y 4- del tiofeno con otro ciclo conteniendo dos átomos de oxígeno. Esto evita la formación de enlaces indeseables α - β i β - β durante la polimerización del derivado y se promueve cierta solubilidad en agua. Pero por encima de todo, favorece la formación de un polímero lineal de cadena conjugada ^[73-75]. Y mantiene la estabilidad del polímero poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) pues la geometría favorable del anillo con dos oxígenos estabiliza las cargas positivas en el esqueleto del polímero ^[76]. En la Fig. 1.8 se representa la fórmula de EDOT ^[77].

Además de obtener PEDOT, el EDOT se ha convertido en una molécula constructora de sistemas conjugados avanzados tipo polímero u oligómero con futuro prometedor ^[78] como verá en el apartado 1.6.

Su polimerización ha sido estudiada en diferentes medios. Así destacan el medio acuoso en el que deben adicionarse agentes tensioactivos como dodecil sulfato sódico (SDS) o dodecilbenceno sulfonato sódico (SBDS) para aumentar la solubilidad del

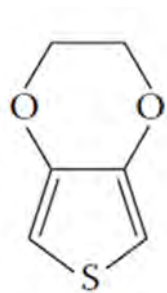


Fig. 1.8. Fórmula del 3,4-etilendioxitiofeno ^[77].

monómero ^[79]; el medio orgánico de disolventes que solubilizan EDOT, como acetonitrilo ^[54] y los líquidos iónicos mezclados con agua que son disolventes no moleculares formados por iones cargados positiva y negativamente como 1-butil-3-metilimidazolio (BMIM), sulfato de dietilenglicol monoeter (MDEGSO₄), o su combinación designada como BMIM-MDEGSO₄, BMIM sulfato de octilo (OctSO₄) designado como BMIM-OctSO₄ o N-etil-N'-metilimidazolio bis(trifluorometanosulfonil) amida (emiTFSA) o N,N-butilmetilpirrolidinio bis(trifluorometanosulfonil) amida ((P_{1,4} TFSA) ^[80, 81]. Pero en todos los casos debe añadirse a la solución de disolvente y monómero, un tercer componente o anión dopante cuya función se explica en el apartado 1.7.3.

1.2.2. N-Metilpirrol (NMPy)

El pirrol, que presenta la característica de tener facilidad de polimerización, da lugar a polímeros con buena conductividad específica y estabilidad química pero con importantes problemas de solubilidad e intratabilidad. Esto reduce enormemente sus aplicaciones específicas ^[82]. Para resolver parcialmente estos problemas se han introducido sustituyentes en la molécula. Esto altera la estructura y las propiedades electrónicas de los polímeros conductores resultantes respecto al polipirrol, pero mejora su procesabilidad. Por un lado, tenemos la alquilación del átomo de nitrógeno del pirrol como es el caso de la obtención del N-metilpirrol (ver Fig. 1.9) cuya polimerización produce el poli(N-metilpirrol) (PNMPy) que reduce la conductividad del polímero obtenido respecto a la del polipirrol. Pero este efecto resulta positivo para ciertas aplicaciones electrónicas. Por otro lado, tenemos la introducción de grupos alquilo en el anillo como

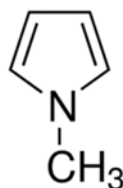


Fig. 1.9. Fórmula del N-metilpirrol ^[77].

es el caso de la obtención de 3-metilpirrol cuya polimerización conduce al poli(3-metilpirrol) del que destaca un mantenimiento de la conductividad durante períodos de tiempo prolongados ^[67, 83]. También se han estudiado los derivados N-hidroalquilados del pirrol como el caso del N-(hidroxipropil)pirrol (NPrOHPy) que se ha electropolimerizado para formar poly(N-hidroxipropil)pirrol (PNPrOHPy) y del que se ha comparado su afinidad por ADN respecto a la de PPy ^[84].

1.3. Propiedades de los polímeros objeto de estudio

Los polímeros conductores PEDOT y PNMPy son del tipo *intrínseco*, pues sus moléculas son capaces de conducir electricidad por su propia naturaleza. Eso significa que los monómeros presentan deslocalización de electrones y los polímeros constan de largas cadenas carbonadas con enlaces conjugados, es decir, alternancia de enlaces simples y dobles a lo largo de la cadena principal. Así se propicia la formación de orbitales electrónicos extendidos por toda la cadena que favorecen el libre movimiento de electrones y mantienen la deslocalización de los monómeros como se representa en la Fig. 1.10 ^[39].

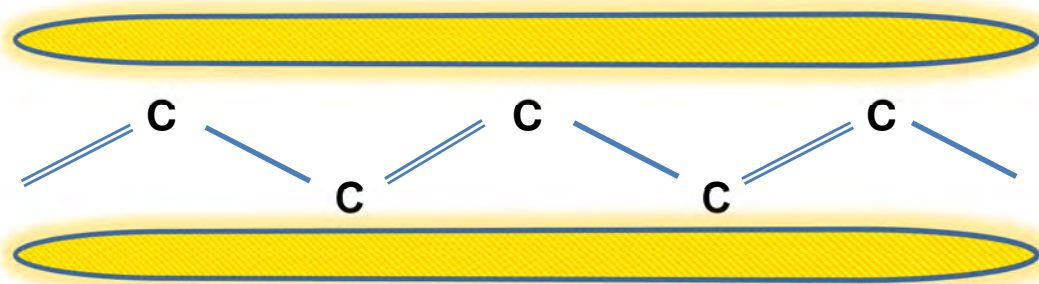


Fig. 1.10. Representación de orbitales electrónicos en polímeros con enlaces conjugados en la cadena principal. En naranja se representan los orbitales π a lo largo de los cuales se mueven los electrones ^[Basado en 39].

A pesar de lo indicado, este tipo de polímeros no puede actuar como conductor por sí solo, necesita la presencia en su estructura de iones que favorezcan el movimiento de cargas eléctricas. Es decir, necesita ser sometido a un proceso de dopado que se explica en el apartado 1.7.3.

En solución acuosa y mediante reacción de electropolimerización, la morfología y propiedades electroquímicas de los polímeros conductores obtenidos pueden controlarse modificando parámetros como densidad de corriente, pH del medio de reacción y naturaleza del electrodo ^[85, 86].

1.3.1. Poli(3,4-Etilendioxitiofeno) (PEDOT)

Es un polímero conductor que puede ser p- y n-dopado ^[87]. En estado oxidado (p-dopado) tiene color azul oscuro y altas conductividades que pueden alcanzar $2 \cdot 10^4$ S/m. Su estabilidad es alta durante 1000 h a 120°C en atmosfera de laboratorio. Presenta un bajo potencial de oxidación y se puede someter a rápidos cambios de carga y descarga. En estado desdopado o reducido (n-dopado) es azul claro. Puede pasar rápida y reversiblemente del estado dopado al desdopado y viceversa en procesos redox repetitivos. Todas estas propiedades lo hacen muy atractivo para múltiples aplicaciones (ver apartado 1.6), que se amplían al seleccionar adecuadamente los contraiones ^[74]. En la Fig. 1.11 se presenta su fórmula general en estado neutro ^[88].

La aplicación industrial más extendida del PEDOT se consigue formando un complejo con poliestirensulfonato (PSS). Películas conductoras de PEDOT:PSS se encuentran en múltiples componentes y formando parte de numerosos dispositivos por la facilidad de fabricación de diferentes geometrías a escala nano y micrométrica e incluso películas flexibles. Poliestirensulfonato (PSS) actúa como el anión dopante que PEDOT necesita para ser conductor y permite aplicar técnicas de moldeo e impresión para obtener films flexibles útiles en electrónica ^[89].

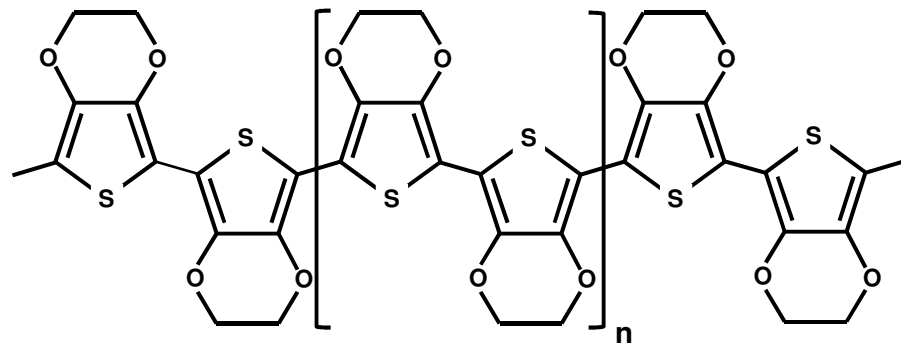


Fig. 1.11. Estructura del polímero PEDOT ^[Basado en 88].

La polimerización de PEDOT se ha realizado por diversos métodos: *químico* desde soluciones acuosas u orgánicas en presencia de un agente oxidante o también *electroquímico* desde soluciones acuosas u orgánicas. En las segundas se han llegado a inducir cambios de volumen en el PEDOT ^[74].

Los sustratos para depositar las películas de PEDOT son diversos. Unos son químicamente inertes, como Pt, Au, grafito, carbono vítreo (GC), u óxido de Ti e In (ITO) y otros son metales oxidables como Fe, Al, Zn o nobles como Cu ^[87], e incluso Mg ^[90]. Para

este segundo caso deben escogerse adecuadamente las condiciones de trabajo con el fin de evitar la oxidación anódica del sustrato a un potencial menor que el del monómero y que la capa de óxido que recubre el metal aisle el efecto protector del polímero conductor. Pero también se ha depositado sobre acero inoxidable como se realiza en el presente trabajo ^[53, 57-59].

1.3.2. Poli(N-Metilpirrol) (PNMPy)

La presencia del grupo N-metilo en cada anillo de pirrol provoca un impedimento estérico que retuerce las cadenas lineales del PNMPy respecto a las de su precursor polipirrol (PPy). Este fenómeno reduce la conductividad del primero respecto a la del segundo. La conductividad del PNMPy puede alcanzar valores alrededor de 0.62 S/m, que es mucho menor a los $3,7 \cdot 10^3$ S/m que puede alcanzar el PPy ^[91].

Una baja conductividad es ventajosa para aplicaciones como condensadores o capacitores eléctricos y se puede modificar controlando parámetros como densidad de corriente, temperatura, concentración y naturaleza del anión dopante. La conductividad aumenta con valores bajos de densidad de corriente, temperatura y concentración de anión dopante, mientras que el tamaño del anión dopante debe ser grande para obtener el mismo efecto ^[92]. La estructura desdopada de la especie lineal del PNMPy se muestra en la Fig. 1.12.

El uso de PNMPy para protección contra la corrosión de metales resulta interesante pues es más estable y económico que el PPy en forma neutra y oxidable. Para obtener películas uniformes y adherentes debe controlarse adecuadamente la composición del disolvente y los parámetros de la electropolimerización (densidad de corriente y tiempo de aplicación) ^[85].

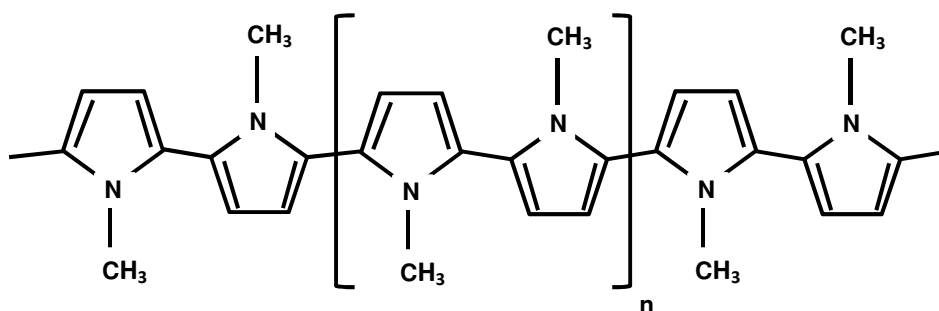


Fig. 1.12. Fórmula de PNMPy desdopado lineal ^[Basado en 39].

Como sustratos aplicados en electropolimerización destacan: acero inoxidable ^[85, 93], Pt, ITO ^[86, 94], Cu ^[95], con diferentes condiciones del medio y electrolitos dopantes.

En medio acuoso el incremento de acidez ha provocado un aumento de actividad electroquímica del PNMPy y se han producido cambios en la morfología asociados al sustrato sobre el que se ha depositado el PC ^[86]. Pero también ha provocado degradación de los films por ataque nucleofílico del agua sobre el polímero y formación de grupos carbonilo. El aire también ha producido cierta degradación en el polímero. La conductividad del PNMPy recientemente preparado en acetonitrilo ha sido determinada en $1,3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ^[94]. Algunas estructuras reversibles del PNMPy sometido a diferentes tratamientos se recogen en la Fig. 1.13 ^[96].

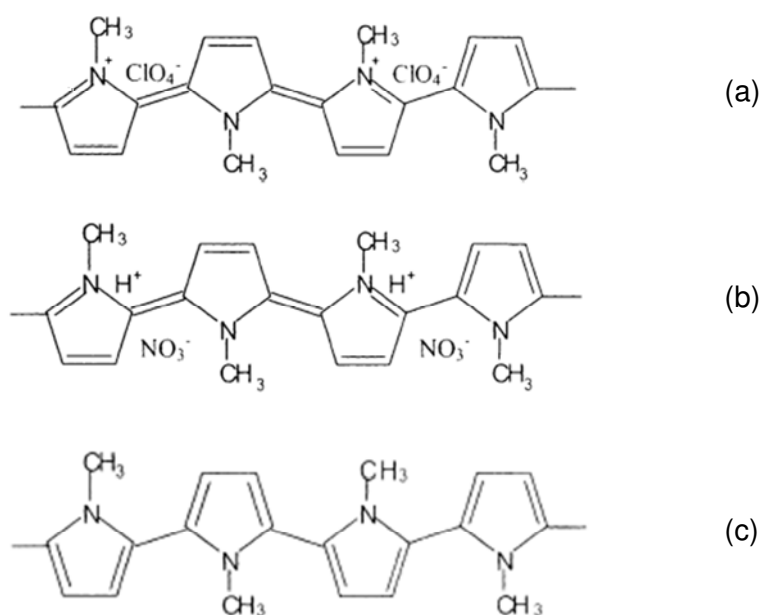


Fig. 1.13. Estructuras del PNMPy: (a) forma dopada generada electroquímicamente con perclorato como dopante, (b) forma protonada tras un tratamiento con ácido nítrico y (c) forma reducida electroquímicamente u obtenida tras un tratamiento básico ^[96].

1.4. Copolímeros y compuestos PEDOT-PNMPy

Se ha obtenido un material compuesto por formación de películas alternas de PEDOT y PNMPy depositadas unas sobre otras por electropolimerización capa a capa (L-b-L). Las capas más externas son de PEDOT por actuar de recubrimiento protector de las capas de PNMPy más sensibles al ataque atmosférico. Los compuestos multicapa PEDOT-PNMPy constan de número impar de capas (3, 5, 7 y hasta 9). Estos materiales compuestos presentan como ventajas ^[57, 58]:

- Mayor capacidad de almacenamiento de carga que la de films de PEDOT homopolímero. Esta propiedad aumenta con el número de capas.

- Mayor electroestabilidad que el copolímero PEDOT-PNMPy y el PEDOT homopolímero.
- Menor conductividad que el PEDOT homopolímero, pero notablemente mayor que la de los copolímeros.
- Mejora de estas propiedades a escala nanométrica.

Estos compuestos multicapa PEDOT-PNMPy se han estudiado como aditivo en forma de partículas para pintura epoxi con el fin de mejorar la lucha contra la corrosión [59].

Los potenciales de oxidación de EDOT y NMPy son muy similares. Por esta razón, se han obtenido también copolímeros poli(EDOT-co-NMPy) por electropolimerización anódica desde disoluciones de ambos monómeros con un mismo anión dopante y el mismo potencial de generación. El **copolímero** ha presentado unas propiedades de conductividad y comportamiento electroactivo más parecidas al PNMPy que al PEDOT homopolímeros. Además su electroactividad ha disminuido al aumentar la concentración de NMPy. Y se han producido interacciones entre los dos monómeros que han bloqueado la entrada del contraión (perclorato) en el copolímero, fenómeno que ha aumentado con la concentración de EDOT [54, 56].

También se ha estudiado la obtención de otros compuestos y copolímeros de EDOT y NMPy. Es el caso de los compuestos multicapa de PEDOT con PPy y poli[N-(2-cianoetil)pirrol] (PNCPy) [60]; los compuestos de PEDOT con montmorillonita (MMT) [65] y los compuestos de PNMPy con óxidos de metal de transición como TiO₂ [97]. Entre los copolímeros, se han analizado los de NMPy con 3-metilpirrol [67] y los de PEDOT con pirrol y con pireno [98-100].

1.5. Partículas incorporadas

1.5.1. Montmorillonita

Es una arcilla mineral del grupo de las *smectitas*. Se define como un hidrosilicato de Mg y Al con otros elementos. Su fórmula general es (Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂·nH₂O [101-103]. Pero su composición es variable si tiene procedencia natural, dependiendo del lugar de su extracción. La montmorillonita sintética tiene la composición y la estructura bien diseñadas proporcionando materiales funcionales avanzados para nuevas aplicaciones o estudios que necesitan muestras homogéneas y bien definidas. Son las más utilizadas en el ámbito industrial y de investigación. Una fórmula general teórica de la montmorillonita sintética es M⁺_y(Al_{2-y}Mg_y)(Si₄)O₁₀(OH)₂·nH₂O. Además es sometida a un tratamiento que aumenta la distancia entre sus láminas para mejorar su dispersión en otros materiales [104-105].

Es un tipo de *filosilicato* laminar cuya estructura presenta un tipo de capa *trilaminar 2:1* ó T:O:T (ver Fig. 1.14). Consta de 2 láminas tetraédricas de silicio alternadas con 1 lámina octaédrica con sustituciones de Mg o Fe (como Fe^{2+}) y el Al (como Al^{3+}) también ocupa sitios octaédricos mayoritariamente. Presenta las láminas *dioctaédricas* pues ocupa sólo 2/3 de los huecos octaédricos y el catión dominante es el Al^{3+} [102, 106].

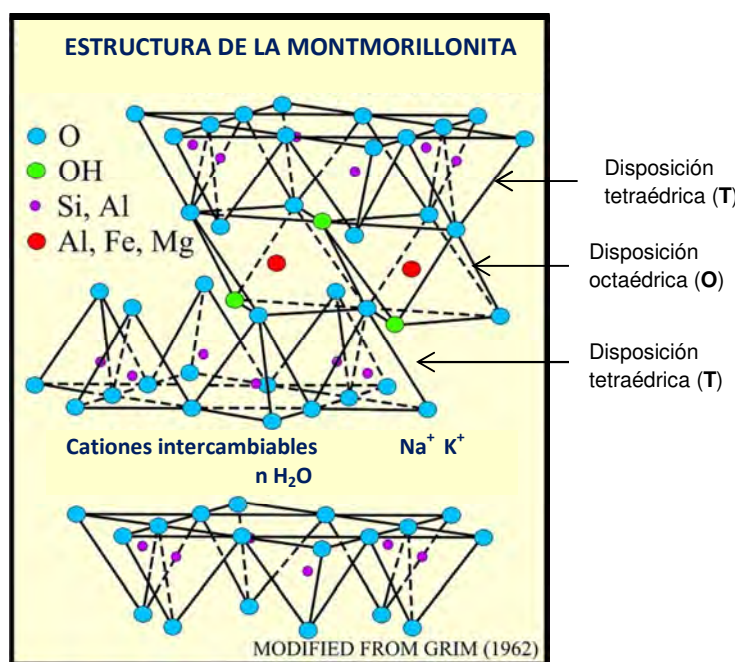


Fig. 1.14. Esquema de la estructura de la montmorillonita [Adaptada de 107].

La montmorillonita, como smectita que es, presenta el espacio entre cada trilámina ocupado por cationes hidratados intercambiables (como Na^+ o Ca^{2+}), de tal forma que su carga neta no es nula, sino variable de 0,2 a 0,6. Las uniones entre las triláminas son débiles y es por ello que presentan una dirección de exfoliación paralela a éstas [106].

Otras propiedades que presenta son [101, 102, 106].

- Cristaliza en el sistema monoclinico y con el grupo espacial C2/m, con unos parámetros de red tales como: $a = 5.17\text{Å}$, $b = 8.94\text{Å}$, $c = 9.95\text{Å}$ y $\beta = 99.54^\circ$.
- Dureza: 1 – 2.
- Densidad: 1,7 a $3\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.
- En contacto con agua se hincha y gelatiniza.
- La presencia de Fe y K se considera impureza.
- Se presenta como un polvo de granulometría variable y color blanco o ligeramente gris, beige, amarillo, verde, azul y raramente rosa, dependiendo de la procedencia.

- Superficie específica muy elevada y variable: 80 a 300 m²·g⁻¹.

Sus usos son muy variados, incluyen desde refuerzo de polímeros convencionales (como poliamida o poliolefinas), adsorbente, soporte de catalizadores o catalizador, agente decolorante, intercambiador de iones, componente de moldes de fundición, hasta incluso formando nanocompuestos poliméricos para aplicaciones aeroespaciales ^[108-110]. También se han abierto buenas expectativas en su utilización en el campo de los sensores y biosensores electroquímicos formando parte de electrodos junto a diferentes materiales ^[111]. En los últimos años también se ha incorporado a polímeros conductores como PANi con buenas propiedades de protección contra la corrosión ^[112] y PEDOT con buenas propiedades capacitivas ^[65] (ver cap. 5).

En el presente trabajo la montmorillonita se ha incorporado a PNMPy que actúa como dieléctrico, para incrementar esta característica en la fabricación de un supercapacitor.

1.5.2. Óxido de Molibdeno (VI)

El producto comercial es un sólido pulverulento de color blanco o ligeramente gris. Su fase α cristaliza en el sistema ortorrómbico formando cadenas de octaedros de MoO₆ que comparten esquina y dos cadenas similares comparten bordes para formar capas de estequiometría MoO₃. Estas capas se apilan en arreglo escalonado manteniéndose unidas por débiles fuerzas de Van der Waals (ver Fig. 1.15 a). También existe una fase β con estructura monoclinica, de tipo perovskita con un armazón infinito de octaedros MoO₆ que comparten esquina, cada uno con un átomo central de Mo rodeado de seis átomos de oxígeno casi equidistantes (ver Fig. 1.15 b y c). En la fase β entre los octaedros existen túneles que sirven de conductos para el movimiento de iones. Para los dos sistemas cristalinos el octaedro MoO₆ actúa de unidad constructiva. Presenta la propiedad llamada *fotocromismo*, de forma que la energía de la excitación lumínica es absorbida por el material y produce la creación de pares electrón-hueco que conducen a un cambio de color de incoloro a azul. El óxido amorfo exhibe mejores respuestas fotocromicas que los films cristalinos o los cristales simples ^[113].

Sus aplicaciones dependen de sus propiedades. Su estructura y facilidad de reducción de Mo (VI) a Mo (V) lo convierten en interesante para la industria electroquímica y la fabricación de displays. Es un compuesto base para la fabricación de catalizadores de reacciones químicas y fotoquímicas, para la obtención de molibdeno por reducción con hidrógeno a elevadas temperaturas, así como para fabricar adhesivos en uniones cerámico-metal. El Mo se adiciona al acero para incrementar su resistencia a la corrosión.

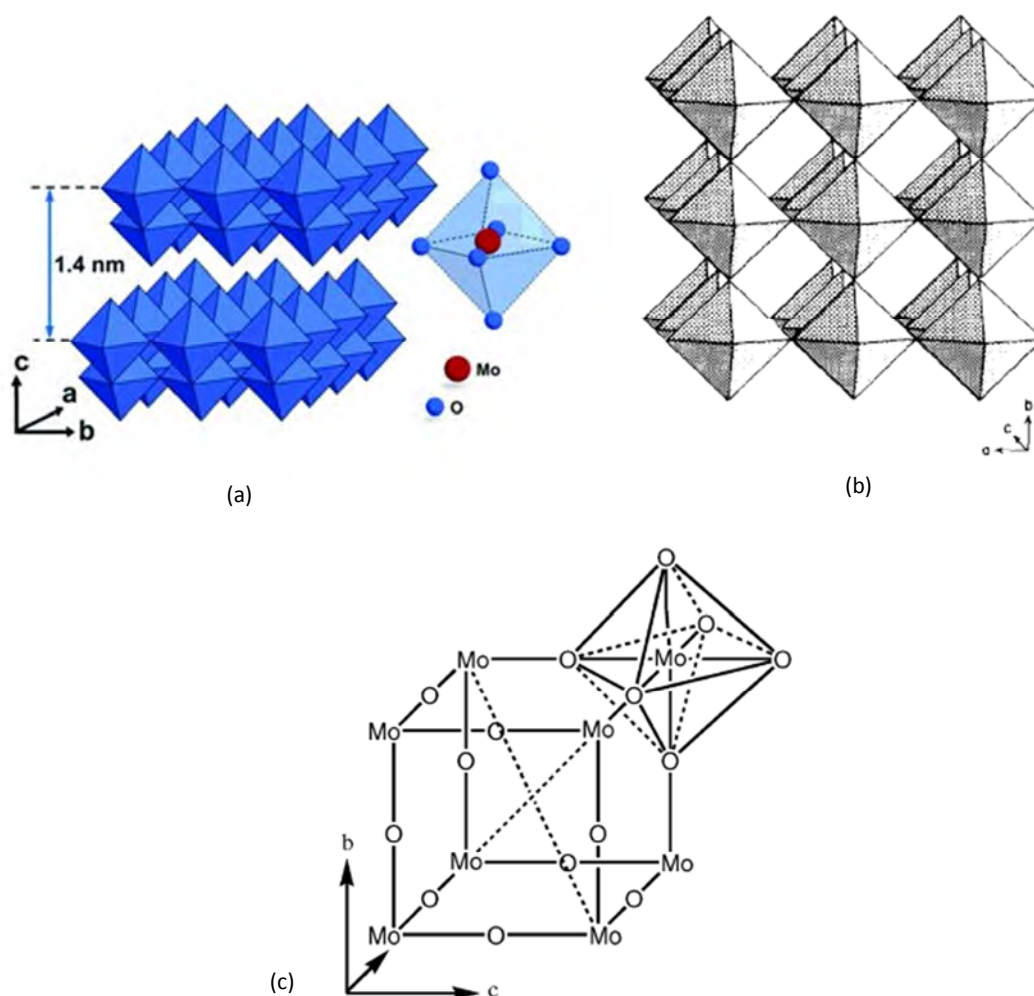


Fig. 1.15. Estructura octaédrica del MoO_3 . (a) fase α ; (b) fase β y (c) detalle de la simetría octaédrica de la fase β ^[113, 114].

Su densidad es de $4,69 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Se ha utilizado como aditivo de plásticos para suprimir la generación de humo en caso de incendio. En estas condiciones se reduce a dióxido de molibdeno que forma una red con el plástico que inhibe la formación de humo ^[115]. Se ha sugerido que presenta una potente acción antimicrobiana, dado que reacciona con agua para producir iones hidronio (H_3O^+) que presentan acción bactericida y fungicida ^[116].

El Mo es un metal de transición con múltiples estados de oxidación (de 6 a -2). Esto nos ha llevado a adicionarlo en forma de óxido como MoO_3 a films de PNMPy en uno de los trabajos de esta tesis. Se ha buscado que el óxido favoreciera la movilidad de los electrones para intentar incrementar la actividad electroquímica del compuesto resultante PNMPy/ MoO_3 respecto a la de PNMPy homopolímero.

1.5.3. *Nanopartículas de Cu*

La definición de *nanopartícula* es la de un material de tamaño inferior a 100 nm.

El interés por la obtención de esta escala de tamaño en los materiales, existe desde el principio de la década de los años 80. Pero dicho interés se ha incrementado desde que se conoce que los materiales tienen propiedades considerablemente distintas a escala nanométrica respecto a escala macroscópica. Este fenómeno es debido a que su pequeño tamaño les permite confinar sus electrones y producir efectos cuánticos, con propiedades ópticas y fotovoltaicas inesperadas.

Según la naturaleza del material estructurado a esta escala, es posible controlar propiedades tales como su actividad catalítica, su reactividad y sus propiedades eléctricas, magnéticas, mecánicas, ópticas y térmicas. Todas estas características dependen no sólo del tamaño y distribución de tamaños, sino también de la calidad cristalina, la composición, la distribución espacial de esta composición, la forma y la morfología superficial de las nanopartículas ^[117-123].

1.5.3.1. *Propiedades de las NPs de metal*

De entre las nanopartículas (NPs) de metal, destacan las de metales nobles para aplicaciones de precisión como las de Au, Ag, Cu, Pt y Pd, por ejemplo. En concreto, las de Cu presentan propiedades como: elevada conductividad térmica y eléctrica; alta relación entre área superficial y volumen (1 cm³ de nanopartículas de 1 nm presentan una superficie activa de 100 m² por ejemplo) ^[123]; bajo coste de producción; interesante y prometedora actividad antimicrobiana contra bacterias gram positivas y gram negativas a concentración micro molar ^[123, 124]; e inusuales propiedades ópticas, electrónicas, mecánicas, magnéticas y químicas ^[120-122].

El uso de las NPs de Cu está limitado por su tendencia natural a sufrir oxidación en condiciones atmosféricas. Se han realizado multitud de esfuerzos para modificar su gran susceptibilidad al oxígeno, agua y otros agentes oxidantes o para aplicar agentes protectores y reductores con los que superar esa deficiencia en los procesos de producción ^[124-126].

No obstante, las NPs de Cu son mejor alternativa que otros metales nobles por la ventajosa relación entre sus propiedades y el menor coste económico que supone su obtención ^[121, 127]. Por esta razón y dadas sus propiedades, sus principales aplicaciones se encuentran en los campos de:

- a) Fluidos para transferencia de calor: cuando se obtienen suspensiones de NPs de Cu en fluidos tradicionales usados para transferencia de calor se mejora el comportamiento térmico de éstos últimos. A estas suspensiones se les denomina *nanofluidos*. A nivel tecnológico, los grandes retos en este campo son que debe promoverse su máxima estabilidad a largo plazo y su homogeneidad evitando la aglomeración de nanopartículas sin afectar las propiedades termofísicas del nanofluido [128-130]. Estos nanofluidos varían la conductividad térmica efectiva y la viscosidad en función de parámetros como el diámetro de partícula, la fracción volumétrica de las NPs y la temperatura [131, 132]. Se ha conseguido que la presencia de NPs de Cu dispersas en etilenglicol mejore la conductividad térmica efectiva del nanofluido respecto al disolvente puro [133].
- b) Catálisis en reacciones de síntesis orgánica: se han utilizado NPs de Cu para catalizar hidroxilaciones (homogénea y heterogénea) de fenol con peróxido de hidrógeno para dar dihidroxibencenos [126, 134] o en síntesis de Ullman como la obtención de fenoxipiridinas a partir de cloroheterociclos por eterificación [135], o en cicloadiciones de azidas y alquinos terminales [136]. Su actividad catalítica se debe tanto al tamaño como al área superficial expuesta de las NPs de Cu ya que producen un aumento en el rendimiento de la reacción [137]. Como curiosidad se ha estudiado la actividad catalítica de nanocompuestos formados por Cu y cáscara de huevo [138].
- c) Microelectrónica: Se ha estudiado las NPs de Cu en la fabricación de dispositivos electrónicos flexibles e imprimibles para producción en masa a bajo coste, por sinterización en forma de nanopasta [126]. Por otro lado, ha interesado la producción de coloides con NPs de Cu muy puras para su empleo como tintas conductoras en la impresión inkjet de circuitos impresos para la industria electrónica [139]. Debido a que en partículas tan pequeñas los niveles energéticos no son continuos sino discretos (efecto de confinamiento cuántico) en las NPs de Cu, la luz emitida en caso de producirse una excitación de sus electrones depende del tamaño de partícula. Cuanto menores son las NPs, mayor es la frecuencia de la luz conseguida. Esta propiedad se puede usar en la fabricación de sensores y aplicaciones de memoria [123].
- d) Actividad antimicrobiana: Se ha demostrado que las NPs de Cu estabilizadas junto a almidón, a chitosán, a agar agar o a pintura acrílica, tienen efectos letales contra microorganismos (bacterias y hongos) como *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella choleraesuis*, *Candida albicans*, *Micrococcus luteus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus*

niger^[140-144]. También se han hecho estudios que auguran un prometedor futuro de las NPs de Cu en la aplicación contra células cancerígenas^[126, 145, 146].

- e) Dispositivos ópticos: como otros metales nobles y alcalinos con electrones libres, las NPs de Cu sufren cambios de frecuencia de oscilación de los electrones de conducción con el campo eléctrico alterno de la radiación electromagnética incidente. Esto se traduce en cambio de color según tamaño y forma de las nanopartículas, la naturaleza del medio circundante y la distancia entre NPs vecinas. Esta propiedad se puede aplicar en la fabricación de filtros ópticos y sensores^[123, 147]. Con NPs de Cu se han fabricado dispositivos ópticos nanométricos con buena biocompatibilidad y buena actividad en espectroscopía Raman. Nanocristales de Cu homogéneamente dispersos en capas de sílice han permitido desarrollar dispositivos ópticos no lineales^[137, 148].
- f) Materiales con requerimientos mecánicos: NPs de Cu electrodepositadas presentan la propiedad de *superplasticidad*, pues pueden sufrir grandes deformaciones a temperatura ambiente. Esta propiedad permite utilizar técnicas de procesamiento impensables para el Cu metal y obtener fácilmente micro maquinaria y dispositivos electrónicos. Pero además, cuanto menor es el tamaño de grano menor es el movimiento de dislocaciones y la propagación de grietas. Así las NPs de Cu presentan una resistencia 5 veces mayor a la de las micropartículas y una dureza muy elevada^[123].
- g) Propiedades magnéticas o magnetización de NPs de Cu se ha conseguido por recubrimiento con dodecanotiol, por ejemplo^[149].

1.5.3.2. Métodos de obtención

La cuestión de máxima importancia radica en que los mejores procesos deben ser capaces de controlar la forma, el tamaño y la distribución de tamaños de las nanopartículas de metal, evitando la oxidación y aglomeración de las NPs de Cu.

Los procedimientos de síntesis de NPs de Cu y otros metales se clasifican en dos grandes grupos^[123, 150].

- a) **Métodos físicos.** En este grupo se incluyen: erosión con láser pulsante^[125, 151-153]; deposición en fase vapor con vacío^[117, 154] o una variante llamada explosión de cable^[155]; descarga de arco en fase líquida^[156]; molturación mecánica^[125, 157] y radiación con iones o rayos γ ^[158-160].

La desventaja de algunos de estos métodos radica en que requieren sistemas de vacío caros para generar plasmas ^[123].

- b) **Métodos químicos.** Entre los que se encuentran ^[120-122]: reducción química de sales metálicas con diferentes agentes reductores ^[144, 161, 162] y realizada con diferentes técnicas como microemulsión ^[163-167], reducción sonoquímica ^[168] o sonoelectroquímica ^[169], reducción electroquímica ^[170, 171], descomposición térmica ^[172-174] o hidrotérmica ^[175], reducción fotoquímica o por radiación UV ^[176, 177] o asistida por microondas ^[124], reacción de dismutación ^[126]. Las síntesis de NPs de Cu realizadas utilizando como reactivos los extractos de plantas o ciertas bacterias se van a incluir en este grupo ^[120]. La desventaja de estos métodos es que son apropiados para escala de laboratorio pues el escalado no resulta económicamente rentable.

Algunos de estos métodos, que son muy utilizados, se van a describir brevemente a continuación.

A. Erosión con láser pulsante

Método que consiste en usar láser para erosionar muestras de metales como Cu y obtener partículas minúsculas de escala nanométrica. Este arrastre produce cráteres en la superficie de las muestras que han sido medidos para comparar la eficiencia de láseres de diferente energía y tiempo de pulso ^[178]. En este caso el procedimiento el medio utilizado ha sido aire, pero en otras ocasiones se realiza en medio líquido.

El láser más usado es el de Nd-YAG (dispositivo compuesto por óxido de itrio y aluminio dopado con neodimio). Se ha estudiado la relación entre la eficiencia del proceso y la longitud de onda del láser en el caso de realizar la erosión de láminas de Cu en medio acuoso consiguiendo un coloide de NPs del metal. ^[179]. También se ha determinado el tamaño de partícula comparando el proceso realizado en agua y en acetona sobre placa de metal ^[153, 180]. A veces la erosión se ha producido sobre partículas de Cu previamente sonicadas y dispersadas en 2-propanol ^[152].

En los últimos años se ha seguido investigando en este método con láser de Nd sobre placas de Cu sumergidas en aceite de nuez o aceite virgen de coco ^[181, 182] (ver Fig.1.16). También se ha estudiado la erosión de precursores sólidos como óxido, nitruro, azida o acetilida de cobre en suspensión de acetato de etilo o acetonitrilo ^[183]. Recientemente se ha usado la técnica de fragmentación con láser de un coloide de Cu y CuO obtenido previamente por erosión con láser de una placa de Cu sumergida en agua ^[184]. En todos estos casos se han obtenido suspensiones de NPs de Cu.

B. Deposición de vapor en vacío

Procedimiento que consiste en generar vapor de Cu a unos 800 °C y en provocar su redeposición sobre un sustrato a muy baja presión. Ha permitido obtener nanoalambres y nanovarillas con un diámetro uniforme y sin defectos y que podrían sintetizarse en gran producción. Este mismo proceso, adaptando las condiciones, se

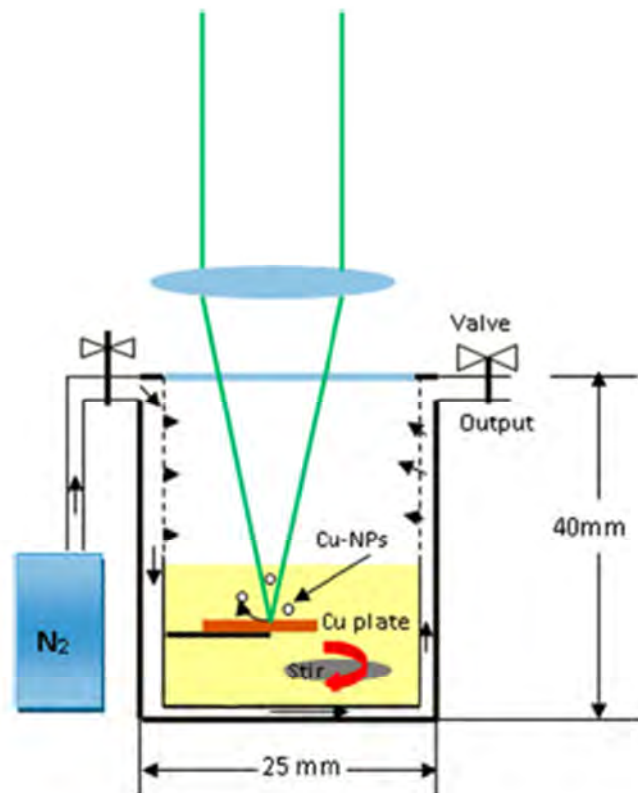


Fig. 1.16. Esquema del dispositivo con láser para arrastre en aceite de coco virgen utilizado en un estudio [151].

puede aplicar a otros metales como Ag, Au, aleaciones metálicas e incluso semiconductores [123, 154].

Una variante actual es el proceso de explosión de cable de Cu en el que se ha aplicado un voltaje de 10 kV sobre un alambre de Cu en una cámara con aire a diferentes presiones o en atmósfera de nitrógeno. Durante el desarrollo se ha formado plasma o vapor sobresaturado con el metal que al ser enfriado provoca una nucleación homogénea de nanopartículas de Cu o de sus óxidos [155].

C. Descarga de arco en fase líquida

En este método se ha hecho pasar una corriente alterna entre dos electrodos de Cu en forma de barra sumergidos en agua desionizada, en solución acuosa de ácido ascórbico y de ácido ascórbico/bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), sin condiciones de

vacío. Como resultado se ha producido una descarga en arco. Las burbujas formadas en agua debido a la altísima temperatura alcanzada (~ 4000 K) han actuado como microcámaras de agua de enfriamiento. De esta forma se han conseguido NPs de Cu de 10-15 nm. La presencia de ácido ascórbico ha modificado la forma de las nanoestructuras, produciendo formas aciculares y las ha protegido de la oxidación. Sustituyendo el agua desionizada por una solución de CTAB, se han obtenido nanoestructuras de NPs de Cu en forma de esferas formadas por aglomeración ordenada de las mismas ^[156].

En otro trabajo más reciente, se ha disuelto CuCl_2 dihidrato en agua ultrapura, usando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$) como tensoactivo y se ha aplicado una descarga eléctrica pulsante bipolar aplicada a la disolución. Así se ha investigado como el tamaño de las partículas depende del tiempo de descarga y la forma de las mismas de la concentración de tensoactivo. En la Fig. 1.17 se muestra un esquema del montaje empleado ^[185].

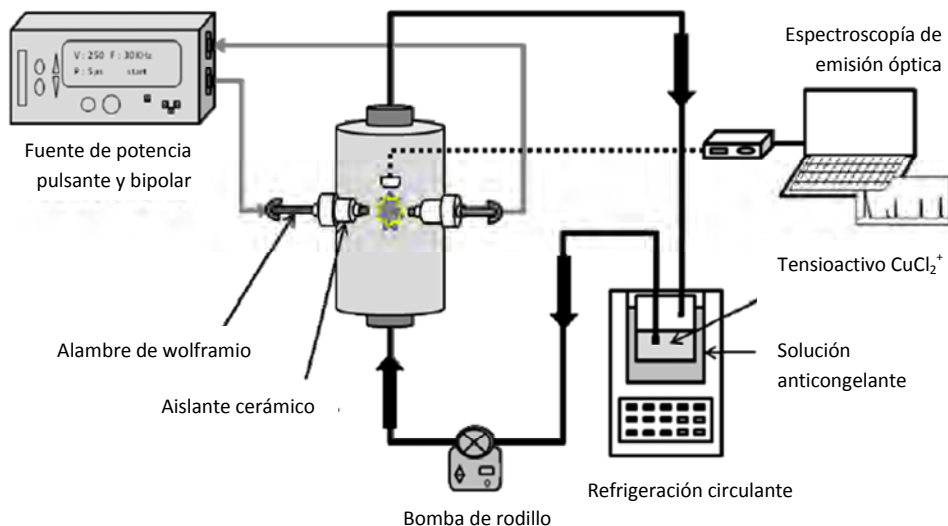


Fig. 1.17. Esquema del sistema experimental con descarga eléctrica pulsante bipolar en fase líquida. ^[185].

D. Molturación mecánica

Consiste en utilizar como materia de partida polvo del metal de granulometría micrométrica y someterla a molturación con bolas de mayor tamaño durante varias horas ^[157]. La molturación puede realizarse en seco o en húmedo con etanol, con lo que varía el tamaño de partícula y las características de las nanopartículas obtenidas. Se ha aplicado a nanocompuestos híbridos de nanotubos de carbono y NPs de Cu o NPs de Cu-Cr con matriz de Cu ^[186, 187].

E. Radiación de iones y radiación γ

Las dos clases de radiación se han aplicado para producir NPs de Cu. A partir de una lámina de Cu policristalino y por irradiación de protones con 500 keV a temperatura de -130°C , se han conseguido NPs de Cu de 3 a 5 nm ^[158].

Se ha obtenido un material híbrido a cuya matriz de carbono tipo diamante (DLC) se le han incorporado NPs de Cu cuya utilización es como recubrimiento de instrumental médico. Las NPs de Cu se adicionan por su actividad antimicrobiana reconocida. El método de obtención de dicho material es por combinación de radiación UV y radiación de iones (H^+ , He^+ , Ne^+ , Ar^+ y Xe^{++}) y con benzoína como fotoiniciador ^[177].

En otros trabajos se ha empleado la radiación γ de ^{60}Co aplicada sobre una solución acuosa de sulfato de cobre (II), en presencia o no de gelatina o de 2-propanol y alcohol polivinílico como bloqueador del radical hidroxilo y agente protector en atmósfera de nitrógeno para obtener también NPs de Cu ^[159, 160, 188].

F. Reducción química

Es uno de los métodos más utilizados por su simplicidad. Consiste en la obtención de NPs a partir de una disolución de una sal del metal, en la que los cationes reaccionan con un agente reductor. Se han estudiado múltiples combinaciones. La sal de Cu (que ha sido cloruro, CuCl_2 ; sulfato, CuSO_4 ; nitrato, CuNO_3 o acetato, $\text{Cu}(\text{OAc})_2$) y el agente reductor se han inyectado en el mismo disolvente en presencia de un agente estabilizante. Como reductores se han utilizado borohidruro de sodio, hidracina, ácido ascórbico, hipofosfito o polioles. Como agentes estabilizantes se han usado polietilenglicol (PEG), polivinilpirrolidona (PVP), bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), oleato sódico, ácido cítrico, poliacrilato de sodio, gelatina, almidón, quitosano o extracto de papaya algunos de los cuales actúan también de tensioactivo. El medio de reacción ha sido acuoso ^[120, 122, 142, 189-192], orgánico como etilenglicol, dioxano, dietilenglicol ^[121, 123, 139, 193] o mezcla de agua y un alcohol como isopropanol, acetonitrilo, ácido oleico o mezclas de ácido mirístico o citrato trisódico con formaldehído sulfoxilato de sodio (SFS) ^[194-197]. En algunos casos la reacción ha sucedido en medio acuoso y un disolvente como ácido oleico, acetona o n-heptano se ha usado para realizar la extracción de las NPs obtenidas ^[161, 198, 199]. En otros casos se ha requerido adicionalmente el uso de atmósfera de nitrógeno o argón para evitar la alta oxidabilidad de las partículas producidas ^[120, 196]. A veces se ha adicionado hidróxido de sodio para evitar la descomposición del reductor o para ajustar el pH básico ^[122]. Algunos métodos han utilizado radiación microondas para calentamiento ^[142, 193], mientras en otros casos se ha trabajado a temperatura ambiente o a 60°C ^[195]. A veces se ha aplicado reflujo para obtener el ligando bencildietilentriamina (a

partir de la reacción de dietilentriamina y bencilo en ácido clorhídrico diluido), que ha reaccionado con la solución acuosa de la sal de cobre (II) ^[200].

Una mención especial requiere la incorporación de NPs de Cu a PEDOT por un procedimiento de reducción química con hidracina y con la presencia de CTAB y PVP como estabilizadores ^[201].

Ciertos procedimientos han buscado ser respetuosos con el medio ambiente. Así se ha utilizado ácido L-ascórbico (vitamina C) con o sin chitosan, extracto acuoso de hojas de plantas como la *Ocimum Sanctum* se han empleado como agentes reductores sin usar agentes estabilizantes ni tensoactivos ^[120, 123].

Dentro de las biosíntesis, se puede indicar que se han sintetizado NPs de Cu utilizando la bacteria *Pseudomonas stutzeri* cultivada a 37°C con peptona, extracto de vacuno, cloruro sódico y agar manteniendo pH de 7,2; componentes que se añadieron a la solución acuosa de sulfato de cobre (II) y la mezcla se ha incubado a temperatura ambiente y con agitación suave ^[120].

En otro tipo de biosíntesis se han utilizado cultivos del hongo *Stereum hirsutum* para obtener NPs de Cu y CuO, tras una semana de incubación a 25°C en la oscuridad y en soluciones de sulfato, nitrato y cloruro de cobre (II) ^[202].

En todos los casos se han caracterizado las NPs de Cu obtenidas, determinando diversos parámetros entre el que destaca su tamaño.

F.1. Técnicas de microemulsión

La microemulsión se forma cuando en un sistema de dos fases líquidas inmiscibles como agua y aceite se adiciona un tensoactivo que presenta una estructura molecular anfifílica: cabeza hidrofílica y cola hidrofóbica. La fase dispersa constituida por el agregado de tensoactivo en una microemulsión alcanza un tamaño inferior a 100 nm. La estructura física de este agregado en la microemulsión depende de su localización en el diagrama de equilibrio trifásico entre fase polar (agua), fase no polar (aceite) y tensoactivo. Si la emulsión es de aceite en agua (o/w), las micelas se forman con gotitas de aceite en su centro, rodeadas de tensoactivo con las colas hidrofóbicas orientadas hacia el centro y las cabezas hidrofílicas hacia el agua exterior. Pero en una microemulsión agua en aceite (w/o), las micelas se forman con gotas de agua en el centro, rodeadas de tensoactivo con las cabezas hidrofílicas orientadas hacia el centro y las colas hidrofóbicas hacia el aceite exterior. Este segundo tipo de micelas llamadas *micelas inversas* es el lugar donde se ha producido la reacción de reducción de cationes

Cu^{2+} para obtener las NPs de Cu. El mecanismo más aceptado de esta reducción en las micelas inversas, ha consistido en que actúan como microreactores ^[163]. Las micelas han colisionado y han fusionado sus centros formando dímeros de corta vida donde se ha producido el intercambio intermicelar de los contenidos acuosos de ambas micelas, lo que ha facilitado la reducción. Estas reacciones de síntesis con micelas inversas, se comenzaron a estudiar a principios de la década de los años 90 con el uso del tensoactivo bis(2-etilhexil) sulfosuccinato o dioctil sulfosuccinato de sodio (AOT). Además de Cu metal, también se han sintetizado sulfuros, óxidos metálicos ^[203-205]. La síntesis de NPs Cu se ha logrado también por reducción de una solución acuosa de CuCl_2 usando hidrobورو de sodio (NaBH_4) en microemulsiones no iónicas w/o con Triton X-100 ^[164, 167].

La formación de micelas (cuyo precursor es [bis(salicylaldiminato)copper(II)] y oleamina en hexano y etanol) se ha combinado con la descomposición térmica (ver Fig. 1.20) a 230°C durante 1 h, para obtener NPs de Cu ^[173]. En la Fig. 1.18 se presenta un esquema de la reacción de este último procedimiento.

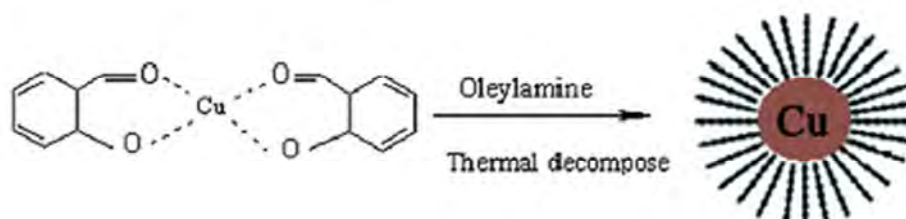


Fig. 1.18. Esquema de formación de una micela inversa para obtener NPs de Cu ^[173].

Se han obtenido NPs de Cu en el interior de microgeles formados por copolimerización de N-isopropilacrilamida y ácido acrílico con persulfato de amonio como iniciador y N,N-metilenbis(acrilamida) como reticulante en medio acuoso ^[206].

F.2. Técnicas sonoquímica y sonoelectroquímica

La aplicación de ultrasonidos en un baño y de un pulso sónico combinado con un pulso de corriente han sido técnicas utilizadas para acelerar la reacción de reducción de una sal de Cu en solución acuosa. En el primer caso, ha sido necesaria la presencia de un agente reductor (hidracina por ejemplo) y de un agente tensoactivo (bromuro de cetiltrimetilamonio o CTAB) en la solución acuosa de cloruro de cobre (II) ^[168]. En el segundo caso, se ha utilizado PVP como estabilizante y el método se ha aplicado a una solución acuosa de sulfato de Cu (II) y ácido sulfúrico ^[169].

En ocasiones se utiliza también un horno ultrasónico para obtener materiales compuestos de matriz polimérica de polianilina con NPs de Cu incrustadas, a partir de anilina y acetato de Cu (II) ^[207].

F.3. Técnica electroquímica (Electrólisis)

Se utiliza desde la década de los años 60 del siglo XX para reducción de iones metálicos. Consiste en aplicar una corriente eléctrica con potencial o intensidad conocida para reducir los cationes Cu^{2+} a Cu metálico. Entre los primeros trabajos se estudió la electrodeposición de NPs de Cu decaédricas sobre electrodo de C amorfo desde una solución de perclorato de Cu a -0.6 V , aunque no fueron estables ^[170].

Nanotubos de Cu se han producido por reducción electroquímica de cationes Cu^{2+} desde una solución acuosa de su sulfato pentahidratado y ácido sulfúrico. Los átomos formados han rellenado una plantilla de polímero agujereada con un acelerador lineal de isótopos ^{197}Au y ^{208}Pb ^[171].

Por esta técnica se han obtenido NPs Cu incrustadas en films de carbono tipo diamante sobre substrato de Si, utilizando dimetilsulfóxido (DMSO) como fuente de carbono y solución en acetonitrilo de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ como dopante a voltaje de 150 V ^[208].

En otro estudio las NPs de Cu se han electrodepositado sobre electrodos de Au para ser utilizados a su vez como electrodos con los que realizar electroanálisis de piridoxina (vitamina B6) ^[209]. Con un fin parecido, se ha fabricado un electrodo para detección de peróxido de hidrógeno cuyo substrato es carbono vítreo sobre el que se han electrodepositado potencioestáticamente NPs de Cu estabilizadas con histidina y óxido de grafeno reducido (RGO) como se muestra en el esquema de la Fig. 1.19 ^[210].

F.4. Técnica de descomposición térmica e hidrotérmica

Es un tipo de reacción química producida por tratamiento prolongado a temperatura elevada con aportación de calor que rompe los enlaces de complejos orgánicos con cationes metálicos como Cu^{2+} para obtener Cu metal.

Los complejos se han formado a partir de sales de cobre (II) como cloruro, acetato, oxalato, etc.; mientras la parte orgánica puede ser oleato de sodio, 2-hidroxi-1-naftaldehído (HNA), ácido bis(salicilaldimínico), etc.; el medio puede ser agua, una mezcla de hexano, etanol y agua, metanol, etc.; con adición de oleilamina en la mayoría de los casos para formar el complejo que sufre la termólisis y posteriormente las NPs de

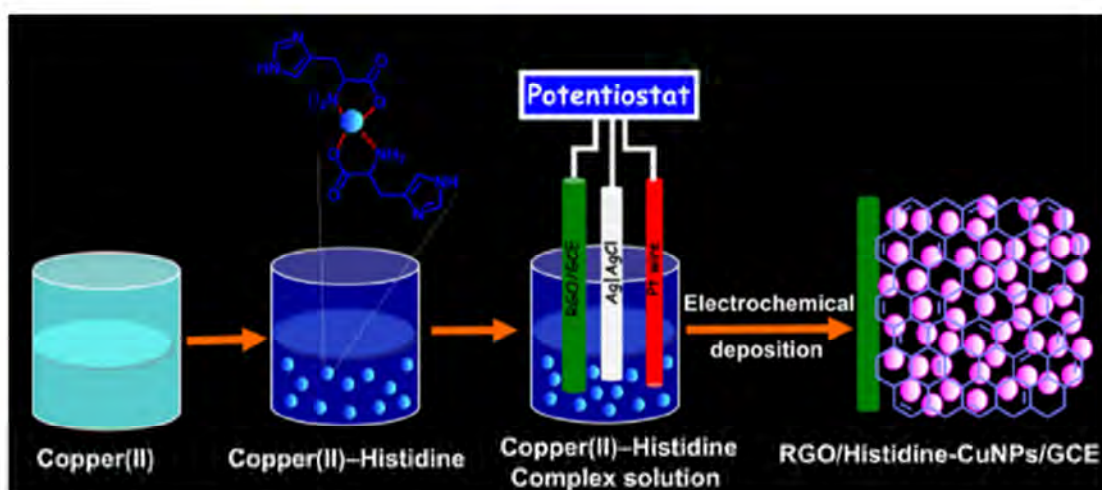


Fig. 1.19. Esquema de obtención del electrodo conteniendo NPs de Cu para la detección de H_2O_2 [210].

Cu. Así complejos orgánicos de Cu (II) como oxalato [172], bis(salicilidiminato) ($Cu(sal)_2$) [173], oleato [174], bis(2-hidroxiacetofenato) de cobre (II) [211] o bis(2-hidroxi-1-naftaldehidato) ($Cu(HNA)_2$) [212], son los precursores de procesos de descomposición térmica para la obtención de nanopartículas o nanocristales de Cu. El bis(2-hidroxiacetofenato) de cobre (II) requiere el uso de trifenilfosfina (TPP) como agente que produce su reducción térmica. La temperatura se ha aumentado a valores de entre 230 a 250°C durante tiempos de 65 a 30 min [172-174, 211-212]. En la Fig. 1.20 se presenta un esquema de las reacciones implicadas en el estudio que usa el complejo de bis(2-hidroxi-1-naftaldehidato) de cobre (II).

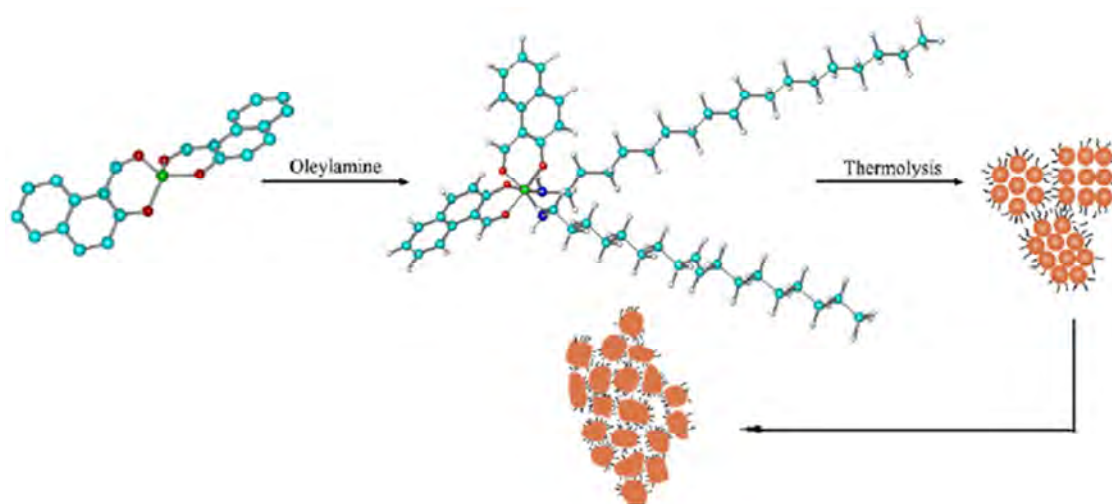


Fig. 1.20. Esquema de las reacciones implicadas en el proceso de descomposición térmica del complejo [Bis(2-hidroxi-1-naftaldehidato) de cobre (II)] para obtener nanocristales de Cu con la participación de oleilamina [212].

También se han obtenido diversas formas huecas nanoestructuradas de Cu (nanotubos, nanoesferas) mediante una reducción de sulfato de cobre (II) con glucosa y

dodecil sulfato sódico (SDS) como tensoactivo y la ayuda de un tratamiento hidrotérmico suave ^[175].

F.5. Técnica fotoquímica

En esta técnica, el sistema en reacción ha sido excitado por radiación UV y se han producido agentes reductores como radicales, electrones y componentes excitados. La ventaja de este método es que ha permitido la eliminación de impurezas a baja temperatura. Se ha preparado una disolución de la sal deseada en agua, alcoholes o soluciones orgánicas que se ha colocado bajo la radiación y los electrones liberados han reducido el catión a metal ^[121]. Así, NPs de Cu se han obtenido por este simple procedimiento a partir de una solución de un precursor comercial como bis(2,4-pentanedionato) de cobre (II) ($\text{Cu}(\text{acac})_2$) en etanol irradiado con luz UV a 254 nm ^[176, 213]. En algún estudio se ha empleado benzofenona como agente fotosensibilizador, utilizando una lámpara de Hg a 253.7 nm a temperatura ambiente como fuente de luz UV ^[214]. En algunos casos se ha utilizado poli(N-vinilpirrolidona) (PVP) como agente protector ^[213, 214].

En otro trabajo a partir de un compuesto de coordinación Cu-amina, obtenido por la mezcla de cloruro de cobre (II) y dietilamina en etanol y un fotoiniciador comercial se han obtenido NPs Cu en forma de franjas insertadas en una matriz de poliéster por un simple proceso de litografía utilizando radiación UV-Vis con una lámpara de Xe ^[215].

F.6. Técnica de dismutación

Es un método químico curioso en el que los cationes Cu^{2+} de una disolución acuosa acidificada con ácido clorhídrico y Cu metal se dismutan produciendo Cu^+ . Se han preparado los iones complejos Cu(I)-Cloruro que con etilendiamina que ha actuado de ligando básico se han convertido en los iones complejos dietilencobre y posteriormente han formado las NPs de Cu. Ha resultado un método simple y barato de obtener NPs de Cu a gran escala en medio acuoso ^[126].

F.7. Método poliol

Es una variante de la reacción de reducción química de iones Cu^{2+} provenientes de una sal (cloruro, sulfato, etc.) que reaccionan con un agente reductor como hidracina o fosfinato de sodio, pero sin utilizar la especie estabilizante que ha sido sustituida por un poliol como glicerol o dietilenglicol que además ha actuado como disolvente de la sal de cobre o medio de reacción ^[161, 216].

También se han obtenido NPs de Cu en procesos combinados de descomposición térmica y método poliol, a partir de acetato de cobre (II), un reductor comercial y

etilenglicol con aplicación de reflujo entre 190 y 200°C entre 2 y 3 h ^[141]. En otro proceso ha sido posible generar NPs de Cu a partir de acetilacetato de cobre (II) usando como medio de reacción 1,2-hexadecanediol y los tensoactivos óxido de trioctilfosfina (TOPO), oleamina y ácido oleico, trabajando en atmósfera de Ar y una temperatura ascendente de hasta 290°C ^[217].

Debe indicarse que el objetivo definido en el presente trabajo ha sido la preparación de NPs de Cu por reducción electroquímica, proponiendo así una alternativa a la reducción química antes descrita como uno de los procedimientos más empleados (por su simplicidad) para dicha generación. El substrato previsto para la electrodeposición de las NPs de Cu generadas en nuestro trabajo es un PC que permite el paso de la corriente eléctrica a su través, favoreciendo la reducción electroquímica y la electrodeposición simultánea de las NPs de Cu sobre la superficie del polímero, pero también incorporándose dentro de las cavidades de sus poros. La reducción electroquímica permite un control total del proceso, ya que con el potencióstato se puede fijar fácilmente un potencial constante y estable (en este caso, el potencial de reducción del Cu). Además se ha elegido el PNMPy como substrato, por ser un polímero conductor con una conductividad eléctrica baja, muy inferior a la del PEDOT, y de esta forma poder apreciar con mayor claridad las posibles mejoras en la conductividad inducidas por las NPs de Cu electrodepositadas.

Siendo el PNMPy un polímero conductor con una porosidad superficial muy inferior a la de otros, como el propio PEDOT, y con un tamaño de poro mucho menor, se podría pensar que habría dificultades en la incorporación de las NPs de Cu electrodepositadas sobre la superficie del PNMPy hacia el interior de los poros, quedando el nanocomposite limitado a un depósito de nanopartículas externo al polímero y con muy poca interacción con él. Pero el planteamiento de estos ensayos de electrogeneración de nanocomposites PNMPy/NPsCu se ha basado en la propiedad de estas nanopartículas de presentar superplasticidad (antes descrita), por lo que se postula que, al menos una parte de las NPs de Cu que se irán formando sobre la superficie del PNMPy en la reducción electroquímica, podrán adaptarse con facilidad a la forma de las pequeñas oquedades que constituyen la porosidad superficial del polímero, consiguiéndose su incorporación al seno de la matriz polimérica, en la zona de la “corteza” del film, y un claro contacto interactivo nanopartícula-polímero.

1.6. Aplicaciones de los polímeros conductores

Los polímeros conductores son materiales en constante y activa investigación en los últimos años pues se ha evidenciado la necesidad de su obtención para aplicaciones en diversos campos de la ingeniería, más concretamente en la industria biotecnológica, electrónica y energética, por ejemplo. Continuamente se diseñan y fabrican dispositivos en los que intervienen los polímeros conductores cuya función es facilitar nuestras vidas y avanzar en tecnología. Seguidamente se realiza una revisión resumida de una porción de estos trabajos.

Las aplicaciones de los polímeros conductores no son determinadas únicamente por la conductividad (ver apartado 1.7), sino por otras de sus propiedades que son reversibles dependiendo del estado de oxidación, entre las que destacan ^[1, 218]:

- Capacidad de almacenamiento de carga que puede liberarse, por tanto, reversibilidad de carga y descarga.
- Cambios de color y de volumen entre las formas oxidada y reducida del polímero, denominadas respectivamente: electrocromismo y propiedad electroquimiomecánica.
- Electrocatálisis, con selectividad para ciertas reacciones y con posibilidad de inmovilizar sustancias específicas como enzimas.
- Electrodisolución. Por oxidación se obtiene el polímero insoluble y por reducción se produce la solubilización. Se pueden comportar como metales orgánicos.

Pero también por dos características más:

- Inhibición de la corrosión, probada y aplicada en pinturas para protección de aceros industriales ^[55, 59].
- Compatibilidad con células vivas, que abre un amplio campo potencial de aplicación en medicina ^[61].

Y además son decisivas la capacidad de reducir el tamaño de sus películas a escala micro y nanométrica y la posibilidad de obtener partículas estructuradas de diversas geometrías como nanocables ^[219-221], microesferas huecas ^[222], microcuencos, ^[223], etc.

Basadas en estas propiedades, algunas de las aplicaciones actuales y en estudio abarcan múltiples campos [1, 34, 218, 224, 225], que por su gran interés, se detallan a continuación algunos ejemplos de cada uno, por orden alfabético.

1.6.1. Aplicaciones avanzadas en biotecnología y biomedicina

Éstas se pueden clasificar en tres grandes ámbitos [31, 34, 226]:

1.6.1.1. Biomecánica

Dentro de tan amplio campo, se han realizado estudios relativos al movimiento humano. Ha destacado la obtención de músculos y nervios artificiales con variaciones conformacionales de contracción y expansión [5, 227-229]; de electrodos flexibles intramusculares para estimulación eléctrica funcional en caso de daños medulares [230]; de implantes cocleares y electrodos neurales para estimulación eléctrica y liberación de fármacos en el estudio con animales de enfermedades como pérdidas de audición o Parkinson [231-234]. Pero también más modestos como la fabricación y la caracterización de un substrato laminar con microfibras semejante a una alfombrilla para usos biotecnológicos [235] o de recubrimientos de implantes de Mg [90]. En todas las aplicaciones incluidas en este apartado se emplean PCs (mayoritariamente PEDOT y PPy) electrodepositados o sintetizados por oxidación, para mejorar el funcionamiento y además liberar fármacos. Dos ejemplos de actuadores electromecánico y electroquimiomecánico aparecen en la Fig. 1.21 [226].

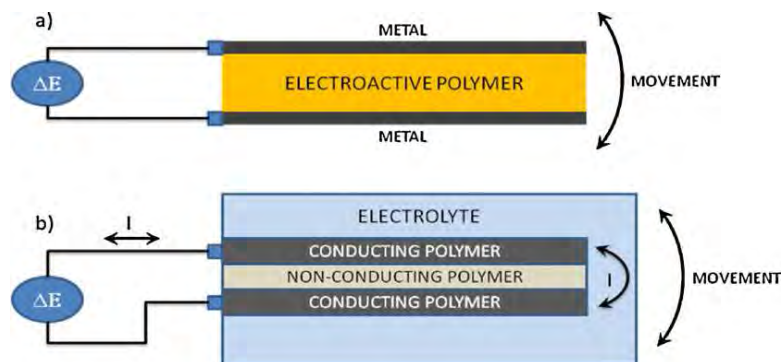


Fig. 1.21. Ejemplos de actuadores: a) electromecánico con metal y b) electroquimiomecánico sin metal [226].

1.6.1.2. Biosensores

Los *biosensores* se definen como dispositivos analíticos que permiten el reconocimiento de parámetros biológicos o químicos relacionados con biomoléculas [117]. Estos dispositivos combinan un componente de captura de señal o *sensor* de naturaleza

biológica con otro de transducción físico-químico-electrónico. Su propósito consiste en producir una señal electrónica digital que es proporcional a la concentración de una biomolécula específica o conjunto de biomoléculas. Un biosensor típico consta de tres elementos (ver Fig. 1.22):

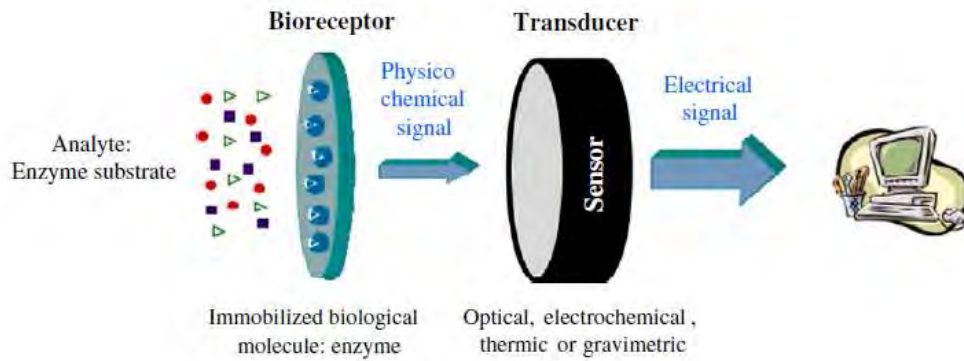


Fig. 1.22. Representación esquemática de los elementos componentes de un biosensor^[236].

- Componente de reconocimiento biológico llamado *bioreceptor*. Suele inmovilizarse y usa biomoléculas como enzimas, anticuerpos, cadenas de ácidos nucleicos, etc., provenientes de tejidos o cultivos de microorganismos o de naturaleza sintética. Éstas interactúan con el analito en estudio, producen una señal físicoquímica que debe traducirse. En el proceso interviene el PC que transfiere los electrones intercambiados en las reacciones redox entre analito e intermediario (biomolécula) al electrodo. El proceso general se resume en la Fig. 1.23.

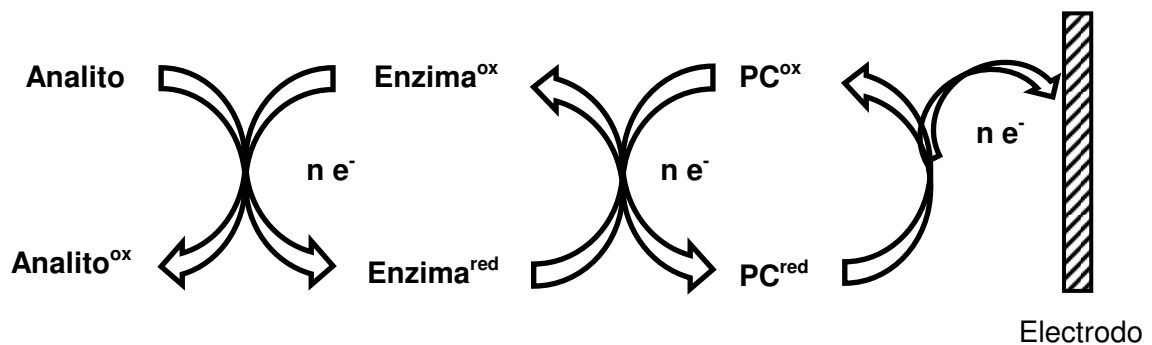


Fig. 1.23. Representación esquemática de la transferencia de electrones en un biosensor que utiliza enzima como biomolécula^[basado en 237].

- Componente *biotransductor*. Es un dispositivo electrónico que traduce la interacción entre biomolécula y analito en una señal de salida proporcional al analito. Pueden utilizar diferentes tecnologías pero los más comunes son electroquímicos y dentro de este grupo de tipo amperométrico y potenciométrico. Los *biosensores amperométricos* usan transductores que miden la corriente producida durante las reacciones redox de

un reactante o producto a potencial aplicado constante, con electrodos poco selectivos. Se caracterizan por tener rápida respuesta, buena sensibilidad pero baja selectividad. Los *biosensores potenciométricos* usan transductores con electrodos selectivos de iones o de gases. Se caracterizan por su alta selectividad.

- Sistema electrónico que amplifica, almacena y muestra la señal bioquímica (concentración de un analito) ^[236, 238].

La investigación en el campo de los biosensores ha utilizado diversos PCs, como PAni, PPy, PA, poli(p-fenileno) (PPP), sulfuro de polifenileno (PPS), politiofeno (PTh) y derivados, policarbazol, polifurano, poliindol ^[34, 238-240]. Pero respecto a los dos PCs objeto de este estudio, se han realizado múltiples estudios con PEDOT y algunos con PNMPy en la detección de analitos como: glucosa con su enzima glucosa oxidasa ^[237, 241-243] o sin enzima utilizando NPs de Cu ^[244]; colesterol con su enzima, colesterol oxidasa ^[245]; neurotransmisores como acetilcolina y glutamato (indicadores de ciertas enfermedades neurológicas) con sus enzimas correspondientes ^[246]; ácido fólico y ácido úrico en presencia de ácido ascórbico en un compuesto con β -ciclodextrina y nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) ^[247]; dopamina sola ^[222] o en presencia de ácido ascórbico y ácido úrico ^[248-250], o en presencia de catecol con un compuesto junto a nanotubos de carbono y tirosinasa ^[251]; vitaminas B₂, B₆ y C ^[252, 253]; ácido ascórbico en presencia de su enzima ascorbato oxidasa ^[254]; o creatinina en presencia de β -ciclodextrina ^[255]. La detección se ha basado en la reacción con la enzima específica atrapada en el PC ^[237, 241-243, 245, 246, 251, 253, 254] o en algunos casos no se han usado enzimas ^[244, 249, 250, 252, 253, 255]. También un material compuesto del derivado del politiofeno, el poli(3-metiltiofeno), con nanopartículas de Cu ha permitido detectar glucosa y otras biomoléculas (como ácido ascórbico y úrico, fructosa, sorbitol y dopamina) ^[256].

En estudio encontramos el concepto de *nariz artificial* o dispositivo capaz de medir y caracterizar moléculas volátiles. Imita el sistema olfativo de los mamíferos y se ha diseñado para obtener medidas repetitivas que identifican y clasifican aromas simples producidos por moléculas volátiles puras y aromas complejos formados por mezclas con diferentes concentraciones de moléculas volátiles puras evitando la fatiga del operador (ver esquema en la Fig. 1.24) ^[257, 258]. Un sistema de nariz electrónica consta de una matriz de multisensores, una unidad de procesado de la información (como una red neural artificial) y el software con algoritmos de reconocimiento de patrones digitales y bases de datos de referencia bibliográfica ^[257]. Se ha aplicado entre otros casos a la detección de compuestos orgánicos volátiles (COVs) como n-hexano, tolueno, cloroformo, diclorometano, metanol, tetrahidrofurano (THF) empleando como PC a poli(3-

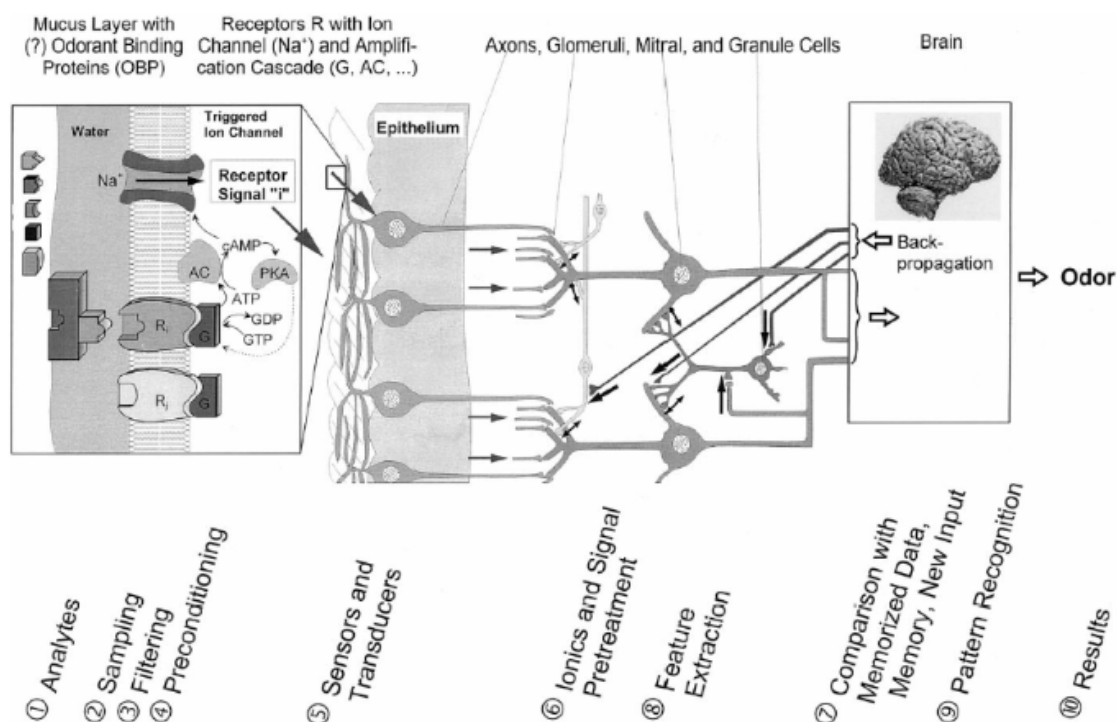


Fig. 1.24. Representación esquemática de los 10 elementos componentes de la señal en cascada que produce la nariz humana para el reconocimiento de moléculas volátiles (analitos) [258].

hexiltiofeno) (P3HT) [259] y acetonitrilo, etanol, agua y amoníaco utilizando PANi y PEDOT [260].

Otro concepto en estudio es la **lengua artificial** o dispositivo que imita el sistema gustativo humano: las sustancias líquidas causantes del gusto son muestreadas y analizadas por un método patrón de reconocimiento. Éste consta de cuatro elementos: el muestreador automático, la matriz de sensores químicos con diferente selectividad, la instrumentación para obtener la señal y el software con el algoritmo para procesar la señal y obtener resultados (ver esquema en Fig. 1.25) [261]. Se han utilizado PPy y PANi para determinar componentes polifenólicos (teflavinas y terubiginas), de la cafeína, de las catequinas, del ácido gálico del té negro [262]; también se ha aplicado PPy para determinar el grado alcohólico de distintas variedades de cerveza y de vino tinto [263, 264] y PEDOT para la detección de polifenoles y óxido de azufre en vinos [265].

1.6.1.3. Farmacología

En este campo, el interés reside en encontrar sistemas de liberación controlada de fármacos. La velocidad de liberación debe ser constante y localizada, para ello debe controlarse. Los PCs forman membranas con propiedades redox que facilitan el transporte controlado de iones y electrones a su través. Durante el proceso redox sufren

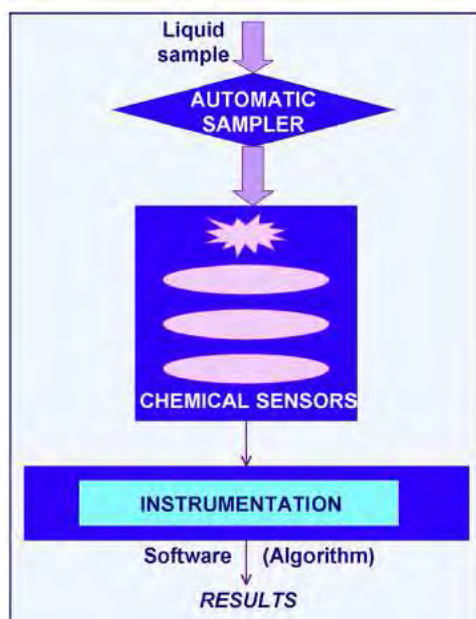


Fig. 1.25. Esquema de los componentes de una lengua electrónica ^[261].

cambios electroquímicos acompañados de movimiento de iones dopantes dentro y fuera de la membrana manteniendo el balance de cargas. Los aniones de fármacos han sido atrapados electrostáticamente en la membrana y se han liberado durante la reducción ^[90]. Ejemplos son: electrodos recubiertos con PEDOT/PSS o con PEDOT y nanotubos de carbono (CNT) para liberación de dopamina o fosfato disódico de dexametasona (Dex) ^[234, 266]; fibras con PEDOT:PSS y capa exterior de PPy electropolimerizado en presencia de ciprofloxacino para su liberación ^[267]; nanopartículas de PEDOT:PSS recubiertas de polietilenglicol (PEG) cargadas de fármacos quimioterapéuticos activados fototérmicamente para tratar el cáncer ^[268, 269]. Con este fundamento también se han estudiado los efectos del uso de una bomba de iones orgánicos electrónicos (OEIP) obtenida con PEDOT:PSS. Pero ésta ha requerido un control del flujo mediante un transistor iónico de unión bipolar (IBJT). La OEIP es la interfase máquina/cerebro, es decir, señales electrónicas generadas por ordenador se han transformado para la liberación de sustancias neurotransmisoras que modulan directamente del sentido auditivo de los mamíferos ^[270], como puede verse en el esquema de la Fig. 1.26.

Otra aplicación atractiva es la combinación de *biosensor y liberación de fármacos*. El PC (PPy) ha detectado una cantidad de sustancia, llamada *desencadenante* (hidracina), y ha liberado la cantidad de fármaco (adenosin trifosfato o ATP) necesaria según la cantidad detectada. Un esquema del funcionamiento se presenta en la Fig. 1.27 ^[271].

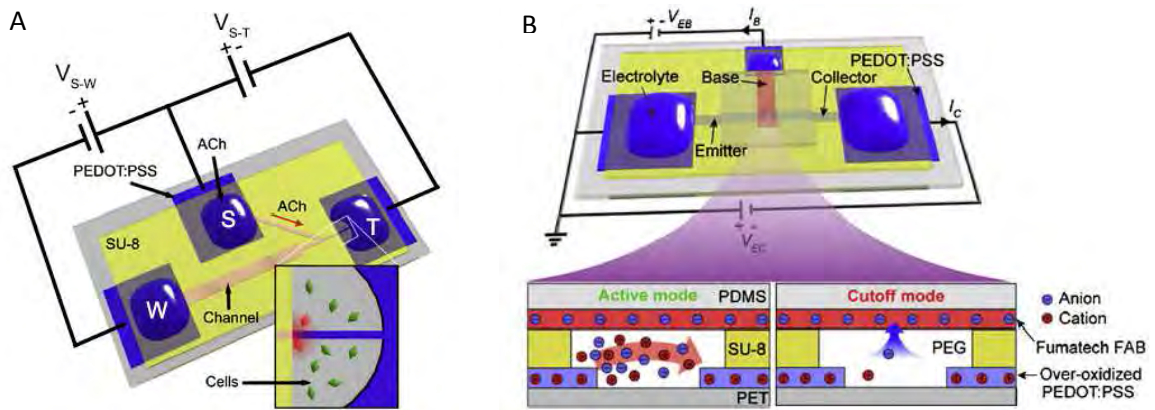
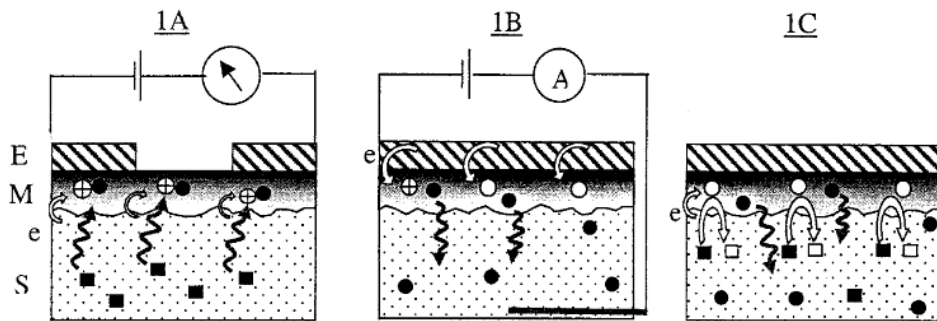


Fig. 1.26. Esquemas de: (A) OEIP y (B) IBJT estudiadas en modulación auditiva [270].



E = Electrode, M = Membrane, S = Solution, e = electron, ⊕ : Charged cationic polymeric site, ○ : Neutral polymeric site, ● : Counter-anion (anionic drug), ■ : Reagent analyte or chemical trigger, □ : Product analyte

Fig. 1.27. Esquema del funcionamiento de la doble función biosensor con liberación de fármacos [271].

Actualmente también se han estudiado los efectos de la liberación simultánea del monómero del PC (en el caso de PEDOT), en procesos de reducción durante la liberación de fármacos inmovilizados como dexametasona [272].

1.6.2. Baterías y acumuladores orgánicos

La Real Academia de Ingeniería define *batería* como dispositivo formado por dos electrodos y un electrolito que convierte la energía química en eléctrica con posibilidad de almacenarla y como fuente de tensión continua. El *acumulador* es una pila o batería secundaria (requiere suministro de electricidad) que almacena energía y es *recargable* pues las reacciones electroquímicas son reversibles, así tras la descarga puede cargarse de nuevo aplicando corriente en sentido opuesto a la corriente de descarga [117].

Sin entrar en detalles, actualmente las baterías y acumuladores comerciales están constituidos por diferentes sustancias entre las que destacan óxidos y sales de metales

pesados como manganeso, zinc, mercurio, plata, plomo, níquel y cadmio. También suelen contener ácidos o bases fuertes en su composición. Todos estos compuestos los convierten en elementos tóxicos y contaminantes para la vida humana y medioambiental [273].

Sensible a los problemas de contaminación, la ingeniería ya en la década de los 90 empezó a estudiar la sustitución de los electrolitos por radicales nitróxido poliméricos, obteniéndose acumuladores Li/PTMA (Poli(2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi-4-il metacrilato)) [274-276]. Con posterioridad se ha estudiado la sustitución de los metales pesados por polímeros conductores.

Las principales ventajas de las baterías y los acumuladores basados en PCs son que presentan muy bajo peso, elevada flexibilidad, pequeño tamaño y coste reducido. Los estudios son diversos. Así un dispositivo acumulador se ha construido con dos electrodos recubiertos de PEDOT, uno oxidado y el otro reducido en disolvente no acuoso [277]; una batería se ha fabricado totalmente sólida con los electrodos constituidos por PEDOT:PSS, cuyo ánodo en estado neutro fue recubierto de polietilenimina (PEI) y en cuyo cátodo el PEDOT estaba oxidado [278]; en otro estudio se ha fabricado un cátodo con materiales compuestos poliméricos que incluyen PEDOT:PSS de carácter fibroso para la recarga rápida de acumuladores [279]. A veces también se ha utilizado PNMPy junto a PEDOT formando multicapas para recubrir los electrodos de un acumulador [277]. En la Fig. 1.28 se muestra un ejemplo de los beneficios del uso de PEDOT junto a PSS en la obtención de electrodos de aire en una batería Li-aire de próxima generación [280].

1.6.3. Células fotovoltaicas orgánicas

Denominadas como *organic photovoltaic cells* (OPC). Una célula fotovoltaica es un dispositivo que desarrolla el efecto fotoeléctrico, es decir, transforma la energía electromagnética que recibimos del sol en energía eléctrica, usando materiales semiconductores. Para ello, la clave está en la separación de cargas. El fotón excita un electrón del semiconductor que salta de la banda de valencia a la de conducción y se genera un par electrón-hueco con carga positiva en la banda de valencia. Cada elemento de este par debe reconducirse a un contacto diferente [281]. El material más empleado en su construcción ha sido Si mono o policristalino, seguido de lejos por Si amorfo (a-Si) [282, 283]. Pero el alto coste de obtención del Si en estado puro ha promovido, ya desde finales de los años 50 y principios de los 60 del siglo XX, múltiples estudios para sustituir su uso por otros diseños (ver apartado 1.6.4) [284-286]. Así aparecieron células que utilizaban semiconductores como GaAs o CdTe [287].

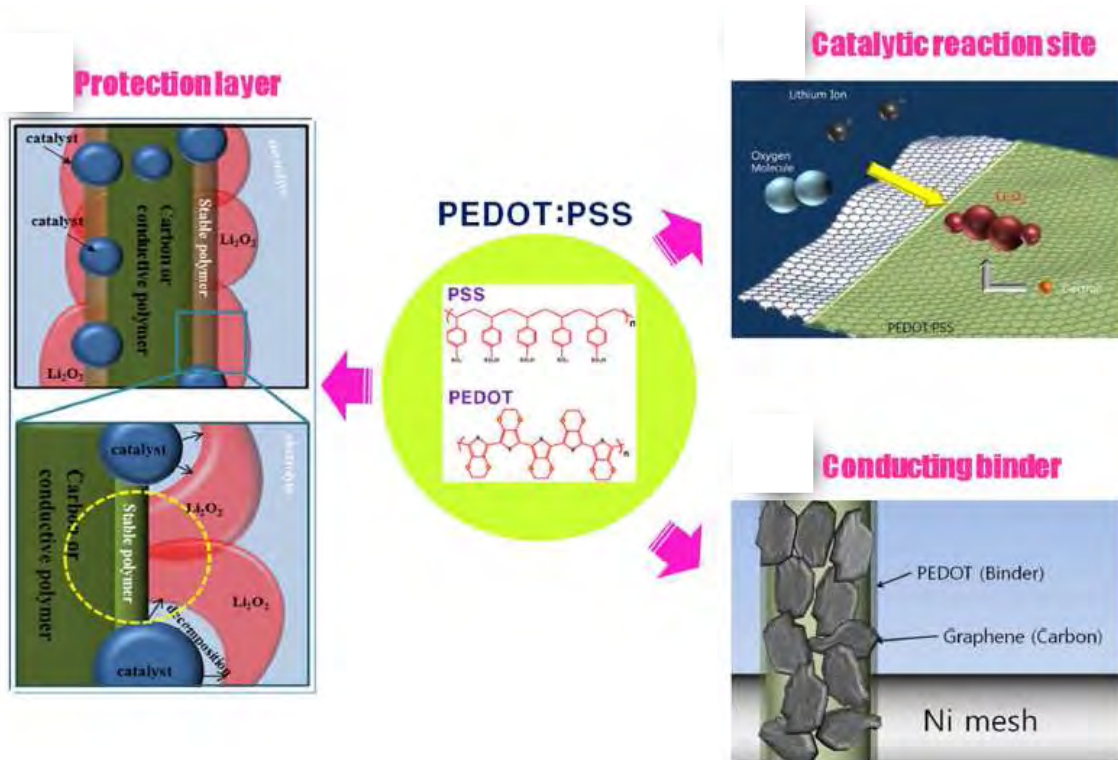


Fig. 1.28. Esquema con indicación de las funciones de la capa PEDOT:PSS en una batería orgánica ^[280].

En los últimos 20 años se ha investigado para mejorar la eficiencia de conversión de estos dispositivos, utilizando PCs como PEDOT como capa de extracción de huecos (HEL) ^[288-290]. A veces se ha utilizado junto a MoS_2 para aumentar su estabilidad ambiental ^[291] (ver Fig. 1.29); también se ha aumentado la conductividad del PEDOT con el uso de sorbitol como dopante ^[292], o realizando un tratamiento con mezclas agua-disol-

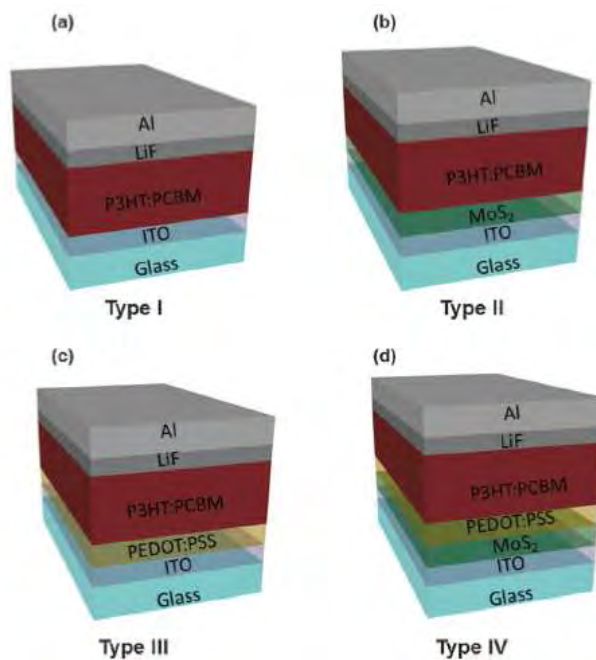


Fig. 1.29. Estructuras de células fotovoltaicas orgánicas fabricadas en uno de los estudios ^[291].

vente orgánico como etanol, acetona, alcohol isopropílico, acetonitrilo o tetrahidrofurano [293]. También se han obtenido composites de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) con PEDOT [294]. Los procesos de polimerización de PEDOT también han sido variados: generación electroquímica [288], deposición química oxidativa en fase vapor (oCVD) [289] o síntesis química oxidativa [290]. En muchos de los estudios se ha utilizado como *dopante*, el complejo PEDOT:PSS (poli(3,4-etilendioxitiofenopoliestirensulfonato) con muy buenos resultados [225, 282, 291-294].

1.6.4. Células solares sensibilizadas con colorante

Denominadas como *dye-sensitized solar cells* (DSSC). Es un tipo moderno de células fotovoltaicas que en los últimos años han cobrado importancia por su bajo coste, transparencia, flexibilidad y mayor conversión energética con luz difusa. Se basan en un proceso fotoelectroquímico regenerativo en el que son necesarios cuatro elementos: fotoánodo, colorante, electrolito y contraelectrodo. El fotoánodo es un semiconductor de amplio bandgap que absorbe la radiación UV. El colorante es un compuesto organometálico distribuido como una monocapa sobre el fotoánodo que absorbe la radiación del espectro Vis y genera un electrón excitado que transfiere al semiconductor (tipo TiO_2) y va al circuito externo. El electrolito (típicamente una solución de I^-/I_3^-) dona un electrón al colorante que se regenera. Las especies oxidadas del electrolito se reducen en el contraelectrodo (típicamente Pt) que cataliza la reacción redox. En la Fig. 1.30 se observa un esquema de un ejemplo de los muchos que se pueden encontrar en la literatura científico-técnica de la especialidad [287, 295]. PCs tales como PANi, PPy y PEDOT pueden sustituir al metal del contraelectrodo [225, 297].

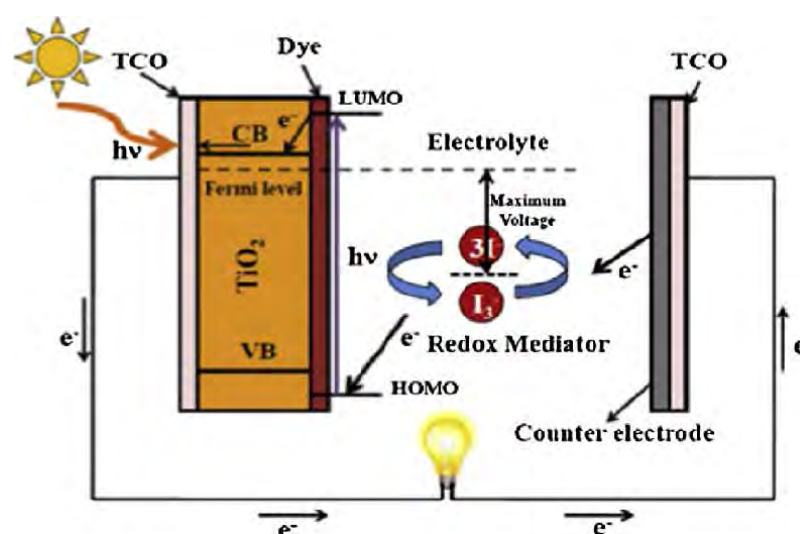
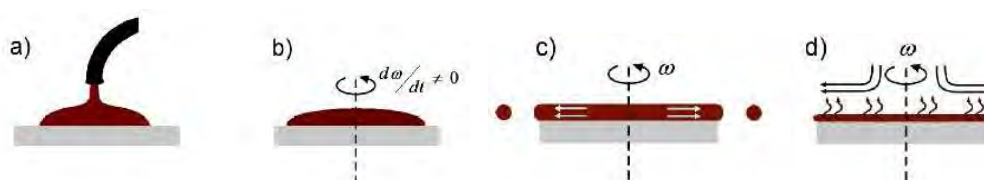


Fig. 1.30. Esquema de una célula solar sensibilizada con colorante tipo (DSSC) [297].

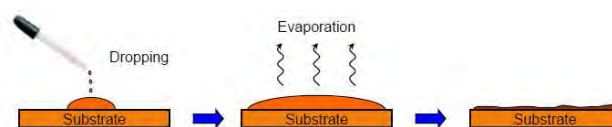
Siempre buscando la máxima eficiencia, los PCs que forman el contraelectrodo de la DSSC pueden ser homopolímeros [298]; o compuestos con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) [299]; o compuestos con grafeno, metales (Ni, Au, Ag, Pt), nitruros (TiN, ZrN), óxidos (TiO₂, ZnO, Al₂O₃, NiO), carburos o sulfuros de metales (TiC, CuInS₂, TiS₂) o de sílice (SiO₂) [88, 284, 297, 300-302]. En otros estudios el electrolito consiste en complejos del sistema Co(II)/Co(III) [303, 304], o de sistemas disulfuro/tiolato orgánicos [305] o en un gel polimérico libre de iodo [306]. El PEDOT se incorpora a la célula por diferentes procedimientos: en fase vapor [306]; por electrodeposición [299, 305, 307, 308]; por proceso fotoelectroquímico [309]; por la técnica de spin coating o de drop-casting desde una solución acuosa de PEDOT:PSS (poli(estiren sulfonato)) [300, 301, 310]; por síntesis química oxidativa [296, 298] o por polimerización en estado sólido de un derivado halogenado de EDOT [311].

Spin-coating: técnica diseñada para recubrir sustratos de superficie plana con películas finas de material sólido, por rotación rápida del propio sustrato. La práctica normal consiste en disponer el sustrato en una pletina plana con movimiento giratorio en cuyo centro se deposita el sustrato y sobre el centro de éste se dosifica una pequeña cantidad de una solución de materia orgánica. Al girar el eje de la pletina a gran velocidad, el fluido fluye radialmente hacia el borde del sustrato gracias a la fuerza centrífuga. Durante todo el proceso se va produciendo evaporación del disolvente, pero en la etapa final se completa la evaporación total. El espesor final del film de sólido depositado es relativamente uniforme y depende de la viscosidad y densidad del fluido, de la velocidad angular de giro, de la aceleración y del tiempo de rotación. La dosificación de la cantidad de fluido sobre el sustrato puede realizarse de forma estática (cuando se deposita el fluido sobre el sustrato sin movimiento) o de forma dinámica (cuando se vierte el fluido sobre el sustrato girando a baja velocidad) [a-c].



Etapas del proceso de spin-coating: a) dosificación del fluido; b) giro del sustrato a velocidad cte; c) giro del sustrato con aceleración para eliminar disolvente y d) evaporación final del disolvente.

Drop-casting: técnica simple utilizada para recubrir sustratos de superficie plana con películas finas de material sólido. La solución del material orgánico se dosifica sobre el sustrato y se deja evaporar el disolvente para obtener el film. Para acelerar el proceso y mejorar la morfología del film se puede calentar el sustrato [d].



Etapas del proceso de drop casting: dosificación del fluido, evaporación y resultado de la película.

Referencias:

- [a] "Spin Coat Theory" [Consultado: Marzo 2017]. Disponible en: <<http://www.brewerscience.com/processing-theories/spin-coat/>>.
 [b] "Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques" [Consultado: Marzo 2017]. Disponible en: <<https://www.ossila.com/pages/spin-coating>>.
 [c] "Spin Coating Theory" Universidad de Louisville [Consultado: Marzo 2017]. Disponible en: <<http://louisville.edu/micronano/files/documents/standard-operating-procedures/SpinCoatingInfo.pdf>>.
 [d] M. Binda. "Deposition and patterning techniques for Organic Semiconductors". 2011, Milán [Consultado: Marzo 2017]. Disponible en: <<https://www.researchgate.net/file.PostFileLoader.html>>.

También se han fabricado combinaciones de célula solar sensibilizada con colorante (DSSC) y supercapacitor que almacena la corriente eléctrica, compartiendo un electrodo de Pt ^[312]. Algunas de las más recientes se han fabricado sobre sustrato flexible polimérico ^[307, 308, 313] o con configuración de doble cara (ver Fig. 1. 31) ^[300, 310].

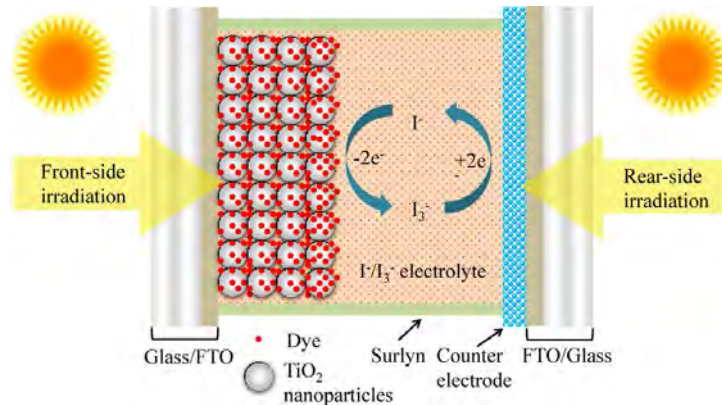


Fig. 1.31. Ejemplo de célula solar sensibilizada con colorante bifacial ^[300].

1.6.5. Dispositivos de compatibilidad electromagnética

Según la Real Academia de Ingeniería, la *compatibilidad electromagnética* (EMC) es el estudio del conjunto de fenómenos que producen de forma indeseada generación, propagación y recepción de energía electromagnética ^[117]. La enorme proliferación de sistemas electrónicos genera constantemente interferencias electromagnéticas (EMI) entre ellos. Las EMI se han convertido en una nueva forma de contaminación que puede producir la perturbación total o parcial del normal funcionamiento de equipos eléctricos y electrónicos. También puede causar daño físico a los dispositivos y a la vida humana. Pero como mínimo causa pérdida de ingresos, energía y tiempo en la industria ^[314, 315]. Estas son las razones por las que la Unión Europea dispone de una directiva (2014/30/UE) para equiparar las normativas de los estados miembros respecto a la EMC en los productos electrónicos que salen al mercado en dichos países ^[316, 317]. También organismos internacionales (ISO) dictan sus normas en relación con ensayos de EMC. Éstos trabajan en los campos de: *emisiones* indeseadas y contramedidas para reducirlas; *susceptibilidad* o *inmunidad* de los equipos eléctricos respecto a funcionar correctamente en presencia de emisiones indeseadas o de interferencias de radiofrecuencia respectivamente y *acoplamiento* o mecanismo por el que la interferencia emitida alcanza al equipo eléctrico ^[315, 317, 318].

Para luchar contra los efectos indeseados de las EMI, en el ámbito de la ingeniería eléctrica se han creado diferentes dispositivos como: complementos y

atenuadores para emisores de EMI, bloqueadores de radar y emisores de campo [319-323]. Para fabricar estos dispositivos se han utilizado polímeros conductores. En los estudios se han obtenido nanoestructuras como nanotubos y nanofibras de los polímeros conductores PPy, PANi y PEDOT por un método electroquímico [322], o composites de polipirrol (PPy) obtenido por un método químico con nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) [320], o PANi depositada por método químico sobre Si modificado con (3-aminopropil)trimetoxisilano [321]. También PEDOT se ha utilizado como enlace entre un semiconductor como GaN y un sustrato de vidrio [319]. Otras estrategias de lucha han sido: obtener recubrimientos atenuadores de EMI como los compuestos híbridos obtenidos con PANi, y con incorporación de nanopartículas de Fe_3O_4 o BaTiO_3 sobre tejido de algodón, tal como se muestra en la Fig. 1.32 [314]; obtener films compuestos de poliacrilonitrilo (PAN) con nanopartículas de PANi dispersas [324] o formación de nanoislas por irradiación de ión Cl^{2+} sobre films de PEDOT:PSS [323].

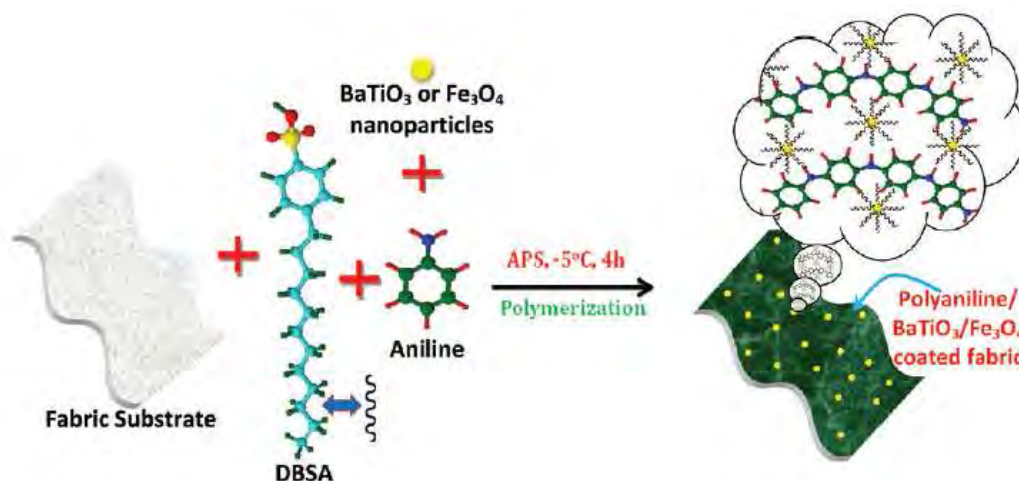


Fig. 1.32. Esquema de la síntesis química oxidativa de obtención de un recubrimiento atenuador de EMI con PANi y nanopartículas inorgánicas [314].

1.6.6. Dispositivos electrocrómicos.

El *electrocromismo* es un fenómeno por el que ciertos materiales presentan cambio reversible de color por procesos de transferencia de electrones, por reacciones redox o por aplicación de potenciales electroquímicos adecuados. El cambio de color se debe a un cambio en el espectro de absorción de la radiación electromagnética, normalmente del UV al Vis o viceversa. En este grupo de materiales se encuentran los óxidos de metales de transición, sales de bipyridinio (llamadas *viológenos*), polímeros conductores conjugados, complejos de coordinación con metales de transición y ftalocianinas metálicas. Con este tipo de materiales pueden construirse dispositivos electrocrómicos tan diversos como: espejos retrovisores anti deslumbramiento,

indicadores del estado de carga de baterías, ventanas inteligentes para coches y edificios, gafas protectoras, sistemas de reducción de brillos, visores que filtran la luz solar, control térmico de naves espaciales y monitores controlables de luz transmitida o reflejada [325, 326].

Entre los estudios que han utilizado PCs para fabricar dispositivos electrocrómicos, se han aplicado diferentes métodos de fabricación. Algunos han empleado la electropolimerización, por ejemplo, de PEDOT y derivados de polipirrol [327] o de PEDOT, PANi y PNMPy con CNT incorporados [328, 329] o de PANi sobre PEDOT estructurado en forma de panel de abeja [330] o de PEDOT:PSS con incorporación de WO₃ [331] o de PEDOT junto a fibras de Cu [332]. En otros casos, se ha realizado polimerización en fase vapor de PEDOT y PPy como se ha efectuado para obtener el dispositivo del esquema de la Fig. 1.33 [333, 334]. También se han combinado cuatro PCs, poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) de color rojo y PEDOT de color azul en el cátodo y en el ánodo poli(anilina-N-butilsulfonato) (PANBS) de color verde y poli{[1,3-bis(9',9'-dihexilfluoren-20-il)azulenil]-alt-[2'',7''-(9'',9''-dihexilfluorenil)]} (PDHFA) de color amarillo, obtenidos con diferentes métodos (spin-coating, polimerización en fase vapor y electropolimerización) para conseguir el color negro en un dispositivo electrocrómico [335]. También se ha estudiado la propiedad electrocrómica de PEDOT obtenido por oxidación química incorporando nanopartículas de SiO₂ [336]. Pero un dispositivo electrocrómico muy curioso es un iris microóptico para aplicaciones en espacios reducidos como puede observarse en la Fig. 1.34 [337].

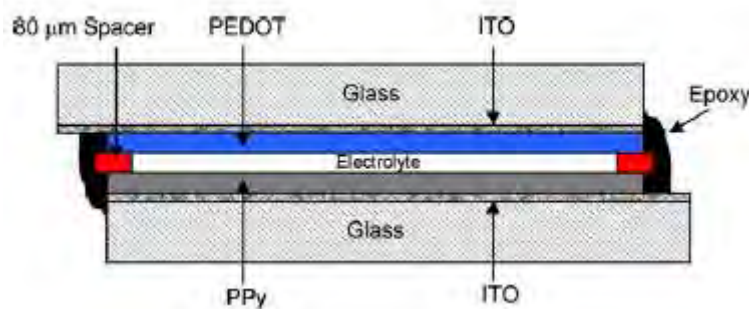


Fig. 1.33. Esquema de un dispositivo electrocrómico ensamblado [333].

1.6.7. Dispositivos optoelectrónicos

La *optoelectrónica* es el estudio y aplicación de la conversión de una señal óptica en otra señal eléctrica y viceversa, es decir, de una señal eléctrica a otra señal óptica. Esta conversión se produce cuando un fotón incide en un semiconductor y consigue excitar uno de sus electrones de la banda de valencia (donde queda un hueco) a la banda de conducción, o viceversa, cuando un electrón de la banda de conducción cae a

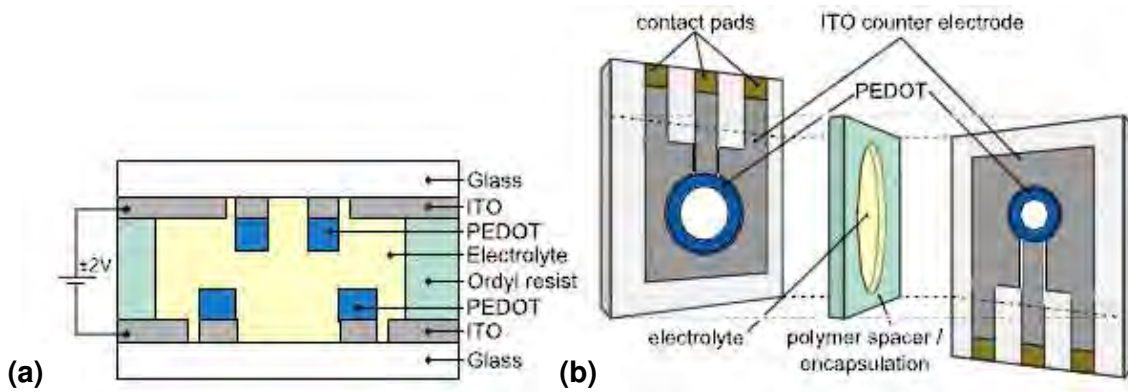


Fig. 1.34. Esquema de un iris microóptico: a) sección transversal; b) despiece [337].

la de valencia y emite un fotón en el fenómeno. De esta forma se genera una corriente de electrones en la banda de conducción en un sentido y una corriente de huecos en las bandas de valencia en el sentido contrario o recombinación de pares electrón-hueco en el material semiconductor [338, 339].

El campo de los *dispositivos optoelectrónicos* es muy amplio pero no es objeto de esta tesis una descripción exhaustiva. Cabe indicar que se clasifican en cuatro tipos: emisores, detectores, dispositivos de acoplamiento y visualizadores. Los más conocidos son: los diodos emisores de luz (LED), los diodos orgánicos emisores de luz (OLED), los diodos láser entre los emisores; los fotodiodos y los fototransistores entre los detectores y los monitores de cristal líquido (LCD) entre los visualizadores [340].

Los LED y OLED cuando son atravesados por una corriente eléctrica emiten radiación electromagnética de una estrecha banda de longitudes de onda [340]. Han dado lugar a multitud de investigaciones y a una amplia literatura científica e ingenieril relacionada, para mejorar el funcionamiento de los emisores de luz substituyendo semiconductores por polímeros conductores o sus compuestos derivados. La estructura de un OLED está formada por multicapas heterogéneas entre las que destacan los materiales del ánodo y del cátodo, como puede verse en el esquema de la Fig. 1.35 [341].

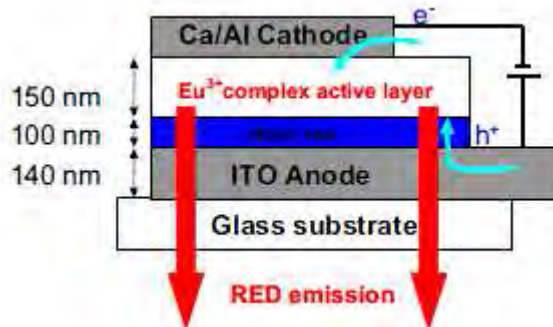


Fig. 1.35. Estructura multicapa heterogénea de un OLED fabricado con un complejo polifluorado de Eu (III) y con una capa de PEDOT:PSS [341].

En algunos de los estudios de los últimos años para mejorar estos dispositivos han utilizado PEDOT:PSS sobre sustratos flexibles textiles y obtenidos por impresión inkjet ^[342]; sobre sustratos de carácter vítreo de óxido de indio y estaño (ITO) ^[343-346] o vidrio con presencia de ITO ^[341]; sobre sustrato de acero inoxidable ^[347] y sobre sustrato de zafiro ^[348]. En dichos estudios el par PEDOT:PSS se ha depositado por diversos métodos: electropolimerización en solución de isopropanol ^[344]; spin-coating junto a otra capa con porfirinas ^[345], o en presencia de nanoalambres o nanobarras de ZnO ^[346, 349], o junto a complejos polifluorados de Eu(III) ^[341] o en presencia de otro PC, un derivado del poli(1,4-fenilenvinileno) (PPV) y nitruro de galio (GaN) en forma de nanoagujas ^[348].

También se ha conseguido la detección de presión de gas utilizando PEDOT:PSS como cátodo en un sensor electroluminiscente ^[350].

1.6.8. Membranas para depuración de aguas residuales.

Debido al gran incremento de la población humana y a los problemas relacionados con el desarrollo industrial incontrolado como el calentamiento global, se está produciendo una creciente escasez de agua potable para consumo. Ante este panorama, ha surgido la creciente necesidad de desarrollar eficientes técnicas de purificación de

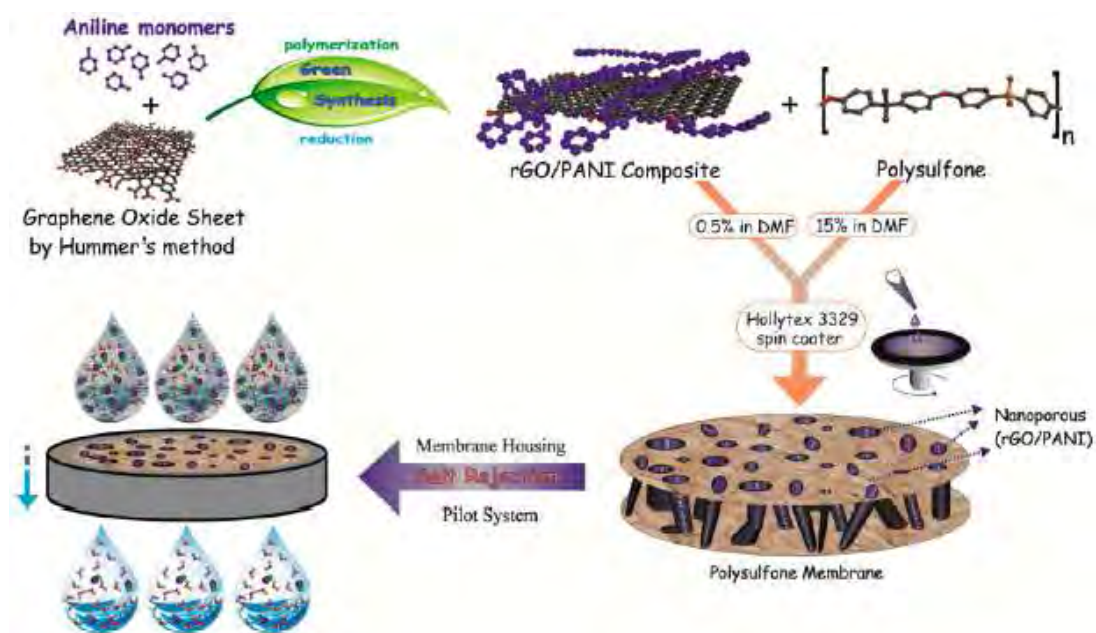


Fig. 1.36. Esquema de síntesis, fabricación y funcionamiento de una membrana de polisulfona con un composite de PANI y óxido de grafeno reducido para el rechazo de sales disueltas en agua ^[352].

agua contaminada o residual. Una de las técnicas que han adquirido más relevancia es la adsorción con membranas. En este contexto se ha estudiado el uso de PCs como PPy, PANi, PTh y sus derivados para desalinización de agua salada ^[351-354]. Se han obtenido

composites de PC y materiales orgánicos o inorgánicos como serrín, polisacáridos, arcillas u óxidos metálicos como magnetita (Fe_3O_4)^[351], grafeno^[354], u óxido de grafeno reducido (RGO o rGO) (ver Fig. 1.36)^[352].

Algunas de las membranas han actuado como cátodos electrocatalizadores de la degradación de contaminantes^[354], o como membranas para desalinización por ósmosis con rechazo de sales^[352] o como membranas que han separado aceites e hidrocarburos del agua en presiones negativas^[353].

1.6.9. Pilas de combustible y de biocombustible

Denominadas *fuel cells* y *biofuel cells* respectivamente. También puede incluirse en el grupo las pilas de combustible microbianas o *microbial fuel cells*. En todos los casos se trata de dispositivos en estudio que transforman la energía de reacciones químicas de oxidación en electricidad. Constan de un ánodo donde descarga hidrógeno, un cátodo donde descarga el oxígeno del aire y un electrolito que favorece el transporte de iones hidrógeno con carga positiva entre ellos. Por otra parte, los electrones de la reacción se recogen para producir agua como se muestra en el esquema general en la Fig. 1.37)^[355]. Es un campo en continuo estudio dada la gran necesidad actual de encontrar sustitutos a las formas clásicas de baterías y acumuladores.

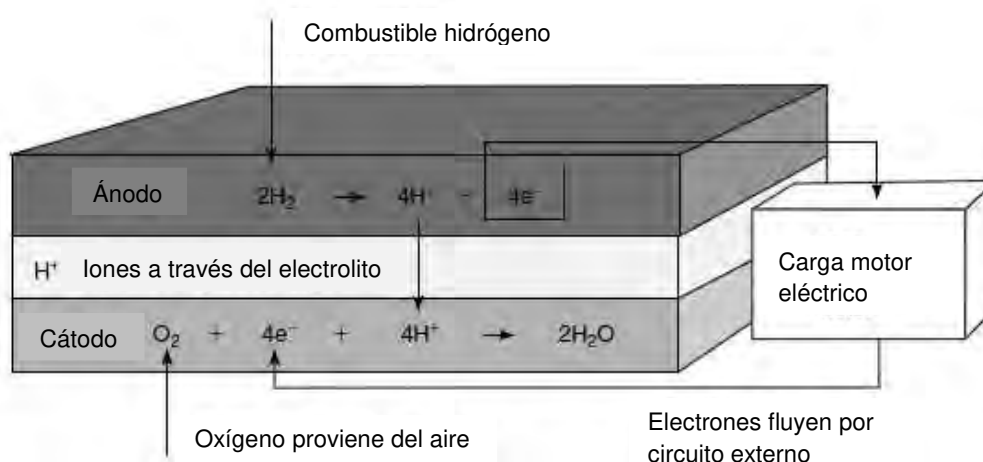


Fig. 1.37. Esquema y reacciones de una pila de combustible con electrolito ácido^[355].

La diferencia entre los tres tipos radica en que las pilas de combustible han utilizado como catalizador a metales de transición como Pt o polímeros conductores^[356], mientras las pilas de biocombustible utilizan enzimas como catalizadores^[357-361] y en las pilas de combustible microbianas, los microorganismos intervienen en las reacciones redox que producen energía^[362-365].

En las pilas de combustible, el alto coste, la escasez y la facilidad de inactivación de metales de transición como Pt, ha promovido estudios para fabricar otras configuraciones que actúen como catalizadores, así: nanoalambres de PEDOT con dispersión de NPs de Pt ^[366]; multicapas de Pt recubierto con polietilenimina y PEDOT:PSS ^[367]; material compuesto funcionalizado de nanofibras de grafito (GNF) recubiertas de PEDOT sobre el que se ha depositado el Pt ^[368]; compuesto de óxido de manganeso-PEDOT-nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) sobre el que se han dispersado nanopartículas de Pt ^[369].

En otros casos se ha sustituido el Pt por otros metales de transición como Pd en forma de NPs que también se ha utilizado soportado en un material compuesto de PEDOT-rGO (óxido de grafito reducido) ^[370] o como Au recubierto de PEDOT sobre fibras de Goretex en un electrodo que también se puede usar para baterías metal/aire ^[371].

PEDOT ha podido ser utilizado como electrodo para reducción de oxígeno del aire y producción de hidrógeno ^[356, 371, 372], pero también como electrocatalizador en otras reacciones de pilas de combustible como: electrooxidación de ácido fórmico ^[366], oxidación de metanol ^[367, 369] y de etanol ^[370]. Un ejemplo de electrocatalizador en una pila de combustible se representa en la Fig. 1.38.

En las pilas de biocombustible también se ha utilizado una matriz formada por PEDOT y PANi como soporte inmovilizador de enzimas ^[373]. Y en pilas de combustible microbianas PEDOT ha actuado como electroactivador del ánodo ^[374].

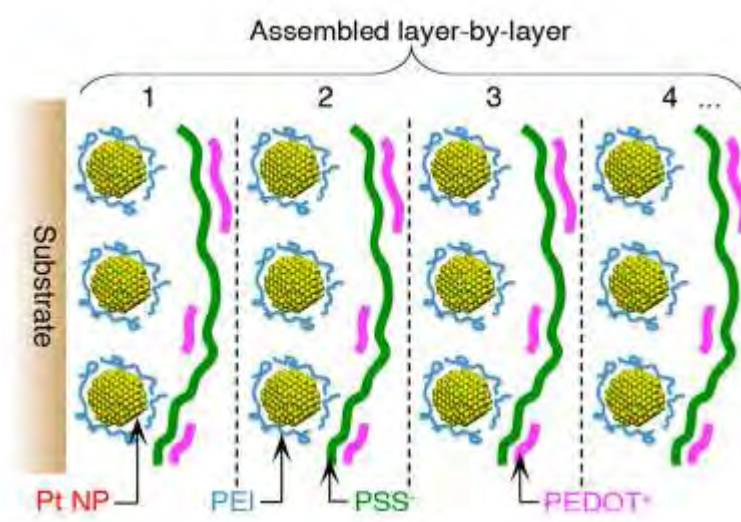


Fig. 1.38. Estructura del electrocatalizador de una reacción de oxidación del metanol ^[367].

1.6.10. Recubrimientos para protecciones antiestáticas

La *electricidad estática* es un fenómeno habitual producido por la propia estructura atómica de la naturaleza. De forma simple, consiste en que cuando interactúan átomos superficiales de dos materiales, en ciertos casos (por fricción o rozamiento), se produce transferencia de electrones externos de los átomos de un material a otro. Los átomos que pierden electrones quedan cargados positivamente, mientras los átomos que los reciben se cargan negativamente. Se produce un desequilibrio en la repartición de cargas y se crea una perturbación en el espacio adyacente o campo eléctrico y una diferencia de potencial entre las cargas. Cuando los dos cuerpos cargados están separados por un material aislante se forma un condensador eléctrico. La carga estática se mantiene hasta que pueda equilibrarse al establecer una vía conductora o contacto con otro material conductor. El nuevo equilibrio se produce con una disipación de energía almacenada por medio de una descarga disruptiva o chispa. Este fenómeno se produce entre cualquier tipo de materiales y de materia en cualquier estado de agregación, siempre en ausencia de corriente eléctrica ^[117, 375, 376].

La electricidad estática es fuente de graves problemas pues es impredecible y muy difícil de detectar. En presencia de materiales o atmósferas inflamables es el origen de fuego y de explosión más repetido en las operaciones de la industria actual. Esta es la causa de la necesidad de su control ^[377].

Como protecciones antiestáticas se usan PCs como PANi, PEDOT y PPy ^[314, 378-384]. Con este fin, se han obtenido nanocompuestos de PANi/arcilla modificada en matriz de poli(propileno-etilideno-norborneno) (EPDM), un copolímero elastómero ^[378] y compuestos en forma de microesferas de SiO₂ recubiertas con PANi en matriz de poliestireno (PS) ^[379]. Con PEDOT se ha obtenido un material nanocompuesto con montmorillonita (MMT) con iones Ce (IV) en cuyas galerías se ha polimerizado PEDOT ^[380]; se ha sintetizado químicamente PEDOT:PSS utilizando persulfato de sodio (Na₂S₂O₈) como oxidante consiguiendo un film protector sobre poliestirentereftalato (PET) ^[381]; y se ha polimerizado por radicales libres EDOT con 3,4-vinilidendioxitiofeno (VDOT) en estado sol-gel sobre substrato de vidrio ^[382]. PPy se ha polimerizado por diferentes métodos (electroquímico y químico oxidativos), sobre diferentes sustratos orgánicos o poliméricos (poliacrilatos, poliuretanos, policloruro de vinilo, poliestireno, poliolefinas), e inorgánicos como arcilla MMT o nanotubos de carbono cuyo proceso de recubrimiento se muestra en la Fig. 1.39 ^[383]. También se ha polimerizado químicamente PPy sobre tejido de algodón ^[384]. La mayoría de los films con propiedades antiestáticas también tienen aplicaciones como protecciones anticorrosión o anti EMI.

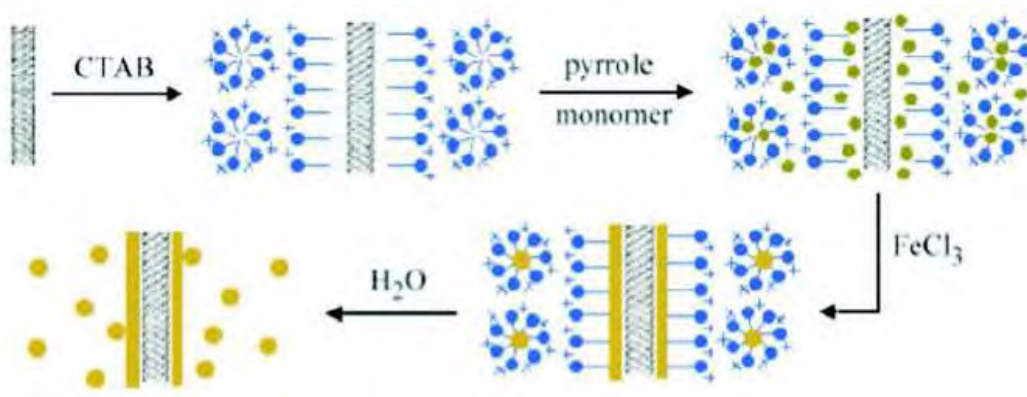


Fig. 1.39. Proceso oxidativo de recubrimiento de un nanotubo de carbono con PPy para obtener aplicaciones antiestáticas ^[382].

1.6.11. Recubrimientos protectores contra la corrosión

En este grupo se incluyen diversas aplicaciones como: *pinturas* aplicadas sobre metal en cuya composición se encuentra el PC, *recubrimientos directos* de la superficie del metal con una capa de PC y *recubrimientos de la superficie modificada del metal* con una capa de PC.

Entre las *pinturas* destaca la adición de partículas de PANi, PPy, PEDOT y PNMPy en su formulación ^[55, 385, 386] y la adición de partículas obtenidas de películas multicapa PEDOT-PNMPy con el mismo fin ^[59]. En los dos casos las películas de PC se han obtenido por electropolimerización.

Entre los *recubrimientos directos* se ha generado electroquímicamente un material compuesto PEDOT/ABA (ácido 4-aminobenzoico) desde una solución micelar sobre acero inoxidable ^[387]; un film compuesto de PEDOT/PyBA (ácido 4-pirrol-1-il benzoico)/PMo₁₂ (ácido fosfododecamolibdico) también sobre acero inoxidable ^[388]; una doble capa de PPy sobre Fe utilizando dos electrolitos distintos tetraoxalato y dodecilsulfato ^[389] y un compuesto de PEDOT y polivinil butiral (PVB) con negro de carbón (CB) sobre Zn ^[390].

Entre los *recubrimientos de la superficie modificada del metal*, se ha referenciado electrodeposición de PEDOT sobre acero inoxidable cuya superficie fue tratada previamente con alcanotioles como se esquematiza en la Fig. 1.40 ^[391].

Otra estrategia de lucha contra la corrosión se ha aplicado en baterías de ión litio. Ésta ha consistido en recubrir con nanoesferas de PEDOT a nanotubos de carbono

(MWCNT) que se ha aplicado sobre Al metal sumergido en soluciones de LiPF_6 como en las baterías ion litio ^[392].

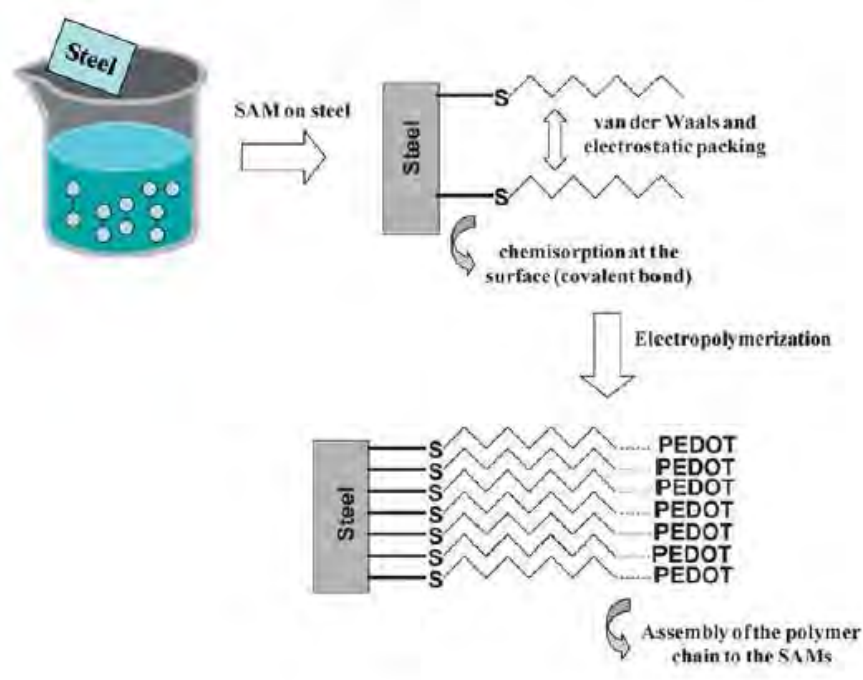


Fig. 1.40. Esquema del proceso de formación de un recubrimiento de PEDOT sobre la superficie modificada de acero ^[391].

1.6.12. Sensores químicos

Un *sensor químico* es un dispositivo capaz de detectar la presencia de especies químicas como iones, cationes, sustancias, etc., llamadas analitos, por interacción de éstas con una especie química inorgánica u orgánica o elemento sensor seleccionada y presente en el sensor. Esta interacción produce una modificación en el potencial o la intensidad de la corriente eléctrica. El sensor requiere un transductor o elemento interno sensible a las interacciones analito-elemento sensor que transporte la señal detectada a un dispositivo de medida y procesamiento de la información obtenida ^[393].

Son diversos los PCs utilizados en este campo. Así por ejemplo, PEDOT se ha empleado como catalizador en electrodos para detección de iones iodato por reducción ^[394]; PEDOT se ha electropolimerizado formando nanoalambres que se han usado como superficie de inmovilización para la enzima reductasa de nitrato para su detección ^[395]. También PANi se ha aplicado formando un nanocompuesto con nanopartículas de Cu, obtenido por polimerización y deposición ambas electroquímicas, para detección de nitrito ^[396]. Un copolímero de EDOT-ácido tiofeno 3-acético (AAT) se ha utilizado para la detección de moléculas de un pesticida denominado atrazina. El mecanismo de dicha

detección se representa en la Fig. 1.41 ^[397]. En otro estudio se ha obtenido un compuesto de polipirrol y poli(N-metilpirrol) para detección de amoníaco ^[398]. Nanotubos de carbono recubiertos de un derivado de PANi, el poli(ácido 3-aminofenil borónico) (PABA) se han utilizado para la detección de azúcares como D-fructosa y D-glucosa sin presencia de enzimas ^[399]. En todos los casos indicados la obtención del polímero o copolímero conductor se hizo por electropolimerización.

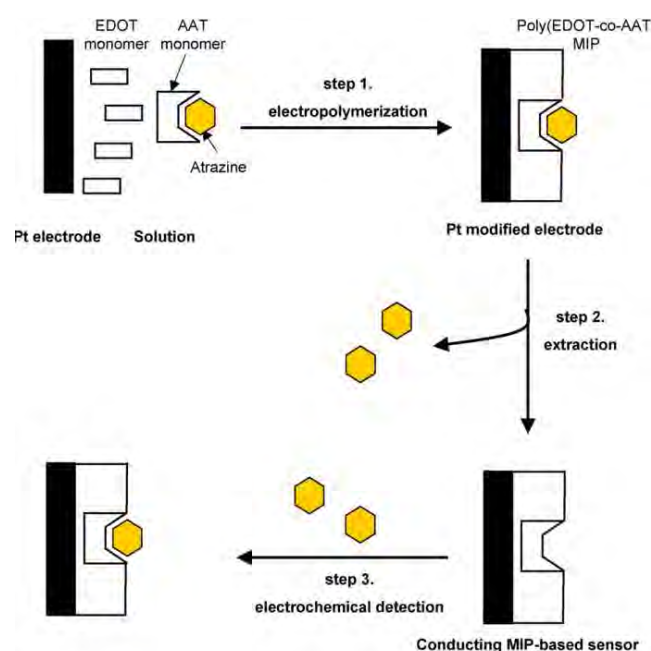


Fig. 1.41. Esquema de la preparación y uso del sensor electroquímico basado en PCs ^[397].

1.6.13. Supercapacitores y ultracapacitores

Este apartado merece un tratamiento especial dado que entre los objetivos de la presente tesis se encuentra el desarrollo de la aplicación de un dispositivo de almacenamiento de carga eléctrica (supercapacitor/batería) construido con los materiales poliméricos desarrollados y caracterizados.

Los supercapacitores son dispositivos capaces de almacenar carga eléctrica. Se denominan también *ultracapacitores* o *capacitores electroquímicos*. Antiguamente se denominaron *condensadores* o *capacitores convencionales*. Éstos últimos consisten en dos electrodos conductores separados por un material dieléctrico aislante. En la Fig. 1.42 (a) se presenta un esquema de un capacitor convencional en el que al aplicar un potencial, las cargas opuestas se acumulan en cada uno de los electrodos y se mantienen separadas por el dieléctrico. Se crea un campo eléctrico que permite almacenar las cargas. En estos capacitores se define la capacitancia (C) como la relación entre la carga positiva almacenada (Q) respecto al potencial aplicado para obtenerla (V)

(ec.1). Por otro lado la capacitancia es directamente proporcional al área de los electrodos (A) e inversamente proporcional a la separación entre ellos (D) (ec.2). La energía (E) almacenada por un capacitor es directamente proporcional a su capacitancia (ec.3) [400, 401].

$$C = Q/V \quad (1)$$

$$C = k \cdot A/D \quad (2)$$

$$E = \frac{1}{2} C \cdot V^2 \quad (3)$$

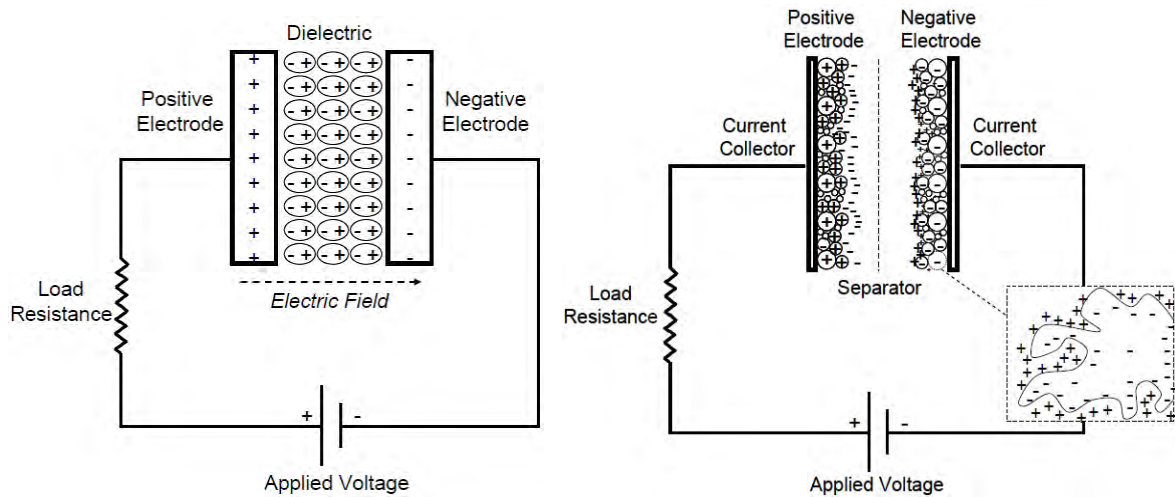


Fig. 1.42. Esquemas de capacitores: (a) convencional y (b) supercapacitor [400].

Dos propiedades importantes de los capacitores convencionales son la densidad de energía y la densidad de potencia (energía consumida por unidad de tiempo), calculadas por unidad de masa o volumen. Los capacitores electroquímicos se dividen en capacitores electrolíticos y supercapacitores, aunque a veces estos términos se unifican [400].

Los supercapacitores se basan en los mismos principios de los capacitores anteriores pero están constituidos por electrodos con mayores áreas superficiales y dieléctrico con espesor mucho menor, con lo que aumenta la capacitancia y la energía. En la Fig. 1.42 (b) se representa un supercapacitor o capacitor electroquímico de doble capa. En la Fig. 1.43 se comparan las densidades de energía y de potencia de los capacitores convencionales, los supercapacitores, las baterías y las pilas de combustible. En la Fig. 1.44 aparece una clasificación de los diferentes tipos de supercapacitores, según la cual los supercondensadores objeto de esta tesis son *pseudocapacitores*. Capacitores y supercapacitores pueden descargarse mucho más rápidamente, presentan menor tiempo de carga y mayor duración que baterías y pilas de combustible [400].

Los supercapacitores pueden tener multitud de formas constructivas, pero básicamente pueden ser: *simétricos* o constituidos por dos electrodos del mismo material y *asimétricos* o formados por dos electrodos de diferente material. Algunos presentan un electrodo formado por carbón activado y el otro por óxidos de metal o PCs como puede verse en el esquema de la Fig. 1.45 ^[402].

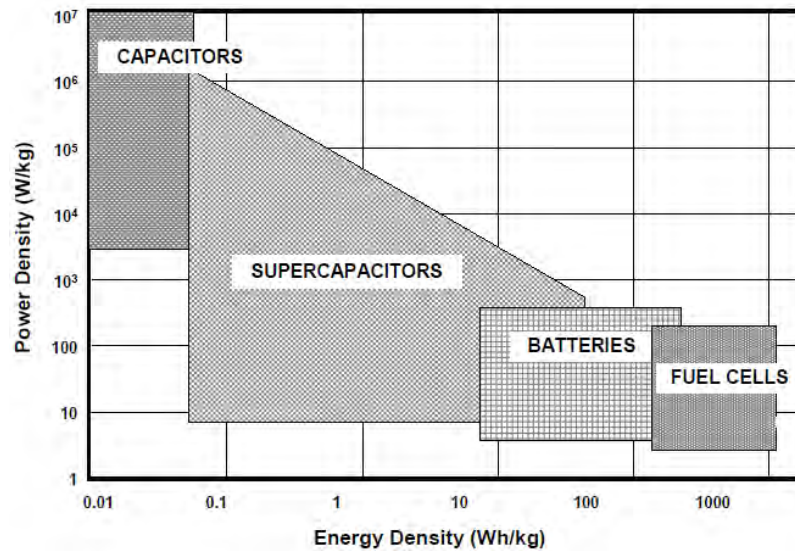


Fig. 1.43. Diagrama Rangone que compara densidades de energía y potencia para los dispositivos de almacenamiento de carga ^[400].

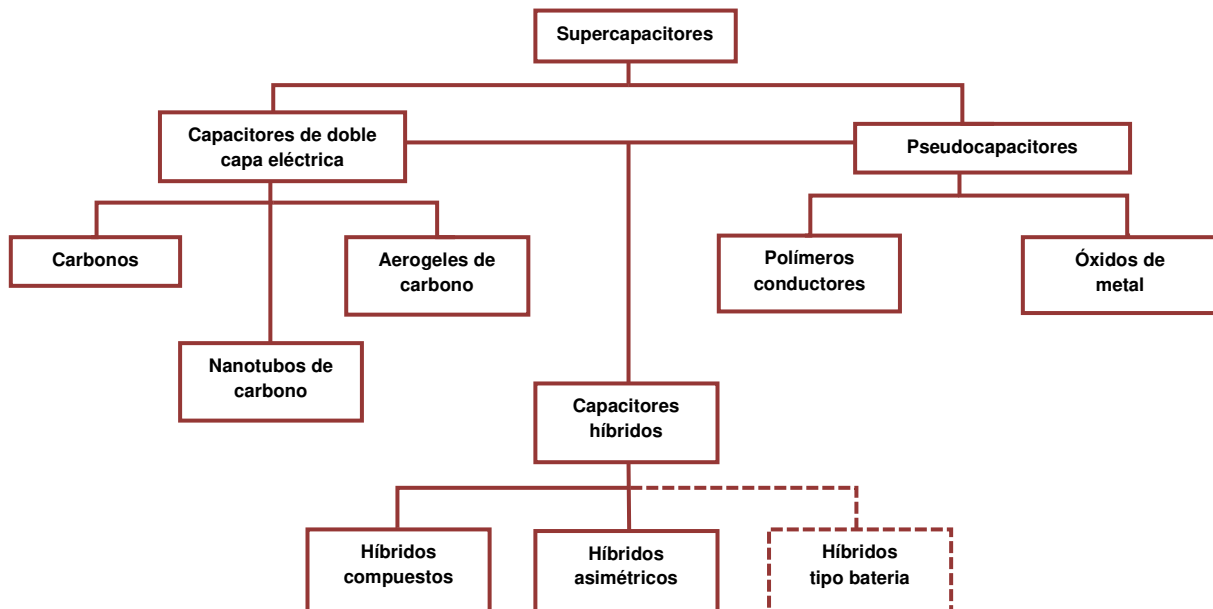


Fig. 1.44. Clasificación de los supercapacitores ^[400].

Como PCs que se han empleado en la construcción de supercapacitores destacan PANi, PPy y sus derivados, PTh y sus derivados. PEDOT es uno de los más aplicados

actualmente ^[225], pero también junto a PNMPy o junto a PPy como multicapas ^[403, 404]; o compuesto con arcilla montmorillonita (MMT) ^[405]; o utilizando polivinilpirrolidona como electrolito polimérico sólido ^[406].

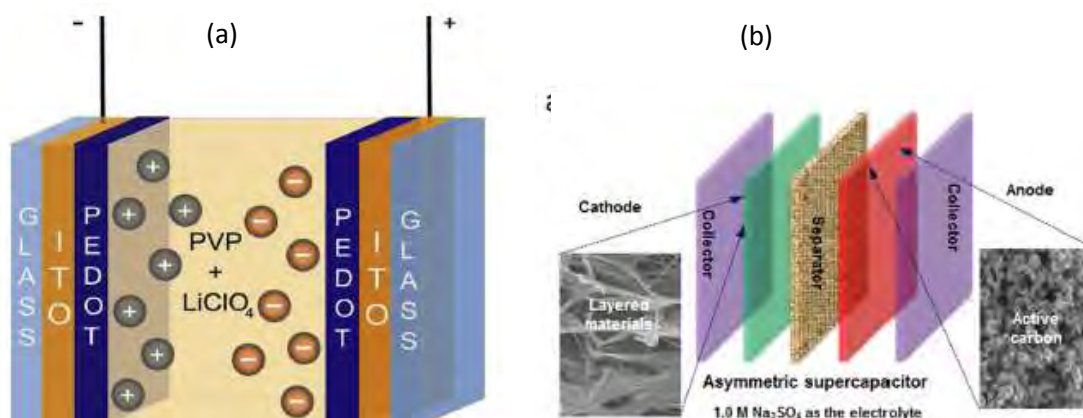


Fig. 1.45. Esquemas de supercapacitores: a) simétrico ^[406] y b) asimétrico (el cátodo está constituido por un composite de un polímero conductor y dos óxidos, V_2O_5 y MnO_2) ^[402].

En algunos estudios, los PCs (PEDOT, PNMPy, PPy, PANi o polivinilpirrolidona (PVP)) han sido generados por electropolimerización sobre diferentes sustratos como: acero AISI 316 limpio o pretratado ^[403-405]; vidrio y óxido de estaño e indio (ITO) ^[407]; Au en presencia de MnO_2 ^[408]; láminas de Au recubierto con plástico polietileno naftalato (PEN) en un supercapacitor asimétrico ^[409]; papel de fibra de carbono ^[410] o tejido de carbono ^[411]. Algunos han tenido formas no laminares como son nanoalambres ^[408], o nanotubos en presencia de RuO_2 ^[412]. PEDOT también ha incorporado otros materiales tipo óxido de metal de transición aparte de los mencionados (MnO_2 y RuO_2), como WO_3 ^[413], SnO_2 y grafeno ^[414], u otros como Sb_2S_3 ^[415]. Aunque entre otras formas de obtención de PEDOT en este campo ha destacado la electropolimerización, también se ha obtenido por polimerización en fase vapor para recubrir nanotubos de carbono ^[416], o por síntesis química ^[402, 414].

1.6.13.1. Combinación de supercapacitores

En algún trabajo se combinan capacitores electroquímicos con un **dispositivo electrocrómico orgánico** fabricado con PEDOT por electropolimerización ^[417].

Las combinaciones son múltiples y en éste apartado sólo se han mostrado algunos ejemplos diversos. Este enorme interés para encontrar materiales óptimos para la fabricación de supercapacitores proviene de la necesidad de disponer de dispositivos acordes con los últimos avances tecnológicos optimizando el proceso de fabricación.

1.6.14. Transistores electrónicos

Según el diccionario de la Real Academia de Ingeniería, un transistor electrónico es un dispositivo semiconductor de tres terminales en los que la corriente del circuito de salida se controla mediante una corriente o una tensión de entrada ^[117]. El nombre de transistor proviene de la fusión de dos palabras transfer-resistor, indicando que el dispositivo transfiere una corriente eléctrica a través de una resistencia.

El transistor se considera el más importante componente activo de un circuito electrónico pues puede amplificar una señal, es decir, producir una señal de salida con más potencia que la señal de entrada. Pero también puede presentar otras funciones como generación de oscilaciones, regulación y conmutación. Consiste en un dispositivo con tres terminales que pueden formar tres circuitos fundamentales diferentes con características eléctricas distintas según la forma de conexión. Su versatilidad lo ha convertido en el ingrediente esencial de cualquier circuito electrónico desde el más simple al más elaborado. ^[418, 419].

Sin entrar en detalles, actualmente existen cuatro tipos principales de transistores ^[420].

- **Bipolares de unión** (BJT: bipolar junction transistor). Actúa controlando la corriente de salida a partir de una corriente de entrada.
- **Unión de efecto de campo** (JFET: junction field effect transistor). En el que una tensión negativa de entrada, controla la corriente de salida.
- **Metal-óxido-semiconductor o metal-óxido-semiconductor de efecto de campo** (MOST o MOSFET: metal-oxide-semiconductor transistor o metal-oxide-semiconductor field effect transistor). De este grupo existen dos modelos: NMOS en el que la tensión de control es positiva y PMOS muy similar al JFET.
- **Bipolar de puerta aislada** (IGBT: Insulated gate bipolar transistor). Se compone de dos transistores asociados en serie o cascada. Normalmente uno del tipo NMOS para el control y un NPN-BJT para las grandes corrientes de salida. Actualmente es el más utilizado para alta potencia.

Los transistores tradicionales se han fabricado con elementos semiconductores como germanio (Ge), compuestos como arseniuro de galio (GaAs) o aleación de Si y Ge amorfa (SiGe), pero los más comunes han estado formados por silicio (Si) ^[420]. Pero la necesidad de fabricar dispositivos flexibles, ligeros, de bajo coste para generalizar la

tecnología propició que 30 años atrás ya empezaran a aparecer los primeros transistores de material polimérico [421, 422]. Desde entonces son muchos los estudios realizados en este campo. Algunos ejemplos han sido transistores de capa fina orgánica (OTFT) flexibles, ligeros y de bajo coste [423]; o transistores electroquímicos orgánicos (OECT) de aplicación como sensores o biosensores en ingeniería biomédica (ver apartado 1.6.1.2.) [424]; o transistores orgánicos de efecto de campo (OFET) [425-427]. En su mayoría se han fabricado con PCs como PEDOT por procedimientos de impresión [425, 427], o por spin-coating con incorporación de nanotubos de carbono [423]; o por polimerización oxidativa [426]. En la Fig. 1.46, se presenta el esquema de un transistor en cuya composición aparece PEDOT.

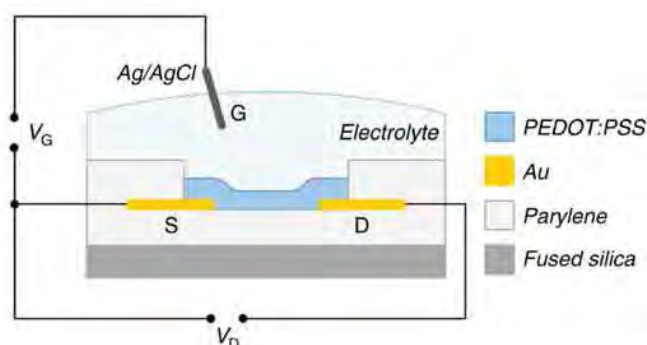


Fig. 1.46. Ejemplo de transistor electroquímico orgánico con PEDOT en su composición [424].

Como resumen y conclusión de este capítulo expositivo sobre las aplicaciones tecnológicas de los polímeros conductores, se puede enunciar que el futuro de los polímeros conductores sigue siendo muy prometedor, ya que las ventajas de substituir los metales por polímeros conductores (baja densidad, relativa facilidad de fabricación a bajo coste, biocompatibilidad y facilidad de reciclaje) ofrecen muchas oportunidades. Siguen siendo clasificados como “nuevos materiales” pues su grado de utilización no es tan importante para ser comercializados a gran escala como los materiales clásicos (metales, cerámicos o polímeros no conductores).

Aunque las aplicaciones de los polímeros conductores están limitadas por su procesabilidad y estabilidad estructural y electroquímica, éstos ya forman parte de muchos productos comerciales. Existen grandes empresas (p.ej. RTP Company, Fibron Technologies, Inc. con su filial Panipol Ltd) que venden mezclas de poliolefinas/ICP (Inherently Conducting Polymers) para fabricar todo tipo de embalajes con protección electromagnética (cajas, envases, etc.) por procesos de moldeo por inyección, extrusión y moldeo por soplado. Otras compañías (PolyOne Corporation y Hempel) venden recubrimientos anticorrosivos con polímeros conductores como uno de los componentes. Fabricantes de dispositivos para iluminación (Philips, Osram o LG) tras hacer importantes

avances en la tecnología OLED, han puesto al alcance del consumidor esta aplicación con control remoto por wifi ^[428]. Estos son tan solo unos pocos ejemplos de algunos fabricantes.

Respecto a las cifras económicas del mercado global de polímeros conductores, cabe destacar que aunque hay disparidad según las fuentes sean periodísticas ^[429] o de analistas de mercado ^[430], se prevé un incremento importante de este mercado en los próximos años. En la Fig. 1.47 se representan las previsiones tanto de ingresos (1.47 (a)) como de producción (1.47 (b)) a nivel mundial ^[430].

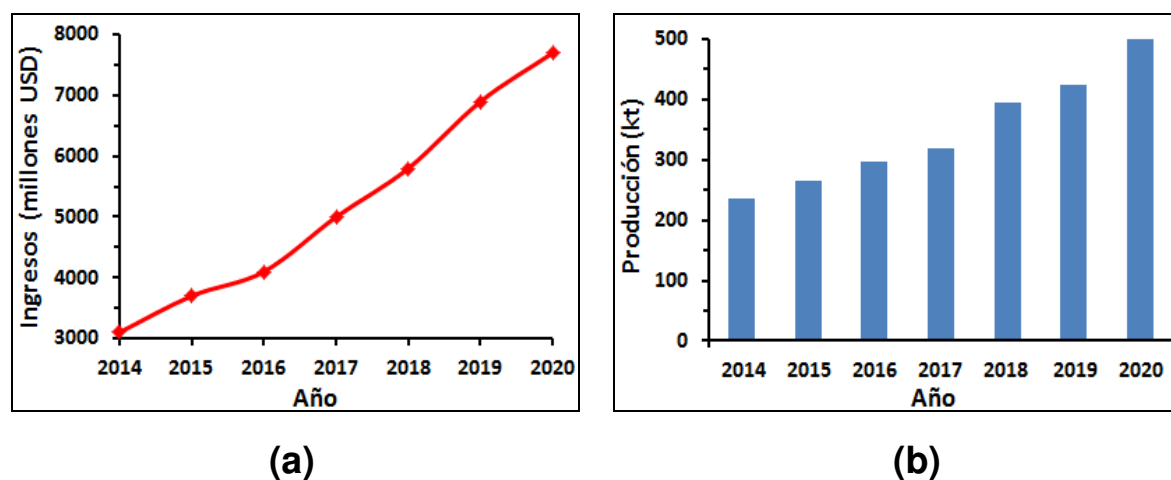


Fig. 1.47. Tendencia alcista de (a) Ingresos (millones de USD) (b) Producción (kt) del mercado de polímeros conductores a nivel mundial ^[430].

La previsión de crecimiento del mercado mundial de polímeros conductores considera que en 6 años los ingresos pasarán de 3100 a 6750 millones de dólares, es decir se duplicarán las ventas en este período ^[430].

Pero aún queda mucho por recorrer. Deben mejorarse tanto la estabilidad física como la electroquímica de los PCs, así como los procesos de obtención realizando más estudios e investigaciones para avanzar hacia su éxito en el máximo de aplicaciones tecnológicas posibles ^[34].

A partir de lo expuesto, el presente trabajo de investigación se ha enfocado para dar respuesta a dos de los grandes requerimientos del campo tecnológico de estudio de los polímeros conductores:

a) Conseguir materiales en forma de films obtenidos por electrodeposición que, manteniendo su respuesta eléctrica útil para la aplicación descrita (en especial una elevada capacitancia específica y una aceptable electroestabilidad ante múltiples ciclos redox), vean incrementada su resistencia mecánica. El procedimiento que se ha diseñado

para alcanzar tal fin es la incorporación de aditivos adecuados (metales, óxidos metálicos, materiales cerámicos, etc.), preferentemente en forma de nanopartículas, (formando nanocomposites de aditivo/polímero conductor). La incorporación se ha combinado con la posibilidad de preparar films multicapa por electropolimerización capa a capa, lo que ha permitido diseñar materiales compuestos con diferente concentración de nanopartículas en diferentes capas, trabajando también con distintos espesores, de micro y nanoescala ^[61-63, 66].

b) Atender a la preocupación general de la sociedad actual por la problemática del impacto medioambiental, por lo que se ha proyectado determinar las condiciones óptimas de preparación de films de polímeros conductores, para minimizar la concentración de solutos contaminantes en los residuos de los medios de generación, una vez éstos ya han sido agotados en la preparación de films electrodepositados sobre electrodo en la celda electrolítica. Este objetivo incluye la premisa de que las nuevas condiciones más “amables” con el medio ambiente, no han de reducir en absoluto las buenas propiedades supercapacitivas de los films obtenidos.

1.7. Conductividad eléctrica en polímeros conductores

1.7.1. Concepto de conductividad eléctrica

La **conducción eléctrica** es una característica de los materiales debida al movimiento de los llamados **portadores de carga** en su interior. Estos portadores pueden ser electrones y huecos electrónicos (consisten en ausencia de un electrón en una nube de electrones) que dan lugar a la llamada *conducción electrónica*; o aniones y cationes (presentes en sólidos iónicos) que dan lugar a la denominada *conducción iónica*. Esta propiedad depende directamente de la estructura electrónica del material.

Cuando se aplica un campo eléctrico a un material cuyos electrones tienen movimiento aleatorio, éstos se moverán orientados en la dirección del campo pero en sentido opuesto con velocidad directamente proporcional al campo. Así se produce una *corriente eléctrica* o flujo neto de electrones en una dirección.

Derivada de la propiedad anterior, se denomina **conductividad eléctrica** de un material a su capacidad para dejar pasar la corriente eléctrica a su través. Sus unidades son Siemens/centímetro ($S \cdot cm^{-1}$) o $(\Omega \cdot cm)^{-1}$. Depende de la estructura atómica o molecular del material. La conductividad eléctrica es muy alta en los metales, ya que en los enlaces metálicos los electrones de valencia forman una nube con movimiento libre. Pero, por el contrario, en polímeros y cerámicos es muy baja. En éstos los electrones de valencia están atrapados en los enlaces covalentes e iónicos.

Atendiendo a este fenómeno, los materiales se clasifican en tres grandes grupos: **conductores**, **semiconductores** y **aislantes** ^[431-434]. Algunos valores de conductividad a temperatura ambiente de diversos ejemplos de materiales de los tres grupos se recogen en la Tabla 1.1. Se ha destacado el grupo de los PCs (objeto de este trabajo), ya que su conductividad está entre los semiconductores y los metales. En los sólidos, la conductividad debe explicarse con la teoría de bandas.

1.7.2. Teoría de bandas

Según la teoría de la Mecánica Cuántica, los átomos aislados tienen niveles de energía discretos. Pero en una red cristalina, la configuración electrónica de un átomo sufre cambios pues las funciones de onda de n átomos cercanos interactúan, así cada nivel energético se divide en n niveles con energías espaciadas de forma casi continua dentro de un espacio llamado **banda de energía**. Los electrones internos apantallan a los de valencia que están fuertemente ligados y no forman bandas. Para N orbitales atómicos

Tabla 1.1. Conductividad eléctrica de conductores, semiconductores y aislantes a temperatura ambiente^[431-435]

Materiales	Conductividad ($\Omega \cdot m$)⁻¹	Ejemplos concretos
Conductores (metales $\approx 10^7$ ($\Omega \cdot m$) ⁻¹)	$3,4 \cdot 10^7$ - $8 \cdot 10^7$	Al, Au, Cu y Ag
	$1,0 / 0,6 / 0,2 \cdot 10^7$	Fe / Acero al C/ Acero inox
	$1,6 \cdot 10^7$	Latón (70Cu-30Zn)
Polímeros conductores (variable según condiciones de obtención)	$5 \cdot 10^4$ - $1,5 \cdot 10^6$	Poliacetileno
	10 - $4 \cdot 10^4$	Polianilina
	$6 \cdot 10^4$	Polipirrol
	10^4	Politiofeno
Semiconductores ($\approx 10^6$ - 10^4 ($\Omega \cdot m$) ⁻¹)	2,2	Ge
	$4,3 \cdot 10^4$	Si
Aislantes ($\approx 10^{10}$ - 10^{20} ($\Omega \cdot m$) ⁻¹)	10^{-14}	Diamante, poliestireno y polietileno
	10^{-9} - 10^{-12}	Nylon
	10^{-13}	Vidrio borosilicato

(OA) se forman N orbitales moleculares (OM) y los electrones de valencia están deslocalizados.

Por el principio de exclusión de Pauli, cada electrón de valencia de un bloque de átomos debe tener un nivel de energía ligeramente diferente de los otros. Así con N átomos se forman N niveles de energía ligeramente diferentes en la banda de energía, denominados *estados*, que pueden alojar 2 N electrones. Esto sucede con todos los subniveles (s, p, d, etc.) de los orbitales moleculares. En la banda de energía de valencia, los niveles de energía están tan juntos que forman una banda continua como se observa en la Fig. 1.48. Los electrones de la banda de valencia son responsables de la cohesión del bloque de sólido. El último nivel ocupado de la misma se llama *nivel de Fermi*^[431-433]. Esta ocupación se produce a 0 K, a temperaturas superiores hay suficiente energía térmica para que algunos electrones ocupen niveles superiores al de Fermi que están vacíos de electrones.

Las *bandas de energía permitidas* están separadas entre sí por espacios o brechas llamadas *bandas prohibidas* como se observa en la Fig. 1.48. Su anchura depende del tipo de átomo y del enlace en el sólido.

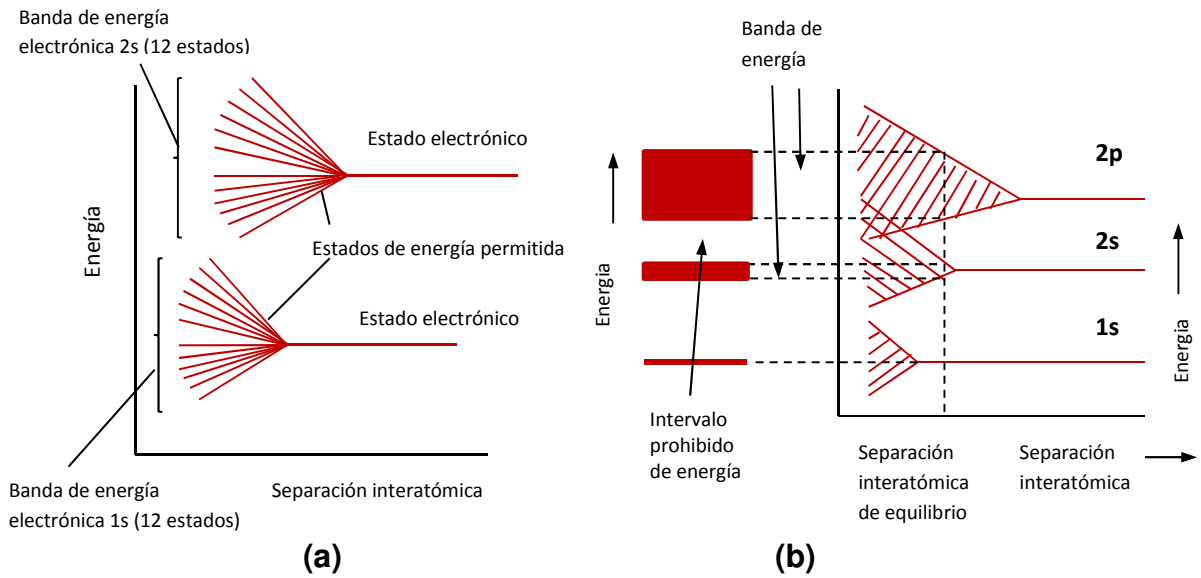


Fig. 1.48. (a) Formación de bandas de energía según la separación interatómica para un agregado de 12 átomos. (b) Representación correspondiente de bandas de energía permitidas y prohibidas en la separación interatómica de equilibrio. ^[Basado en 432]

Los subniveles vacíos con energía superior al nivel de valencia también forman las llamadas *bandas de conducción* o bandas de energía vacías de electrones. Los materiales cuyos electrones de la banda de valencia requieren poca energía para saltar a la banda de conducción, son buenos conductores pues éstos son los que pueden acelerarse por acción de un campo eléctrico ^[431]. Es el caso de los metales cuyas bandas de conducción y de valencia se solapan o están muy cercanas. Cuando los electrones de valencia no son libres, la distancia entre la banda de valencia y de conducción es mayor y se requiere mucha energía para saltar de una a otra. Es la llamada *energía del band gap* o E_g . Esto sucede en los materiales aislantes. En semiconductores, la energía necesaria para este salto es moderada. Las bandas de energía de metales, aislantes y semiconductores se representan en la Fig. 1.49.

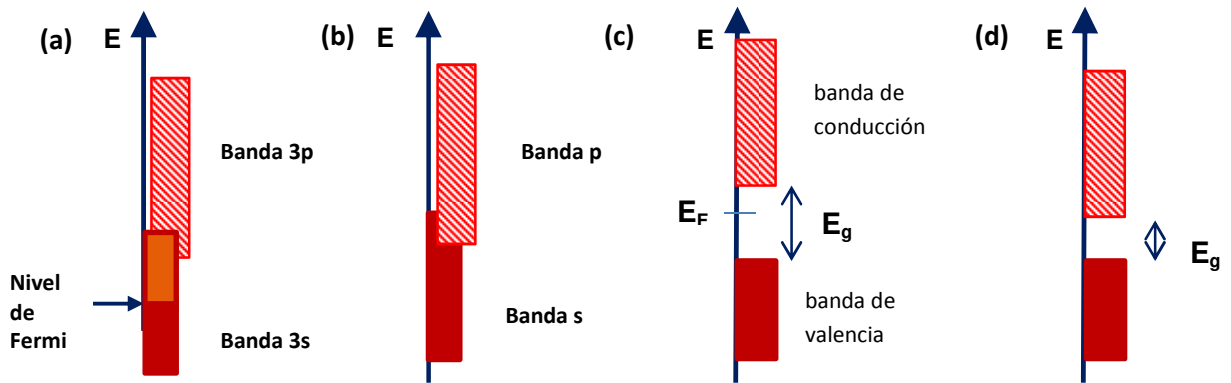


Fig. 1.49. Representación de las bandas de energía de: metales, a) sodio; b) alcalinotérreos; c) material aislante y d) semiconductor ^[Basado en 431]

La conductividad aumenta con la temperatura, ya que se dispone de la energía necesaria para el salto de los electrones de valencia a la banda de conducción.

1.7.3. Dopado de polímeros conductores

Pero la teoría de bandas no explica el comportamiento de los polímeros conductores. Su conductividad no se debe sólo a la estructura del esqueleto de enlaces π conjugados que supone la superposición de orbitales p deslocalizados, referida en el apartado 1.3. Además se requiere la extracción o introducción de cargas parciales en la cadena del polímero mediante un proceso químico o electroquímico llamado **dopado**. Gracias a éste proceso los PCs pasan de ser aislantes a conductores de forma controlada. Los agentes dopantes más utilizados son sustancias salinas que se disocian formando cationes y aniones. Los iones actúan modificando el número de electrones en las bandas del polímero. Esta modificación puede ser de dos formas:

- a) El dopante extrae un electrón de la banda de valencia. En este caso se denomina **dopado tipo p**, produce una *oxidación* del polímero y deja la molécula del PC cargada positivamente, neutralizándose con el anión del dopante.
- b) El dopante introduce un electrón en la banda de conducción. En este caso se llama **dopado tipo n**, produce una *reducción* del polímero y deja la molécula cargada negativamente, neutralizándose con el catión del dopante.

En ambos casos se aumenta la conductividad de los polímeros por creación de cargas móviles. En los PCs, el dopado más común es de tipo p debido a la facilidad de obtención. El dopado puede realizarse por diferentes procedimientos, químico, electroquímico, fotoquímico o por radiación ionizante. En la presente tesis se aplica dopado por método electroquímico. En cualquier caso, se ha demostrado experimentalmente que el proceso de dopado (sea de tipo p o n) modifica la estructura electrónica del polímero desde la propia de un semiconductor a la de un metal y es reversible ^[436].

La extracción de un electrón de la cadena de polímero (dopado tipo p) produce un radical-catión en ella llamado *polarón*. Cuando a un polarón se le extrae otro electrón se obtiene doble radical-catión situado en dos unidades monoméricas diferentes llamado *bipolarón*. El mecanismo dominante en el transporte de carga a través del PC es la presencia y movilidad de polarones y bipolarones ^[1, 28, 41].

En la Figura 1.50 aparecen las estructuras electrónicas del polipirrol como ejemplo del fenómeno reversible del dopado. Puede observarse la importante diferencia entre el

PPy neutro (Fig. 1.50 (a)) y el dopado (Fig. 1.50 (b) y (c)). El primero presenta estructura bencenoidal en los heterociclos cuyo band gap es muy elevado. Polarones y bipolarones

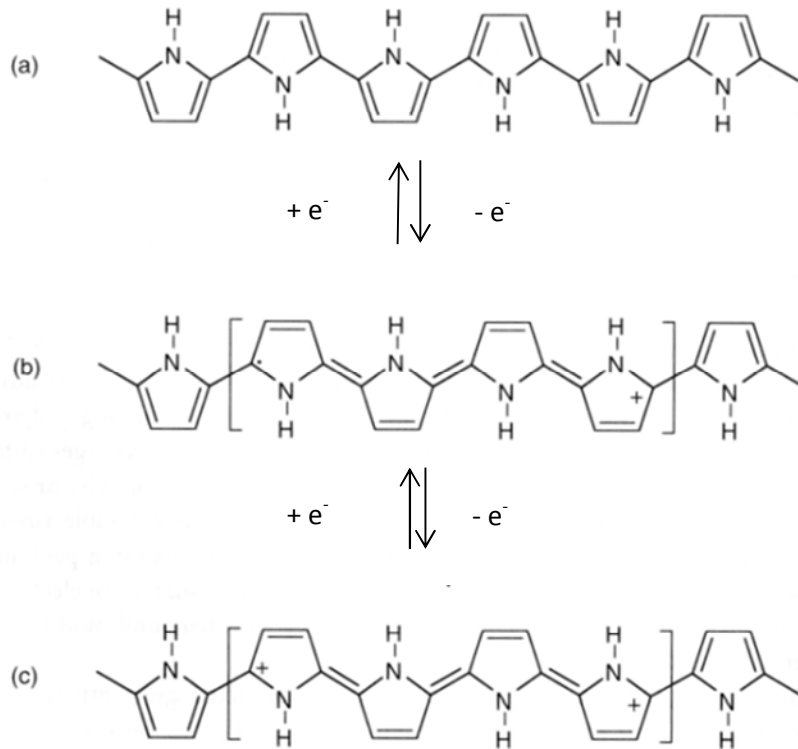


Fig. 1.50. Estructuras electrónicas de: (a) PPy neutro, (b) polarón por dopado p parcial y (c) bipolarón por dopado p total [1].

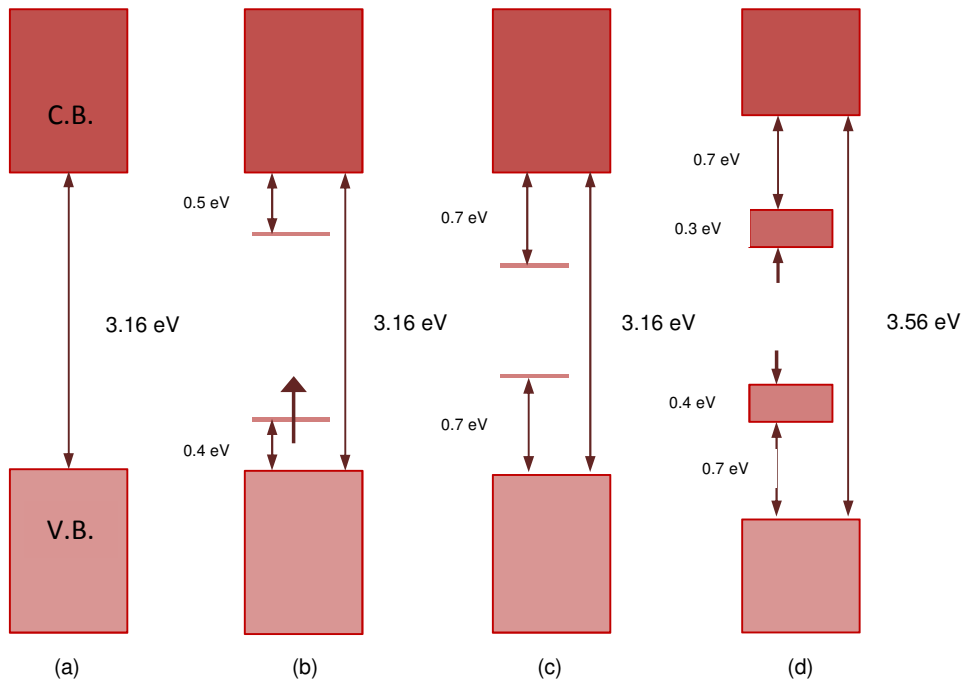


Fig. 1.51. Transiciones electrónicas para: (a) PPy neutro; (b) polarón; (c) bipolarón y (d) PPy completamente dopado [1].

presentan estructura quinoidal que induce la formación de estados energéticos intermedios como se aprecia en la Fig. 1.51 (b) y (c) ^[1].

Los estados energéticos creados entre la banda de valencia y la de conducción favorecen la promoción de electrones. La presencia de un bipolarón es energéticamente favorable respecto a la de dos polarones en cuanto al aumento de conductividad del polímero. Cuanto más dopado esté el polímero el estado de energía del bipolarón se solapa formando estructuras de estrechas bandas intermedias como se indica en Fig. 1.51 (d) ^[1].

La neutralidad del polímero se mantiene por incorporación de contraiones desde el medio de reacción durante el proceso de polimerización. Durante la electropolimerización el monómero se oxida perdiendo electrones e incorporando contraiones del dopante. Es el dopado *tipo p*.

En la Fig. 1.52 se representan las formas de polarón y bipolarón del politiofeno (precursor del PEDOT objeto de este trabajo) ^[437].

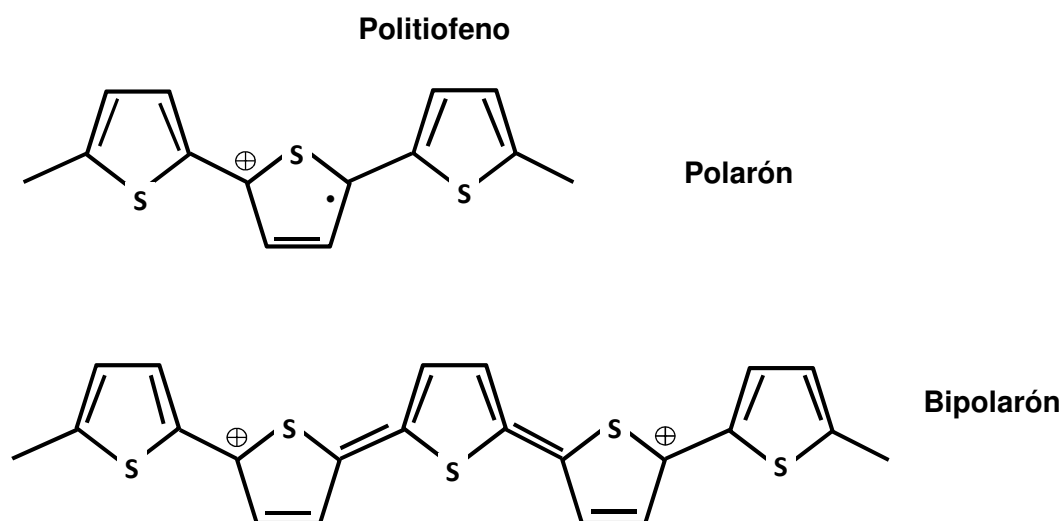
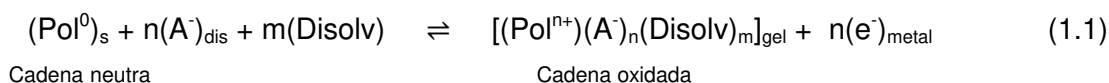


Fig. 1.52. Formas polarón y bipolarón del politiofeno, precursor de PEDOT ^[437].

1.7.3.1. p-dopado

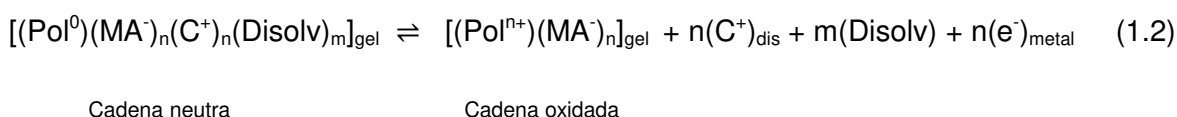
Consiste en la oxidación del polímero, es decir, la extracción de n electrones consecutivos de sus cadenas lo que crea cargas positivas en toda su longitud. Para neutralizar éstas, los aniones del electrolito dopante y las moléculas del disolvente penetran desde la solución hacia las cadenas de polímero. Según el fenómeno que prevalece se producen mayoritariamente dos tipos de reacciones ^[226].

- *Intercambio de aniones*: cuando en el electrolito existen aniones pequeños. La reacción será:



donde: Pol^0 representa los centros reactivos a lo largo de la cadena de polímero en los que puede almacenarse carga positiva; *s* significa sólido; *dis* es disolución; y A^- son los aniones necesarios para la neutralización de cargas denominados *contraiones*.

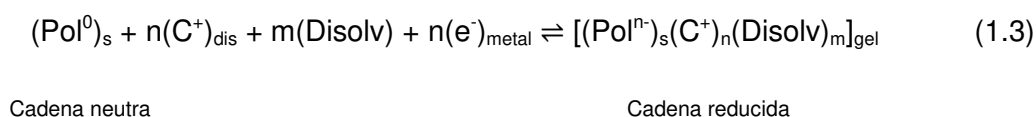
- *Intercambio de cationes*: cuando el polímero oxidado se ha generado con un anión grande que se queda atrapado dentro de las cadenas independientemente del estado de oxidación. La reacción de oxidación en este caso es:



donde: MA^- es el anión macroscópico (sea orgánico, inorgánico o polimérico) atrapado dentro de la cadena de polímero durante la polimerización y C^+ es el catión (llamado *coión*) requerido para la neutralización del anión. Las reacciones (1.1) y (1.2) también pueden ser simultáneas por toda la interfase polímero/disolvente.

1.7.3.2. n-dopado

Algunos polímeros conductores como PEDOT, PTh y polifluorenos presentan una afinidad electrónica suficientemente alta para producir transiciones del estado neutro al reducido. Esto les permite almacenar cargas negativas (por aportación de electrones) en las cadenas a altos potenciales catódicos. La reacción es del tipo ^[226]:



En el n-dopado se requiere la presencia de disolventes muy estables y también de un electrolito. Las reacciones reversibles de las ecuaciones (1.1), (1.2) y (1.3) en medio acuoso conllevan no solo cambios de volumen de los polímeros, sino también formación y rotura de dobles enlaces que producen cambios de color. También se producen cambios en la concentración de las especies cargadas que afectan a la conductividad.

La conductividad eléctrica de un material es proporcional al producto de la concentración de los portadores de carga (electrones), de la carga del electrón y de su

movilidad. En PCs la concentración de portadores de carga es cuatro o cinco veces mayor que en semiconductores inorgánicos, pero los rangos de conductividad en ambos materiales son similares. Esto indica una difícil movilidad de los portadores de carga en los polímeros, resultado de la baja cristalinidad de sus moléculas. En películas de PCs, la movilidad de los portadores de carga depende de tres factores: el *desplazamiento intramolecular* (A) o a lo largo de la cadena de polímero; el *desplazamiento intermolecular* (B) que implica salto de portadores de carga a cadenas vecinas y el *contacto entre partículas* (C) (ver Fig. 1.53) ^[1, 39].

Cuando se aplica un campo eléctrico a un PC, los portadores de carga comienzan a moverse a lo largo de la cadena y cuando encuentran defectos químicos o conformacionales, saltan a la cadena vecina ^[1]. Si el polímero tiene forma de partículas, sus contactos también influyen en la movilidad de los portadores ^[41].

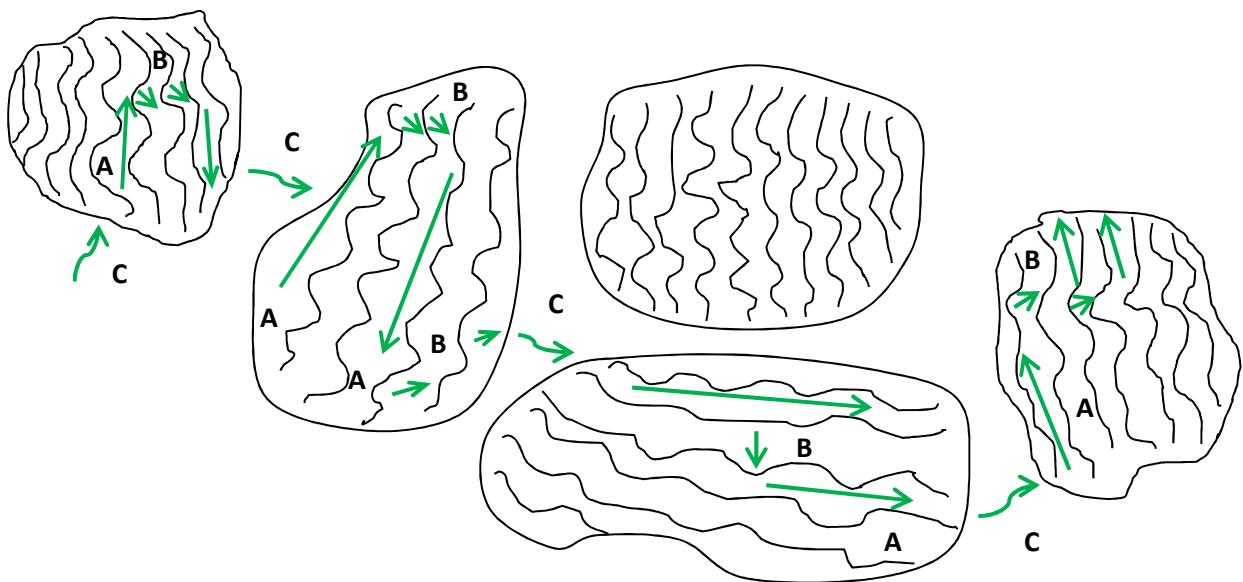


Fig. 1.53. Representación de la movilidad de los portadores de carga: (A) intramolecular; (B) intermolecular y (C) contacto entre partículas ^[41].

1.8. Procesos de polimerización

Los *polímeros* o moléculas de gran tamaño, están constituidos por la repetición de moléculas pequeñas llamadas *monómeros*. El conjunto de reacciones por las que cada molécula de monómero se une mediante enlace covalente a otra molécula de monómero se denomina *polimerización* ^[71, 433]. Los procesos de polimerización son de diferentes tipos como se describe a continuación:

1.8.1. Tipos de procesos de polimerización

Los procesos de polimerización siguen dos esquemas cinéticos distintos ^[434]:

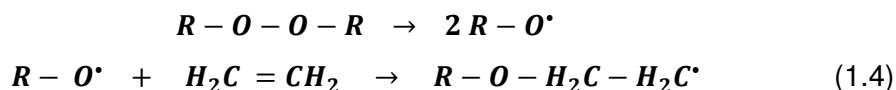
- a) *POLIMERIZACIÓN EN CADENA*: que incluye los procesos de ***polimerización por radicales libres***, ***polimerización iónica*** y ***polimerización por coordinación*** o con ***catalizadores organometálicos*** ^[71].
- b) *POLIMERIZACIÓN POR ETAPAS*: producida por el procedimiento de ***polimerización por condensación***.

A continuación se describe brevemente cada tipo de polimerización.

a.1) Polimerización por radicales libres

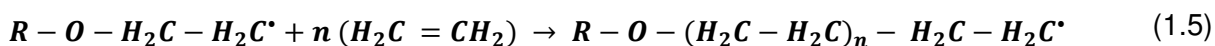
Consiste en una serie de reacciones escalonadas en la que se forman macromoléculas lineales por reacción entre moléculas de un monómero bifuncional que se van uniendo entre sí como eslabones de una cadena. Se diferencian tres etapas:

- **Iniciación**: Para producirse se requiere presión, calor y un catalizador llamado *iniciador*, normalmente de tipo peróxido. El iniciador crea radicales libres que atraen electrones del doble enlace de una molécula de monómero. Así se abre el doble enlace y el iniciador se fija a ella (ver ecuación 1.4):



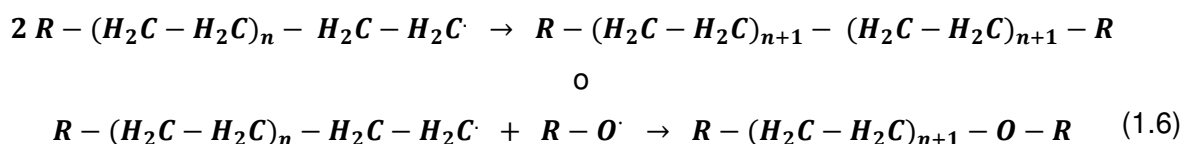
El nuevo radical libre comienza la siguiente etapa.

- **Propagación**: Adición rápida y escalonada de moléculas de monómero a la molécula con radical libre formada en la iniciación (ver ecuación 1.5). El proceso puede durar fracciones de segundo.



Etapa espontánea debido a que la energía de los enlaces simples, C–C, formados es menor que la de los enlaces dobles, C=C, de las moléculas de monómero y la energía global disminuye.

- **Finalización:** Producida de dos formas: por reacción entre dos cadenas poliméricas radicales o por reacción de una cadena polimérica radical con un radical libre del iniciador o con otra molécula radical adicionada llamada *finalizador* (ver ecuación 1.6).



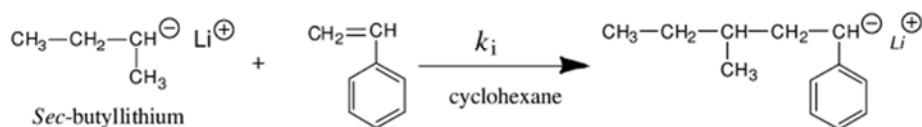
El proceso es aleatorio por ello para mejorar las propiedades del producto deben emplearse catalizadores estereoespecíficos (Ziegler-Nata).

a.2) Polimerización iónica

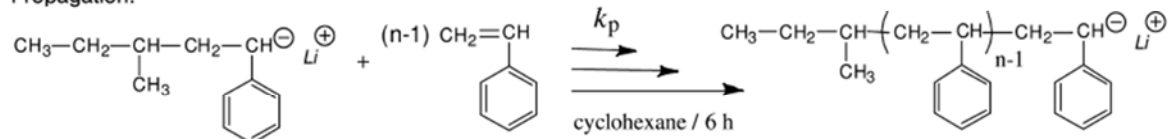
En este tipo, el iniciador da lugar a aniones o cationes que son las partículas propagadoras de la cadena. Así se distinguen dos procesos:

- **Polimerización aniónica** cuyo iniciador es una base tipo amiduro de sodio (Na^+NH_2), un compuesto organometálico como s-butilo litio o naftaleno con metal alcalino como Na o Li. Se forma el anión orgánico (carbanión) que reacciona con el monómero con la participación del catión del metal alcalino. El anión orgánico va creciendo en la propagación (ver Fig. 1.54) ^[438].

Initiation:



Propagation:



Termination:

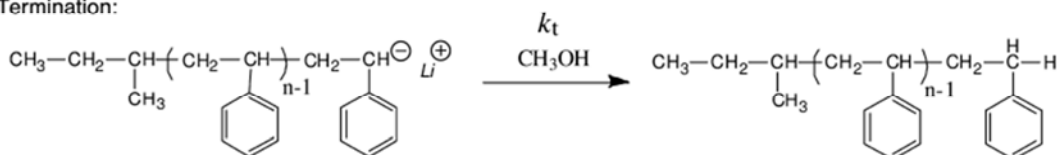
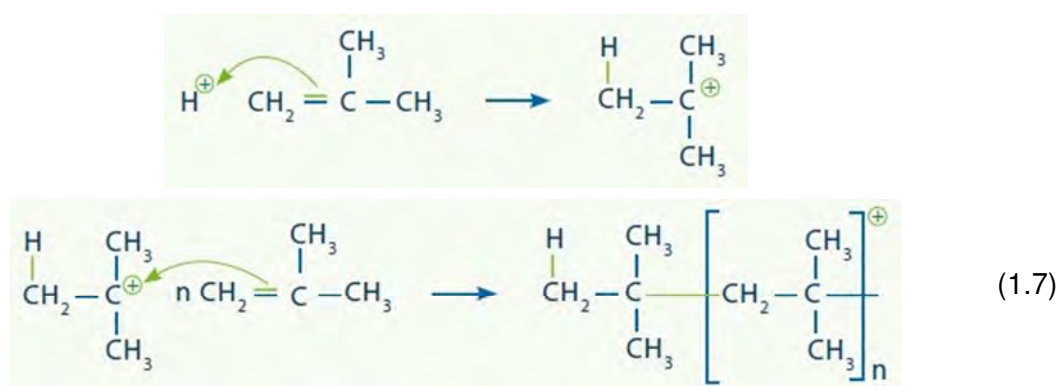


Fig. 1.54. Copolimerización de estireno con s-butilo litio ^[438].

- **Polimerización catiónica** cuyo iniciador es un ácido fuerte como ácido sulfúrico o ácidos de Lewis como tricloruro de aluminio (AlCl_3) o trifluoruro de boro (BF_3) llamados catalizadores de Friedel-Craft junto a un iniciador como agua. Se forma un H^+ que reacciona con una molécula de monómero y forma un carbocatión, que a su vez reacciona con otra molécula de monómero. Durante la propagación el catión orgánico va creciendo (ver ecuación 1.7) ^[71, 439].

Cuando se agota el monómero se detiene la polimerización iónica. Pero puede continuar al añadir más monómero. Este tipo de macromoléculas se denominan *polímeros vivos*. Puede detenerse la polimerización agregando compuestos que reaccionan con los carbaniones o los carbocationes como, por ejemplo, agua.



a.3) Polimerización por coordinación

Proceso del tipo iónico similar al anterior, donde los iones orgánicos propagadores de cadenas y neutralizados por un contraión (catión metálico, por ejemplo) se unen entre sí por enlaces covalentes. La cadena orgánica creciente no es un anión verdadero, sino que presenta reactividad por su *carácter aniónico*.

Para que se produzca se requieren unos *catalizadores* especiales denominados *de Ziegler-Natta*. Éstos son sales formadas por halogenuros de metales de transición con compuestos organometálicos (p.e., trietilaluminio-tricloruro de titanio). Se produce una adición nucleofílica del grupo orgánico aniónico del compuesto organometálico al doble enlace del monómero que polimeriza. El metal de transición del catalizador forma complejos con los electrones π del monómero manteniéndolo en el lugar de la reacción. La polimerización es una inserción de moléculas de alqueno en el enlace entre el metal y el grupo alquilo del catalizador. En la Fig. 1.55 se presenta un esquema del proceso.

Este tipo de polimerización permite obtener moléculas lineales, preferentemente de forma isotáctica, con alto grado de cristalinidad y un control estereoquímico ^[71, 440, 441].

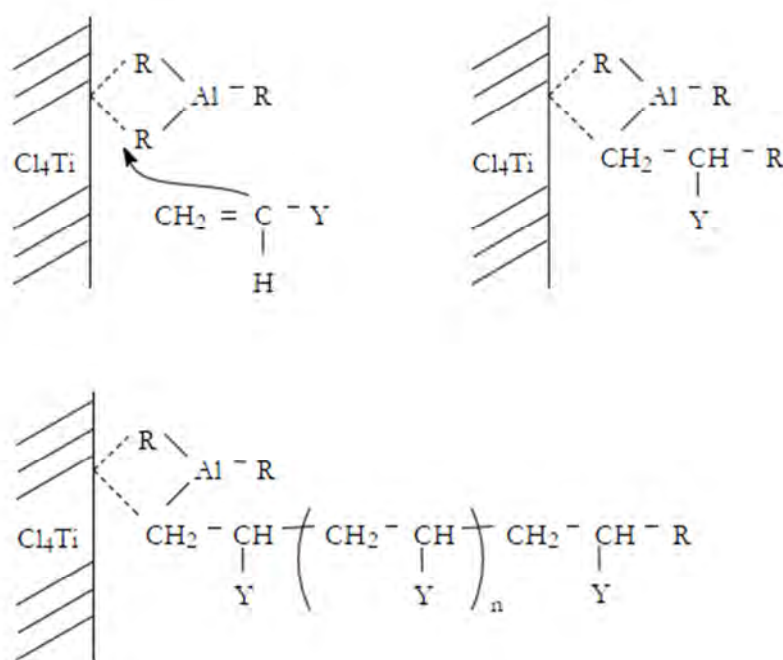
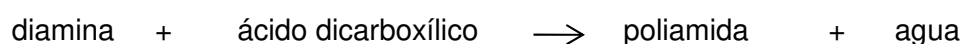
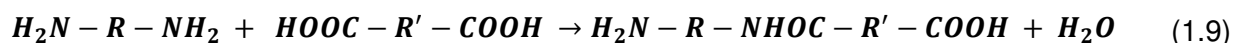
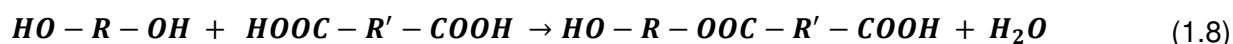


Fig. 1.55. Esquema del proceso de polimerización por coordinación con catalizador de Ziegler-Natta ^[440].

b.1) Polimerización por condensación

Consiste en que moléculas de dos monómeros bifuncionales diferentes reaccionan sucesivamente originando un polímero y moléculas de subproducto no polimerizable (agua, metanol, etc.). Requiere tener proporción estequiométrica entre monómeros para producir polímeros lineales. Un ejemplo clásico de este tipo es la reacción de un dialcohol o de una diamina y un ácido dicarboxílico para conseguir la formación de un poliéster (ver ecuación 1.8) o de una poliamida (ver ecuación 1.9):



Con monómeros polifuncionales se obtienen macromoléculas reticuladas. Cada reacción de condensación es una etapa de polimerización independiente y comprende más de un grupo funcional del monómero ^[71].

Cualquiera de los tipos de polimerización descritos arriba (en cadena o por etapas) pueden ponerse en práctica por diferentes métodos como son: oxidación

química, polimerización en fase vapor, polimerización por plasma o polimerización electroquímica. Las más ampliamente usadas son la oxidación química y la polimerización electroquímica. En la presente tesis se ha usado la polimerización electroquímica para generar todos los polímeros con los que se ha trabajado ^[28].

1.8.2. Polimerización electroquímica

La vía electroquímica permite cualquier tipo de *polimerización en cadena y por etapas* pues intervienen transferencias de cargas eléctricas.

En la **electropolimerización** se hace pasar una corriente eléctrica de potencial o intensidad conocida a través de una disolución que contiene monómero, dopante y disolvente, dentro de una celda electrolítica (ver cap. 2 "Metodología experimental"). La película de PC se genera simultánea y progresivamente al aplicar una corriente eléctrica anódica que oxida el monómero y recubre el sustrato que forma el electrodo de trabajo. El electrodo queda recubierto de una fina capa de polímero en pocos segundos.

Las *ventajas* del procedimiento son: buen control de los parámetros de síntesis (potencial, intensidad, concentración, electrodos, disolvente, temperatura, etc.), espesor controlable de los polímeros obtenidos y alta reproductibilidad de las propiedades ^[41]. La reacción es heterogénea así se evita el incremento de la viscosidad del medio y se facilita la eliminación del monómero no reaccionado en el polímero obtenido. Cuando se trabaja a temperatura y presión ambiente resulta un método rápido, fácil y limpio de obtener películas de polímeros altamente conductores.

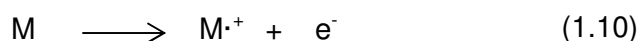
Los *inconvenientes* son: escalado de la reacción a producción industrial, necesidad (en general) de trabajar en atmósfera inerte (p.e. nitrógeno) y correlación de las propiedades del material con las condiciones de síntesis ^[434].

La estrategia principal del éxito de esta vía de polimerización es la aplicación del potencial adecuado para que la oxidación del monómero sobre el metal sea mayoritaria. Aplicar un potencial elevado, podría sobreoxidar y degradar el film de polímero formado. Hay que tener en cuenta que el paso de corriente anódica por la disolución (con monómero, dopante y disolvente), además de la oxidación del monómero, puede producir también reacciones indeseables como: **oxidación del metal** (por participación de disolvente acuoso o de restos de agua en el disolvente orgánico), **oxidación del disolvente**, **oxidación del electrolito** y **sobreoxidación del monómero**. La aplicación del potencial adecuado asegura que se minimicen las reacciones indeseables. Por ello

deben realizarse ensayos previos. Se crean dos interfases: *metal-polímero* y *polímero en crecimiento-disolución* ^[218].

Las etapas del **mecanismo de la polimerización electroquímica de polímeros conductores** son:

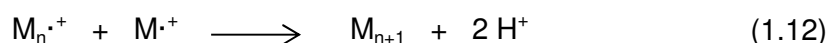
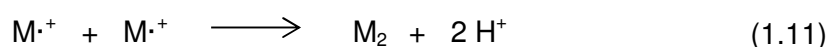
- **Iniciación:** o electrogeneración directa en la superficie del metal del electrodo de trabajo de radicales catión ($M^{\cdot+}$) del monómero (M) por el flujo de corriente. Este paso supone la oxidación del monómero. Este tipo de iniciación da lugar a la electropolimerización directa.



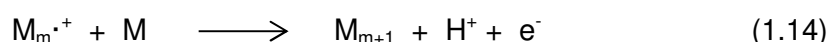
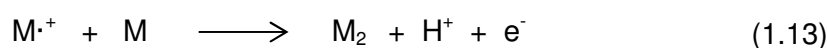
Con ensayos previos debe evitarse la electropolimerización indirecta por formación de radicales catión a partir de moléculas de disolvente o de anión dopante.

- **Nucleación de la fase polimérica:** o primer proceso de polimerización después de la generación de los radicales catión. Se han propuesto dos vías ^[218]:

A) Por policondensación de radicales catión:



B) Por reacción del radical catión con el monómero:



Estas reacciones se producen en las especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo o en la capa de reacción más próxima a él. Una nueva fase (polímero) formada sobre el electrodo produce un aumento de la rugosidad de la superficie y por tanto la superficie de reacción se va modificando. La oxidación del monómero requiere potenciales menores sobre polímero que sobre metal.

La nucleación de la nueva fase conlleva un bucle de corriente en los voltamperogramas, un mínimo de corriente en los cronoamperogramas y un máximo de potencial en los cronopotenciogramas. Estos efectos permiten cuantificar influencias de parámetros físicos y químicos en la cinética de la nucleación. Cuando el electrodo se cubre superficialmente de polímero cambia su naturaleza química. La carga eléctrica consumida en la generación de polímero fluye principalmente por la interfase polímero-electrolito. Así la polimerización electroquímica se produce mayoritariamente sobre un

electrodo polimérico. El mecanismo de formación del polímero sobre el electrodo y de la degradación por sobreoxidación se recoge en la Fig. 1.56 para el caso de polipirrol. El contranión en este caso es perclorato (ClO_4^-) [218].

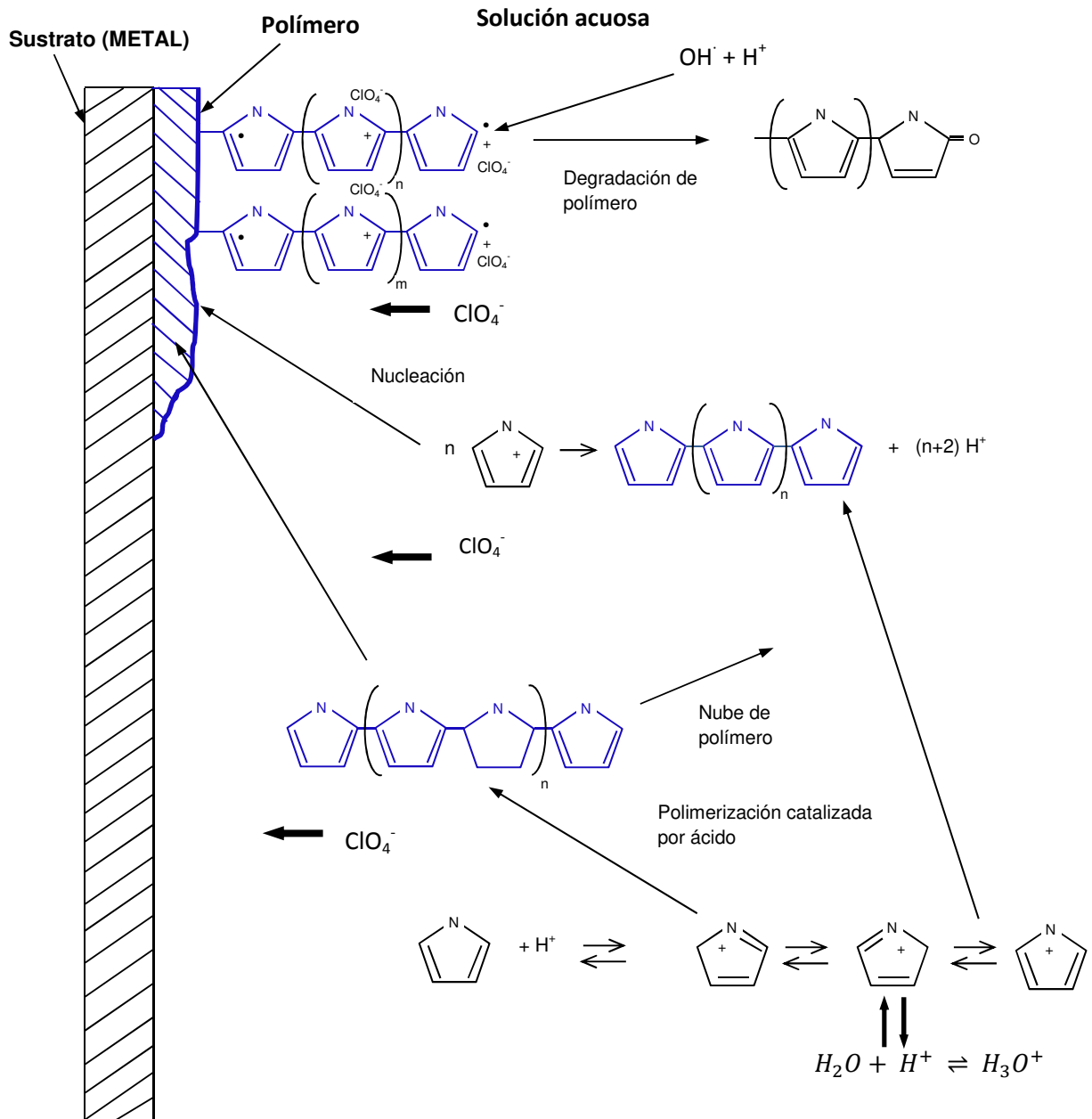
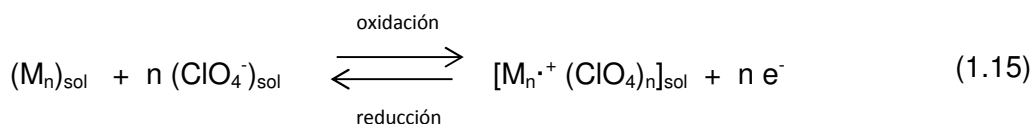


Fig. 1.56. Formación de polímero sobre el electrodo y su degradación por sobreoxidación referido a polipirrol [basada en [218]].

Junto a la polimerización electroquímica simultáneamente se produce la oxidación del polímero. El potencial de esta oxidación es menor que el potencial de polimerización. Consiste en una reacción en estado sólido con un doble intercambio: de iones desde la disolución y de electrones desde el metal. La reacción sería en general [218]:



Resulta ser un proceso reversible en el que también pueden intercambiarse moléculas de disolvente. Debe trabajarse en condiciones en que esta oxidación sea lo menor posible.

La formación de protones alrededor del electrodo durante la aplicación de corriente produce una reacción de polimerización química. El polímero generado químicamente puede ser adsorbido sobre la superficie o no dependiendo del avance del proceso de reacción.

Los polarones y bipolarones del polímero pueden ser atacados nucleofílicamente por radicales formados por descarga del disolvente o electrolito en las etapas iniciales de la electrogeneración. Este fenómeno produce la degradación del polímero.

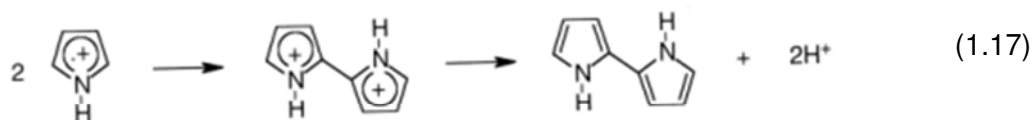
Con ensayos previos deben determinarse las condiciones de trabajo para evitar en lo posible las reacciones secundarias.

1.8.2.1. Caso de polipirrol

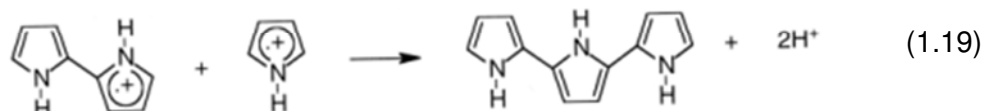
La electropolimerización del pirrol constituye un claro ejemplo de polimerización electroquímica de un monómero genérico similar a N-metilpirrol y a 3,4-etilendioxitiofeno. En la Fig. 1.57 se muestra un esquema desarrollado por etapas de polimerización por policondensación de carbocationes radicales, aplicado a la electropolimerización de pirrol. La *iniciación* se debe a la oxidación de la molécula de pirrol y formación de su catión radical (ec.1.16). La oxidación del anión dopante no se considera pues no coinciden los potenciales de oxidación de anión y monómero.

La etapa de iniciación también comprende la dimerización del catión radical en una secuencia Electroquímica-Química-Electroquímica (EQE) a bajas concentraciones de pirrol (ec.1.17). En la *propagación*, se produce el movimiento de otro electrón del dímero (ec.1.18) y se convierte en carbocatión radical que a su vez reacciona con otro carbocatión radical monómero (formado en otra etapa de iniciación) y la cadena crece (ec.1.19). Siguiendo este mecanismo se van formando trímeros, tetrámeros, etc. La *finalización* sucede por reacción entre dos macromoléculas de carbocationes radicales (ec.1.20).

(a) Etapa iniciación



(b) Etapa propagación



(c) Etapa final

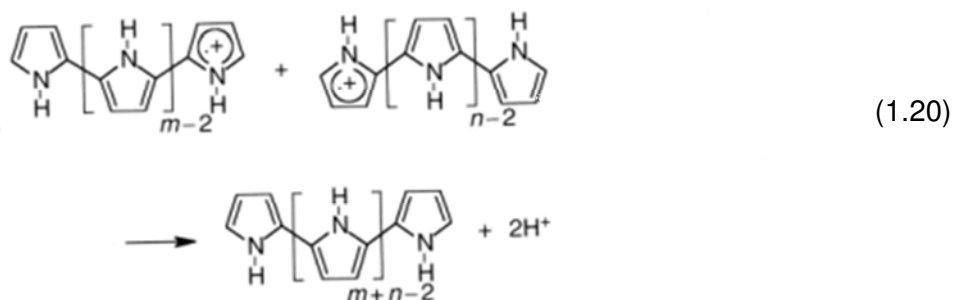


Fig. 1.57. Polimerización de pirrol por policondensación de carbocationes radicales^[1].

Desde el punto de vista práctico, para un determinado monómero, los parámetros básicos a controlar en la electropolimerización son: el tipo de solvente, el tipo y concentración del anión dopante, el potencial aplicado o la densidad de corriente aplicada y el sustrato (electrodo) sobre el que se deposita el film de polímero. Así, en medios acuosos resulta importante la influencia del pH y la densidad de corriente en la morfología superficial del polímero a micro e incluso nano escala. Por ejemplo, en líneas generales, en medio ácido se obtiene un polímero más cristalino que en medio básico^[1, 442].

1.9. Referencias

- [1] T.A. Skotheim y J.R. Reynolds. "Handbook of Conducting Polymers, 3rd Edition. Conjugated Polymers" Vol. 1: "Theory, synthesis, properties and characterization". 3^a ed. Ed. CRC Press. USA 2007. p. 8-2.
- [2] J.M. Pringle, J. Efthimiadis, P.C. Howlett, J. Efthimiadis, D.R. Macfarlane, A.B. Chaplin, S.B. Hall, D.L. Officer, G.G. Wallace y M. Forsyth. *Polymer*, 2004, **45**, 1447-1453.
- [3] M.R. Gandhi, P. Murray, G.M. Spinks, G.G. Wallace. *Synthetic Met.*, 1995, **73**, 247-256.
- [4] T.F. Otero y J.M. Sansiñena. *Bioelectroch. Bioenerg.*, 1995, **38**, 411-414.
- [5] S. Cheng, T. Fernández-Otero, E. Coronado, C.J. Gómez-García, E. Martínez-Ferrero, y C. Giménez-Saiz. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 7585-7591.
- [6] T.F. Otero y M.T. Cortés. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 2003, **96**, 152-156.
- [7] M. Kabasakaloglu, T. Kiyak, H. Toprak, M.L. Aksu. *Appl. Surf. Sci.*, 1999, **152**, 115-125.
- [8] X. Wang, G. Shi y Y. Liang. *Electrochem. Commun.*, 1999, **1**, 536-539.
- [9] G. Kousik, S. Pitchumani y N.G. Renganathan. *Prog. Org. Coat.*, 2001, **43**, 286-291.
- [10] X-S. Wang, Y-H. Deng y Y-Q. Li. *J. Mater. Sci.*, 2002, **37**, 4865-4870.
- [11] J. Zhang, G. Shi, C. Liu, L. Qu, M. Fu y F. Chen. *J. Mater. Sci.*, 2003, **38**, 2423-2427.
- [12] D. Reyman, E. Guereca y P. Herrasti. *Ultrason. Sonochem.*, 2007, **14**, 653-660.
- [13] G.R. Kiani, N. Arsalani, M.G. Hosseini y A.A. Entezami. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **108**, 2700-2706.
- [14] K. Kaneto, M. Kaneko, Y. Min y A.G. MacDiarmid. *Synthetic Met.*, 1995, **71**, 2211-2212.
- [15] K.G. Conroy y C.B. Breslin. *Electrochim. Acta*, 2003, **48**, 721-732.
- [16] J. López-Palacios, E. Muñoz, M.A. Heras, A. Colina y V. Ruiz. *Electrochim. Acta*, 2006, **52**, 234-236.
- [17] P.C. Iekha, E. Subramanian y D.P. Padiyan. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 2007, **122**, 274-281.
- [18] X-Y. Peng, F. Luan, X-X. Liu, D. Diamond y K-T. Lau. *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 6172-6177.
- [19] G. Bolat, F. Kuralay, G. Eroglu y S. Abaci. *Sensors*, 2013, **13**, 8079-8094.
- [20] A. Eftekhari y P. Jafarkhani. *J. Electroanal. Chem.*, 2014, **717-718**, 110-118.
- [21] L.W. Shacklette y J.E. Toth. *Phys. Rev. B*, 1985, **32**, 5892-5901.
- [22] M. Kijima, K. Ohmura y H. Shirikawa. *Synthetic Met.*, 1999, **101**, 58.

- [23] D.S. Suh, T.J. Kim, A.N. Aleshin, Y.W. Park, G. Piao, K. Akagi, H. Shirikawa, J.S. Qualls, S.Y. Han y J.S. Brooks. **J. Chem. Phys.**, 2001, **114**, 7222-7227.
- [24] Y. Şahin, K. Pekmez y A. Yildiz. **Synthetic Met.**, 2002, **129**, 117-121.
- [25] G. Liu, B. Ren, D. Wu, J. Lin, R. Gu y Z. Tian. **J. Electroanal. Chem.**, 2006, **594**, 73-79.
- [26] J. Joo, J.K. Lee, J.S. Baeck, K.H. Kim, E.J. Oh y J. Epstein. **Synthetic Met.**, 2001, **117**, 45-51.
- [27] K. Sankar, R. Sharma y S.P. Bhattacharyya. **J. Chem. Theory Comput.**, 2010, **6**, 718-726.
- [28] N.K. Guimard, N. Gomez y Ch. E. Schmidt. **Prog. Polym. Sci.**, 2007, **32**, 876-921.
- [29] S. Yang y M. Kertesz. **Chem. Phys. Lett.**, 2006, **432**, 356-361.
- [30] D.M. Mohilner, R.N. Adams y W.J. Argersinger. **J. Am. Chem. Soc.**, 1962, **84**, 3618-3622.
- [31] H.R. Kricheldorf. *“Handbook of Polymer Synthesis. Part B”*. Ed. Marcel Dekker, Inc. USA 1992, p.1353.
- [32 3 4] H.A. Pohl y E.H. Engelhardt. **J. Phys. Chem.**, 1962, **66**, 2085-2095.
- [33] B.S. Wildi y J.E. Katon. **J. Polym. Sci. A1**, 1964, **2**, 4709-4718.
- [34] J.D. Stenger-Smith. **Prog. Polym. Sci.**, 1998, **23**, 57-79.
- [35] J. Arias. Tesis Doctoral *“Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis”* Universidad de Alicante (2007) [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <<http://hdl.handle.net/10045/7706>>.
- [36] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau y A.G. MacDiarmid. **Phys. Rev. Lett.**, 1977, **39**, 1098-1101.
- [37] *“The Nobel prize in Chemistry 2000”* [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/>.
- [38] K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, R.H. Gueis, W.D. Gill, J.F. Kwak, J.A. Logan, J.F. Rabolt y G.B. Street. **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, 1979, **19**, 854-855.
- [39] F. Estrany. Apuntes de la asignatura *“Polímeros Conductores”* del Master Polímeros y Biopolímeros en ETSEIB. UPC 2011.
- [40] A.G. MacDiarmid, J-C. Chiang, M. Halpern, W-S. Huang, S-L. Mu, L.D. Nanaxakkara, S.W. Wu y S.I. Yaniger. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, 1985, **121**, 173-180.
- [41] J.P. Ferraris y T.R. Hanlon. **Polymer**, 1989, **30**, 1319-1327.
- [42] E. Brillas, J. Carrasco, A. Figueras, F. Urpí y T.F. Otero. **J. Electroanal. Chem.**, 1995, **392**, 55-61.
- [43] J. Carrasco, T.F. Otero, E. Brillas y M. Montilla. **J. Electroanal. Chem.**, 1996, **418**, 115-122.

- [44] E. Brillas, G. Antón, T.F. Otero y J. Carrasco. **J. Electroanal. Chem.**, 1998, **445**, 125-133.
- [45] T.F. Otero, S. Villanueva, M. Bengoechea, E. Brillas y J. Carrasco. **Synthetic Met.**, 1997, **84**, 183-184.
- [46] T.F. Otero, S. Villanueva, E. Brillas y J. Carrasco. **Acta Polym.**, 1998, **49**, 433-438.
- [47] T.F. Otero, S. Villanueva, E. Brillas y J. Carrasco. **Synthetic Met.**, 1999, **102**, 1402-1403.
- [48] L. Fajarí, E. Brillas, C. Alemán y L. Juliá. **J. Org. Chem.**, 1998, **63**, 5324-5331.
- [49] E. Brillas, J. Carrasco, R. Oliver, F. Estrany, J. Vilar y J.M. Morlans. **Electrochim. Acta**, 2000, **45**, 4049-4057.
- [50] F. Estrany. Tesis Doctoral “*Comportamiento electroquímico y propiedades físicas de los polímeros conductores poli[2,5-di(-2-tienil)-pirrol] y poli[2,2'-5',2"-5",2"-tetratiofeno]*”. Universidad de Barcelona. 2003.
- [51] E. Brillas, R. Oliver, F. Estrany, E. Rodríguez y S. Tejero. **Electrochim. Acta**, 2002, **47**, 1623-1631.
- [52] C. Alemán, R. Oliver, E. Brillas, J. Casanovas, y F. Estrany. **Chem. Phys.**, 2006, **323**, 407-412.
- [53] C. Ocampo, R. Oliver, E. Armelin, C. Alemán y F. Estrany. **J. Polym. Res.**, 2006, **13**, 193-200.
- [54] R. Oliver, A. Muñoz, C. Ocampo, C. Alemán, E. Armelin y F. Estrany. **Chem. Phys.**, 2006, **328**, 299-306.
- [55] E. Armelin, R. Oliver, F. Liesa, J.I. Iribarren, F. Estrany y C. Alemán. **Prog. Org. Coat.**, 2007, **59**, 46-52.
- [56] C. Ocampo, C. Alemán, R. Oliver, M.L. Arnedillo, O. Ruiz y F. Estrany. **Polym. Int.**, 2007, **56**, 803-809.
- [57] F. Estrany, D. Aradilla, R. Oliver, E. Armelin y C. Alemán. **Eur. Polym. J.**, 2008, **44**, 1323-1330.
- [58] D. Aradilla, F. Estrany, E., Armelin y C. Alemán. **Thin solid films**, 2010, **518**, 4203-4210.
- [59] D. Aradilla, C. Ocampo, E., Armelin, C. Alemán, R. Oliver y F. Estrany. **Mater. Corros.**, 2007, **58**, 867-872.
- [60] D. Aradilla, F. Estrany, R. Oliver y C. Alemán. **Eur. Polym. J.**, 2010, **46**, 2222-2228.
- [61] L.J. Del Valle, D. Aradilla, R. Oliver, F. Sepulcre, A. Gamez, E. Armelin, C. Alemán y F. Estrany. **Eur. Polymer J.**, 2007, **43**, 2342-2349.
- [62] B. Teixeira-Dias, C. Alemán, F. Estrany, D.S. Azambuja y E. Armelin. **Electrochim. Acta**, 2011, **56**, 5836-5843.

- [63] G. Fabregat, F. Estrany, M.T. Casas, C. Alemán y E. Armelin. **J. Phys. Chem. B**, 2014, **118**, 4702-4709.
- [64] M.M. Pérez-Madrigal, L.J. del Valle, E. Armelin, C. Michaux, G. Roussel, E.A. Perpète y C. Alemán. **ACS Appl. Mater. Inter.**, 2015, **7**, 1632-1643.
- [65] D. Aradilla, F. Estrany, D.S. Azambuja, M.T. Casas, J. Puiggali, C. A. Ferreira y C. Alemán. **Eur. Polym. J.**, 2010, **46**, 977-983.
- [66] A. Cambra, M.I. Redondo y M.J. González-Tejera. **Synthetic Met.**, 2004, **142**, 93-100.
- [67] M.J. González-Tejera, M.V. García, E. Sánchez de la Blanca, M.I. Redondo, M.A. Raso y I. Carrillo. **Thin Solid Films**, 2007, **515**, 6805-6811.
- [68] X. Lu, W. Zhang, C. Wang, T-C. Wen y Y. Wei. **Prog. Polym. Sci.**, 2011, **36**, 671-712.
- [69] K.P.C. Vollhardt y N.E. Schore. “*Química orgánica. Estructura y función*”. 5ª ed. Ed. Omega. Barcelona 2008; p. 1153.
- [70] P.Y. Bruice. “*Organic Chemistry*”. 4ª ed. Ed. Pearson Prentice Hall. New Jersey 2004; p. 598.
- [71] R.T. Morrison y R.N. Boyd. “*Química Orgánica*”. 5ª ed (electrónica). Ed. Addison Wesley Iberoamericana. México 1990; p.1187.
- [72] “*Compuestos heterocíclicos aromáticos*” [Consultado: Marzo 2017]. Disponible en: <<https://sites.google.com/site/qoi2014ichocotecorenteriamadai/unidad-v-compuestos-aromaticos/5-5-compuestos-heterociclicos>>.
- [73] C. Kvarnström, H. Neugebauer, S. Blomquist, H.J. Ahonen, J., Kankare y A. Ivaska. **Electrochim. Acta**, 1999, **44**, 2739-2750.
- [74] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, y J.R. Reynolds. **Adv. Mater.**, 2000, **12**, 481-494.
- [75] E. Tamburri, S. Orlanducci, F. Toschi, M.L. Terranova y D. Passeri. **Synthetic Met.**, 2009, **159**, 406-414.
- [76] H.J. Ahonen, J. Lukkari y J. Kankare. **Macromol.**, 2000, **33**, 6787-6793.
- [77] Catálogo de productos de Sigma-Aldrich [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <www.sigmaaldrich.com>.
- [78] J. Roncalí, P. Blanchard, y P. Frère. **J. Mater. Chem.**, 2005, **15**, 1589-1610.
- [79] T.El. Moustafid, R.V. Gregory, K.R. Brenneeman y P.M. Lessner. **Synthetic Met.**, 2003, **135-136**, 435-436.
- [80] P. Danielson, J. Bobacka y A. Ivaska. **J. Solid State Electrochem.**, 2004, **8**, 809-817.
- [81] K. Wagner, J.M. Pringle, S.B. Hall, M. Forsyth, D.R. Macfarlane, y D.L. Officer. **Synthetic Met.**, 2005, **153**, 257-260.

- [82] G. Ruggieri, M. Bianchi, G. Puncioni y F. Ciardelli. *Pure Appl. Chem.*, 1997, **69**,143-149.
- [83] M.J. González-Tejera, E. Sánchez de la Blanca, I. Carrillo, M.I. Redondo, M.A. Raso, J. Tortajada y M.V. García. *Synthetic Met.*, 2005, **151**, 100-105.
- [84] P. Pfeiffer, E. Armelin, F. Estrany, L. Del Valle, L.Y. Cho y C. Alemán. *J. Polym. Res.*, 2008, **15**, p.225-234.
- [85] J.O. Irosh y W. Su. *Synthetic Met.*, 1998, **97**, 73-80.
- [86] E. Larraz, M.I. Redondo, M.J. González-Tejera, M.A. Raso, J. Tortajada, E. Sánchez de la Blanca y M.V. García. *Synthetic Met.*, 2001, **122**, 413-423.
- [87] H. Gustafsson, C. Kvarnström y A. Ivaska. *Thin Solid Films*, 2008, **517**, 474-478.
- [88] J-Y. Liao, K-C. Ho. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 2005, **86**, 229-241.
- [89] X. Crispin, F.L.E. Jakobsson, A. Crispin, P.C.M. Grim, P. Andersson, A.Volodin, C. van Haesendonck, M. Van der Auweraer, W.R. Salaneck y M. Berggren. *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 4354-4360.
- [90] X. Luo y X.T. Cui. *Acta Biomat.*, 2011, **7**, 441-446.
- [91] J.J. Kim, T. Amemiya, D.A. Tryk, K. Hashimoto y A. Fujishima. *J. Electroanal. Chem.*, 1996, **416**, 113-119.
- [92] K.P. Vidanapathirana, M.A. Careem, S. Skaarup y K. West, K. *Solid State Ionics*, 1999, **123**, 287-292.
- [93] W. Su y J.O. Irosh. *Synthetic Met.*, 2000, **114**, 225-234.
- [94] A. Cambra, M.I. Redondo, M.J. Gonzalez-Tejera. *Synthetic Met.*, 2003, **139**, 21-27.
- [95] M.I. Redondo, E. Sánchez de la Blanca, M.V. García y M.J. González-Tejera. *Progr. Org. Coat.*, 2009, **65**, 386-391.
- [96] E. Sánchez de la Blanca, M.I. Redondo, M.V. García, M.A. Raso, J. Tortajada y M.J. González-Tejera. *Synthetic Met.*, 2003, **139**, 145-150.
- [97] M.R. Mahmoudian, W.J. Basirun, Y. Alias. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**, 3702-3708.
- [98] G. Sönmez y A.S. Saraç. *Synthetic Met.*, 2003, **135-136**, 459-460.
- [99] A.S. Saraç, G. Sönmez y F.Ç. Cebeci. *J. Appl. Electrochem.*, 2003, **33**, 295-301.
- [100] C. Zhang, Y. Xu, N. Wang, Y. Xu, W. Xiang, M. Ouyang y C. Ma. *Electrochim. Acta*, 2009, **55**, 13-18.
- [101] "Montmorillonite" Minerva Data Publishing version 1.2, 2001 [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/montmorillonite.pdf>>.
- [102] S. Ibáñez Asensio, J.M. Gisbert Blanquer, H. Moreno Ramón. "Filosilicatos 2:1". Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica y del Medio Natural, Universidad Politécnica de Valencia [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <<https://riunet.upv.es/handle/10251/12885>>.

- [103] “*Montmorillonite*” Mineralogy Database [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <<http://www.mindat.org/min-2821.html>>.
- [104] “*G105. Polymer Grade Montmorillonites*”. Datos técnicos del fabricante Nanocor [Consultado: Marzo 2017]. Disponible en: <www.sigmaaldrich.com>.
- [105] “*G100. General information about Nanomer® Nanoclay*”. Datos técnicos del fabricante Nanocor [Consultado: Marzo 2017]. Disponible en: <www.sigmaaldrich.com>.
- [106] B. Velde. “*Origin and mineralogy of clays. Clays and the environment*”. Ed. Springer-Verlag, Berlín 1995. p. 31.
- [107] “*Structure of montmorillonite*” Esquema [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <<https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/images/monstru.jpg>>.
- [108] D.Zhang, C-H. Zhou, C-X. Lin, D-S. Tong y W-H. Yu. ***Appl. Clay Sci.***, 2010, **50**, 1-11.
- [109] Y.M. Vargas-Rodríguez, V. Gómez-Vidales, E. Vázquez-Labastida, A. García-Bórquez, G. Aguilar-Sahagún, H. Murrieta-Sánchez y M. Salmón. ***Rev. Mex. Cienc. Geol.***, 2008, **25**, 135-144.
- [110] J. Njuguna y K. Pielichowski. ***Adv. Eng. Mater.*** 2004, **6**, 193-203.
- [111] C. Mousty. ***Appl. Clay Sci.***, 2004, **27**, 159-177.
- [112] A. Olad y A. Rashidzadeh. ***Prog. Org. Coat.***, 2008, **62**, 293-298.
- [113] T. He y J. Yao. ***J. Photoch. Photobio. C.***, 2003, **4**, 125-143.
- [114] S. Balendhran, J. Deng, J.Z. Ou, S. Walia, J. Scott, J. Tang, K.L. Wang, M.R. Field, S. Russo, S. Zhuiykov, M.S. Strano, N. Medhekar, S. Sriram, M. Bhaskaran y K. Kalantar-zadeh. ***Adv. Mater.***, 2013, **25**, 109-114.
- [115] L. Améstica, R. Quijada y D. Villaseca. “*Molibdeno. Propiedades, aplicaciones, mercado*”. Ed. COMOTECH, S.A. [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: [http://www.molymet.com/en/Innovacion/Reportes de Innovacin/Publicacion Comotech.pdf](http://www.molymet.com/en/Innovacion/Reportes%20de%20Innovacin/Publicacion%20Comotech.pdf).
- [116] C. Zollfrank, K. Gutbrod, P. Weschler y J.P. Guggenbichler. ***Mat. Sci. Eng. C-Mater.***, 2012, **32**, 47-54.
- [117] “*Diccionario de la Real Academia de Ingeniería*” [Consultado: Enero 2017]. Disponibles en: <<http://diccionario.raing.es>>.
- [118] C. Petit, A. Taleb y M.P. Pileni. ***J. Phys. Chem. B***, 1999, **103**, 1805-1810.
- [119] B.H. Juárez. ***An. Quím.***, 2011, **107**, 229–236.
- [120] R. Mittu. ***Int. Adv. Res. J. Sci. Eng. Technol.***, 2016, **3**, 37-40.
- [121] H.R. Ghorbani, ***Orient. J. Chem.***, 2014, **30**, 803-806.
- [122] T. Petrov, I. Markova-Deneva, O. Chauvet, R. Nikolov y I. Denev, ***J. Univ. Chem. Technol. and Metall.***, 2012, **47**, 197-206.
- [123] N. Dadgostar. Tesis Doctoral. “*Investigations on Colloidal Synthesis of Copper Nanoparticles in a Two-phase Liquid-liquid System*”. University of Waterloo, Canada,

- 2008; [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <<https://uwspace.uwaterloo.ca/handle/10012/4005>>.
- [124] M. Valodkar, S. Modi, A. Pal y S. Thakore. *Mater. Res. Bull.*, 2011, **46**, 384-389.
- [125] A. Umer, S. Naveed, N. Ramzan, M.S. Rafique y M. Imran. *Rev. Materia*, 2014, **19**, 197-203.
- [126] K. Ghandi y Y. Zeraatkish. *J. Nanoanalysis*, 2014, **1**, 65-69.
- [127] M.B. Gawande, A. Goswami, F-X. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril y R.S. Varma. *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 3722–3811.
- [128] A. Ghadimi, R. Saidur y H.S.C. Metselaar. *Int. J. Heat Mass Tran.*, 2011, **54**, 4051-4068.
- [129] N.A.C. Sidik, H.A. Mohammed, O.A. Alawi y S. Samion. *Int. Commun. Heat Mass*, 2014, **54**, 115-125.
- [130] Z. Haddad, C. Abid, H.F. Oztop y A. Mataoui. *Int. J. Therm. Sci.*, 2014, **76**, 168-189.
- [131] C.H. Li y G.P. Peterson. *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**, 084314.
- [132] J. Garg, B. Poudel, M. Chiesa, J.B. Gordon, J.J. Ma, J.B. Wang, Z.F. Ren, Y.T. Kang, H. Ohtani, J. Nanda, G.H. McKinley y G. Chen. *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**, 074301.
- [133] J.A. Eastman, S.U.S. Choi, S. Li, W. Yu, y L.J. Thompson. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**, 718-720.
- [134] E.A. Karakhanov, A.L. Maximov, Y.S. Kardasheva, V.A. Skorkin, S.V. Kardashev, V. V. Predeina, M.Y. Talanova, E. Lurie-Luke, J.A. Seeley y S.L. Cron. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2010, **385**, 62-72.
- [135] V. Engels, F. Benaskar, N. Patil, E.V. Rebrov, V. Hessel, L.A. Hulshof, D.A. Jefferson, J.A.J.M. Vekemans, S. Karwal, J.C. Schouten y A.E.H. Wheatley. *Org. Process Res. Dev.*, 2010, **14**, 644-649.
- [136] F. Alonso, Y. Moglie, G. Radivoy y M. Yus. *Tetrahedron Lett.*, 2009, **50**, 2358–2362.
- [137] N.V. Suramwar, S.R. Thakare y N.T. Khaty. *Arab. J. Chem.*, 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.04.034>.
- [138] M. Nasrollahzadeh, S.M. Sajadi y A. Hatamifard. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2016, **191**, 209-227.
- [139] X-F.Tang, Z-G.Yang y W-J. Wang. *Colloid Surface A.*, 2010, **360**, 99-104.
- [140] F. Rispoli, A. Angelov, D. Badia, A. Kumar, S. Seal, V. Shah. *J. Hazard. Mater.*, 2010, **180**, 212-216.
- [141] J.P. Ruparelia, A.K. Chatterjee, S.P. Duttagupta y S. Mukherji. *Acta Biomater.*, 2008, **4**, 707-716.
- [142] N.M. Zain, A.G.F. Stapley y G. Shama. *Carbohydr. Polym.*, 2014, **112**, 195-202.

- [143] M.S. Usman, M.E. El Zowalaty, K. Shameli, N. Zainuddin, M. Salama, y N.A. Ibrahim. *Int. J. Nanomed.*, 2013, **8**, 4467-4479.
- [144] J. Ramyadevi, K. Jeyasubramanian, A. Marikani, G. Rajakumar y A.A. Rahuman. *Mater. Lett.*, 2012, **71**, 114-116.
- [145] M. Abdulla-Al-Mamun, Y. Kusumoto y M. Muruganandham. *Mater. Lett.*, 2009, **63**, 2007-2009.
- [146] V. Vodyanoy, Y. Daniels, O. Pustovyy, W.A. MacCrehan, S. Muramoto y G. Stan. *Int. J. Nanomed.*, 2016, **11**, 1567-1576.
- [147] L. Liz-Marzan. *Mater. Today*, Feb. 2004, 26-31. ISSN: 1369 7021.
- [148] C. Flytzanis. *J. Phys. B-At. Mol. Opt.*, 2005, **38**, S661.
- [149] J.S. Garitaonandia, M. Insausti, E. Goikolea, M. Suzuki, J.D. Cashion, N. Kawamura, H. Ohsawa, I. Gil de Muro, K. Suzuki, F. Plazaola y T. Rojo. *Nano Lett.*, 2008, **8**, 661-667.
- [150] B.A. Camacho-Flores, O. Martínez-Álvarez, M.C. Arenas-Arrocena, R. Garcia-Contreras, L. Argueta-Figueroa, J. de la Fuente-Hernández y L.S. Acosta-Torres. *J. Nanomater.*, 2015, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/415238>.
- [151] M-S. Yeh, Y-S. Yang, Y-P. Lee, H-F. Lee, Y-H. Yeh y C-S. Yeh. *J. Phys. Chem.*, 1999, **103**, 6851-6857.
- [152] J. Lee, D-K. Kim y W. Kang. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2006, **27**, 1869-1872.
- [153] R.M. Tilaki, A. Iraj Zad y S.M. Mahdavi. *Appl. Phys. A*, 2007, **88**, 415-419.
- [154] Z. Liu y Y. Bando. *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 303-305.
- [155] Y.S. Lee, B. Bora, S.L. Yap, C.S. Wong, H. Bhuyan y M. Favre. *Powder Technol.*, 2012, **222**, 95-100.
- [156] S-Y. Xie, Z-J. Ma, C-F. Wang, S-C. Lin, Z-Y. Jiang, R-B. Huang y L-S. Zheng. *J. Solid State Chem.*, 2004, **177**, 3743-3747.
- [157] D. Oleszak y P.H. Shingu. *J. Appl. Phys.*, 1996, <http://dx.doi.org/10.1063/1.361294>.
- [158] F. García-Santibañez, A. Barragán-Vidal, A. Gutiérrez, M. Mendoza, J.A. Ascencio. *Appl. Phys. A*, 2000, **71**, 219-222.
- [159] S.S. Joshi, S.F. Patil, V. Iyer y S. Mahumuni. *Nanostruct. Mater.*, 1998, **10**, 1135-1144.
- [160] G.R. Dey. *Radiat. Phys. Chem.*, 2005, **74**, 172-184.
- [161] V. Engels, F. Benaskar, D.A. Jefferson, B.F.G. Johnson y A.E.H. Wheatley. *Dalton T.*, 2010, **39**, 6496-6502.
- [162] B.K. Park, S. Jeong, D. Kim, J. Moon, S. Lim y J.S. Kim. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2007, **311**, 417-424.
- [163] I. Lisiecki y M.P. Pileni. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 3887-3896.

- [164] L. Qi, J. Ma y J. Shen. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1997, **186**, 498-500.
- [165] C.L. Kitchens, M.C. McLeod y C.B. Roberts. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 11331-11338.
- [166] J. Yang, Y. Zhou, T. Okamoto, T. Bessho, S. Satake, R. Ichino y M. Okido. *Chem. Lett.*, 2006, **35**, 1190-1191.
- [167] J.N. Solanki, R. Sengupta y Z.V.P. Murthy. *Solid State Sci.*, 2010, **12**, 1560-1566.
- [168] Y. Jia, H. Niu, M. Wu, M. Ning, H. Zhu y Q. Chen. *Mater. Res. Bull.*, 2005, **40**, 1623-1629.
- [169] I. Haas, S. Shanmugam y A. Gedanken. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 16947-16952.
- [170] D. Lu y K. Tanaka. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 4030-4034.
- [171] M.E. Toimil Molares, V. Buschmann, D. Dobrev, R. Neumann, R. Scholz, I.U. Schuchert y J. Vetter. *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 62-65.
- [172] M. Salavati-Niasari, F. Davar, N. Mir. *Polyhedron*, 2008, **27**, 3514-3518.
- [173] M. Salavati-Niasari, F. Davar. *Mater. Lett.*, 2009, **63**, 441-443.
- [174] R. Betancourt-Galindo, P.Y. Reyes-Rodriguez, B.A. Puente-Urbina, C.A. Avila-Orta, O.S. Rodríguez-Fernández, G. Cadenas-Pliego, R.H. Lira-Saldivar, y L.A. García-Cerda. *J. Nanomater.*, 2014, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/980545>.
- [175] Y. Liu, Y. Chu, Y. Zhuo, L. Dong, L. Li y M. Li. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 933-938.
- [176] G.G. Condorelli, L.L. Costanzo, I.L. Fragalà, S. Giuffrida y G. Ventimiglia. *J. Mater. Chem. Comm.*, 2003, **13**, 2409-2411.
- [177] F. Schwarz, G. Thorwarth y B. Stritzker. *Solid State Sci.*, 2009, **11**, 1819-1823.
- [178] A. Semerok, C. Chaléard, V. Detalle, J-L. Lacour, P. Mauchien, P. Meynadier, C. Nouvellon, B. Sallé, P. Palianov, M. Perdrix y G. Petite. *Appl. Surf. Sci.*, 1999, **138-139**, 311-314.
- [179] T. Tsuji, K. Iryo, Y. Nishimura y M. Tsuji. *J. Photoch. Photobio. A.*, 2001, **145**, 201-207.
- [180] D. Dorrnanian, S.A.A. Afshar, N. Tahmasebi y A.F. Eskandari. *J. Clust. Sci.*, 2014, **25**, 1147-1156.
- [181] A.R. Sadrolhosseini, A.S.B.M. Noor, K. Shameli, G. Mamdoohi, M.M. Moxsin y M.A. Mahdi. *J. Mater. Res.*, 2013, **28**, 2629-2636.
- [182] A.R. Sandrolhosseini, S.A. Rashid, A.Zakaria y K. Shameli. *J. Nanomat.*, 2016, <http://dx.doi.org/10.1155/2016/8069685>.
- [183] C.A. Schaumberg, M. Wollgarten y K. Rademann. *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 8329-8337.

- [184] A.E. Tyurnina, V.Y. Shur, R.V. Kozin, D.K. Kuznetsov, V.I. Pryakhina y G.V. Burban. **Phys. Solid State**, 2014, **56**,1431-1437.
- [185] H. Lee, S.H. Park, S-G. Seo, S-J. Kim, S-C. Kim, Y-K. Park y S-C. Jung. **Curr. Nanosci.**, 2014, **10**, 7-10.
- [186] S. K. Singhal, M. Lal, I. Sharma y R.B. Mathur. **J. Compos. Mater.**, 2012, DOI: 10.1177/0021998312443397.
- [187] M. Masroor, S. Sheibani y A. Ataie. **T. Nonferr. Metal. Soc.**, 2016, **26**, 1359-1366.
- [188] Y. Liu, X. Guo, J. Fu, Y. Tan, Z. Li, X. Zhou y F. Xu. **Nucl. Sci. Tech.**, 2013, **24**, DOI: 10.13538/j.1001-8042/nst.2013.06.004.
- [189] C. Wu, B.P. Mosher y T. Zeng. **J. Nanopart. Res.**, 2006, **8**, 965-969.
- [190] X. Su, J. Zhao, H. Bala, Y. Zhu, Y. Gao, S. Ma y Z. Wang. **J. Phys. Chem. C**, 2007, **111**, 14689-14693.
- [191] R. Prucek, L. Kvítek, A. Panáček, L. Vančurová, J. Soukupová, D. Jančík y R. Zbořil. **J. Mater. Chem.**, 2009, **19**, 8463-8469.
- [192] A.K. Chatterjee, R.K. Sarkar, A.P. Chattopadhyay, P. Aich, R. Chakraborty y T. Basu. **Nanotech.** 2012, **23**, DOI: 10.1088/0957-4484/23/8/085103.
- [193] H. Zhu, Y. Lin y Y. Yin. **J. Colloid Interf. Sci.**, 2004, **277**, 100-103.
- [194] M. Paszkiewicz, A. Gołębiewska, Ł. Rajska, E. Kowal, A. Sajdak y A. Zaleska-Medynska. **J. Nanomat.**, 2016, <http://dx.doi.org/10.1155/2016/2187940>.
- [195] P.K. Khanna, S. Gaikwad, P.V. Adhyapak, N. Singh y R. Marimuthu. **Mater. Lett.**, 2007, **61**, 4711-4714.
- [196] M. Abdulla-Al-Mamun, Y. Kusumoto y M. Muruganandham. **Mater. Lett.**, 2009, **63**, 2007-2009.
- [197] J. Yang, S. Yang, T. Okamoto, T. Bessho, S. Satake, R. Ichino y M. Okido. **Surf. Sci.**, 2006, **600**, L318-L320.
- [198] J. Wen, J. Li, S. Liu, Q. Chen. **Colloid Surface A**, 2011, **373**, 29-35.
- [199] X. Song, S. Sun, W. Zhang y Z. Yin. **J. Colloid Inter. Sci.**, 2004, **273**, 463-469.
- [200] S. Chandra, A. Kumar y P.K. Tomar. **J. Saudi Chem. Soc.**, 2014, **18**, 149-153.
- [201] L.Q. Pham, J.H. Sohn, C.W. Kim, J.H. Park, H.S. Kang, B.C. Lee y Y.S. Kang. **J. Colloid Inter. Sci.**, 2012, **365**, 103-109.
- [202] R. Cuevas, N. Durán, M.C. Diez, G.R. Tortella y O. Rubilar. **J. Nanomater.**, 2015, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/789089>.
- [203] M.P. Pileni. **J. Phys. Chem.**, 1993, **97**, 6961-6973.
- [204] J.P. Cason, M.E. Miller, J.B. Thompson y C.B. Roberts. **J. Phys. Chem. B**, 2001, **105**, 2297-2302.
- [205] C. Salzemann, I. Lisiecki, A. Brioude, J. Urban y M.P. Pileni. **J. Phys. Chem. B**, 2004, **108**, 13242-13248.

- [206] Z.H. Farooqi, T. Sakhawat, S.R. Khan, F. Kanwal, M. Usman y R. Begum. ***Mater. Sci.-Poland***, 2015, **33**, 185-192.
- [207] R.V. Kumar, Y. Mastai, Y. Diamant y A. Gedanken. ***J. Mater. Chem.***, 2001, **11**, 1209-1213.
- [208] L. Huang, H. Jiang, J. Zhang, Z. Zhang y P. Zhang. ***Electrochem. Commun.***, 2006, **8**, 262-266.
- [209] M.A. Kassem, O.A. Hazazi, T. Ohsaka y M.I. Awad. ***Electroanal.***, 2016, **28**, 539-545.
- [210] R. Devasenathipathy, K. Kohilarani, S-M. Chen, S-F. Wang, S-C. Wang y C-K. Chen. ***Electrochim. Acta***, 2016, **191**, 55-61.
- [211] M. Salavati-Niasari, Z. Fereshteh y F. Davar. ***Polyhedron.***, 2009, **28**, 126-130.
- [212] M. Salavati-Niasari, N. Mir y F. Davar. ***Appl. Surf. Sci.***, 2010, **256**, 4003-4008.
- [213] S. Giuffrida, L.L. Costanzo, G. Ventimiglia y C. Bongiorno. ***J. Nanopart. Res.***, 2008, **10**, 1183-1192.
- [214] S. Kapoor y T. Mukherjee. ***Chem. Phys. Lett.***, 2003, **370**, 83-87.
- [215] X. Zhu, B. Wang, F. Shi y J. Nie. ***Langmuir***, 2012, **28**, 14461-14469.
- [216] H.R. Ong, M.M.R. Khan, R. Ramli, Y. Du, S. Xi y R.M. Yunus. ***RCS Adv.***, 2015, **5**, 24544-24549.
- [217] S. I. Cha, C. B. Mo, K. T. Kim, Y. J. Jeong y S. H. Hong. ***J. Mater. Res.***, 2006, **21**, 2371-2378.
- [218] T. Fernández Otero. ***Rev. Iberoamericana. Pol.***, 2003, **4**, 65-96 [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <<http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/DIC03/Toribio1.pdf>>. ISSN 1988-4206.
- [219] B. Cho, K.S. Park, J. Baek, H.S. Oh, Y-E. Koo Lee y M.M. Sung. ***Nano Lett.***, 2014, **14**, 3321-3327.
- [220] Y. Chen, P. Gai, L. Jin, D. Zhu, D. Tian, E.S. Abdel-Halim, J. Zhang y J-J. Zhu. ***J. Mater. Chem. B***, 2013, **1**, 3451-3457.
- [221] J.L. Duvail, Y. Long, P. Rétho, G. Louarn, L. Dauginet De Pra y S. Demoustier-Champagne. ***Mol. Cryst. Liq. Cryst.***, 2008, **485**, DOI: 10.1080/15421400801918260.
- [222] M. Martí, G. Fabregat, F. Estrany, C. Alemán y E. Armelin. ***J. Mater. Chem.***, 2010, **20**, 10652-10660.
- [223] Y. Qiao, L. Shen, M. Wu, Y. Guo y S. Meng. ***Mater. Lett.***, 2014, **126**, 185-188.
- [224] X. Lu, W. Zhang, C. Wang, T-C. Wen y Y. Wei. ***Prog. Polym. Sci.***, 2011, **36**, 671-712.
- [225] K. Sun, S. Zhang, P. Li, Y. Xia, X. Zhang, D. Du, F.H. Isikgor y J. Ouyang. ***J. Mater. Sci.-Mater El.***, 2015. DOI 10.1007 s10854-015-2895-5.
- [226] T.F. Otero, J.G. Martínez y J. Arias-Pardilla. ***Electrochim. Acta***, 2012, **84**, 112-128.

- [227] T.F. Otero, M.T. Cortés y G. Vázquez Arenas. *Electrochim. Acta*, 2007, **53**, 1252-1258.
- [228] T.F. Otero y J.G. Martínez. *Chem. Mater.*, 2012, **24**, 4093-4099.
- [229] T.F. Otero y J.G. Martínez. *Prog. Polym. Sci.*, 2015, **44**, 62-78.
- [230] H-C.Tian, J-Q. Liu, X-Y. Kang, Q. He, B. Yang, X. Chen y C-S. Yang. *Sensor. Actuat. A-Phys.*, 2015, **228**, 28-39.
- [231] D-H. Kim, J.A. Wiler, D.J. Anderson, D.R. Kipke y D.C. Martin. *Acta Biomater.*, 2010, **6**, 57-62.
- [232] J.P. Seymour, N.B. Langhals, D.J. Anderson y D.R. Kipke. *Biomed. Microdevices*, 2011, **13**, 441-451.
- [233] J.A. Chikar, J.L. Hendricks, S.M. Richardson-Burns, Y. Raphael, B.E. Pfingst y D.C. Martin. *Biomaterials*, 2012, **33**, 1982-1990.
- [234] L. Sui, X.J. Song, J. Ren, W.J. Cai, L.H. Ju, Y. Wang, L.Y. Wang y M. Chen. *J. Biomed. Mater. Res. A*, 2014, **102A**, 1681-1696.
- [235] L. Jin, T. Wang, Z-Q. Feng, M.K. Leach, J. Wu, S. Mo y Q. Jiang. *J. Mater. Chem. B*, 2013, **1**, 1818-1825.
- [236] A. Sassolas, L.J. Blum, B.D. Leca-Bouvier. *Biotechnol. Adv.*, 2012, **30**, 489-511.
- [237] K.N. Layton y M.R. Abidian. *Proceedings of the 5th International IEEE EMBS Conference on Neural Engineering*, 2011, 298-301.
- [238] M. Gerard, A. Chaubey y B.D. Malhotra. *Biosens. Bioelectron.*, 2002, **17**, 345-359.
- [239] B.D. Malhotra, A. Chaubey y S.P. Singh. *Anal. Chim. Acta*, 2006, **578**, 59-74.
- [240] A. Ramanavičius, A. Ramanavičienė y A. Malinauskas. *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 6025–6037.
- [241] X. Xiao, M. Wang, H. Li y P. Si. *Talanta*, 2013, **116**, 1054-1059.
- [242] A. Kros, R.J.M. Nolte y N.A.J.M. Sommerdijk. *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 1779-1782.
- [243] P. Krzyczmonik, E. Socha y S. Skrzypek. *Bioelectrochemistry*, 2015, **101**, 8-13.
- [244] N. Hui, W. Wang, G. Xu y X. Luo. *J. Mater. Chem. B*, 2015, **3**, 556-561.
- [245] S. Kakhki, M.M. Barsan, E. Shams y C.M.A. Brett. *Anal. Methods-UK*, 2013, **5**, 1199-1204.
- [246] L. Kergoat, B. Piro, D.T. Simon, M-C. Pham, V. Noël y M. Berggren. *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 5658-5664.
- [247] T. Nie, L. Lu, L. Bai, J. Xu, K. Zhang, O. Zhang, Y. Wen y L. Wu. *Int. J. Electrochem. Sc.*, 2013, **8**, 7016-7029.
- [248] N.F. Atta, A. Galal y R.A. Ahmed. *Bioelectrochemistry*, 2011, **80**, p.132-141.
- [249] C.L. Weaver, H. Li, X. Luo y X.T. Cui. *J. Mater. Chem. B*, 2014, **2**, p.5209-5219.
- [250] G. Fabregat, J. Casanovas, E. Redondo, E. Armelin y C. Alemán. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 7850-7861.

- [251] C. Lete, S. Lupu, B. Lakard, J-Y. Hihn y F.J. del Campo. *J. Electroanal. Chem.*, 2015, **744**, 53-61.
- [252] T. Nie, J-K. Xu, L-M. Lu, K-X. Zhang, L. Bai y Y-P. Wen. *Biosens. Bioelectron.*, 2013, **50**, 244-250.
- [253] Y. Wen, J. Xu, M. Liu, D. Li, L. Lu, R. Yue y H. He. *J. Electroanal. Chem.*, 2012, **674**, 71-82.
- [254] L. Lu, O. Zhang, J. Xu, Y. Wen, X. Duan, H. Yu, L. Wu y T. Nie. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 2013, **181**, 567-574.
- [255] T.N. Kumar, A. Ananthi, J. Mathiyarasu, J. Joseph, K.L. Phani y V. Yegnaraman. *J. Electroanal. Chem.*, 2011, **661**, 303-308.
- [256] C. Malitesta, M.R. Guascito, E. Mazzotta, T. Siciliano y A. Tepore. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 2013, **184**, 70-77.
- [257] A.D. Wilson y M. Baietto. *Sensors*, 2009, **9**, 5099-5148.
- [258] M. Ghasemi-Varnamkhasti, S.S. Mohtasebi, M. Siadat y S. Balasubramanian. *Sensors*, 2009, **9**, 6058-6083.
- [259] V.C. Gonçalves, B.M. Nunes, D.T. Balogh y C.A. Olivati. *Phys. Status Solidi A*, 2010, **207**, 1756-1759.
- [260] R.A. Potyrailo, C. Surman, S. Go, Y. Lee, T. Sivavec y W.G. Morris. *J. Appl. Phys.* 2009, **106**, 124902.
- [261] L. Escuder-Gilabert y M. Peris. *Anal. Chim. Acta*, 2010, **665**, 15-25.
- [262] A.P. Bhondekar, M. Dhiman, A. Sharma, A. Bhakta, A. Ganguli, S.S. Bari, R. Vig, P. Kapur y M.L. Singla. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 2010, **148**, 601-609.
- [263] A.A. Arrieta, M.L. Rodríguez-Méndez, J.A. de Saja, C.A. Blanco y D. Nimubona. *Food Chem.*, 2010, **123**, 642-646.
- [264] A. Riul Jr., H.C. de Sousa, R.R. Malmegrim, D.S. dos Santos Jr., A.C.P.L.F. Carvalho, F.J. Fonseca, O.N. Oliveira Jr. y L.H.C. Mattoso. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 2004, **98**, 77-82.
- [265] L. Pigani, A. Culetu, A. Ulrici, G. Foca, M. Vignali y R. Seeber. *Food Chem.*, 2011, **129**, 226-233.
- [266] Y. Xiao, X. Ye, L. He y J. Che. *Polym. Int.*, 2012, **61**, 190-196.
- [267] D. Esrafilzadeh, J.M. Razal, S.E. Moulton, E.M. Stewart y G.G. Wallace. *J. Control. Release*, 2013, **169**, 313-320.
- [268] L. Cheng, K. Yang, Q. Chen y Z. Liu. *ACS Nano*, 2012, **6**, 5605-5613.
- [269] H. Gong, L. Cheng, J. Xiang, H. Xu, L. Feng, X. Shi y Z. Liu. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**, 6059-6067.
- [270] K.C. Larsson, P. Kjäll y A. Richter-Dahlfors. *Biochim. et Biophys. Acta*. 2013, **1830**, 4334-4344.

- [271] J-M. Pernaut y J.R. Reynolds. **J. Phys. Chem. B**, 2000, **104**, 4080-4090.
- [272] C. Boehler y M. Asplund. **J. Biomed. Mater. Res. A**, 2015, **103A**, 1200-1207.
- [273] P. Horowitz y W. Hill. "The Art of Electronics". 2ª Ed. Ed. Cambridge University Press. E.E.U.U., 1994. p. 61, 920.
- [274] H. Nishide, S. Iwasa, Y-J. Pu, T. Suga, K. Nakahara y M. Satoh. **Electrochim. Acta**, 2004, **50**, 827–831.
- [275] L. Bugnon, C.J.H. Morton, P. Novak, J. Vetter y P. Nesvadba. **Chem. Mater.**, 2007, **19**, 2910-2914.
- [276] K. Nakahara, J. Iriyama, S. Iwasa, M. Suguro, M. Satoh y E. J. Cairns. **J. Power Sources**, 2007, **163**, 1110–1113.
- [277] D. Aradilla, F. Estrany, F. Casellas, J.I. Iribarren y C. Alemán. **Org. Electron.**, 2014, **15**, 40-46.
- [278] Y. Xuan, M. Sandberg, M. Berggren y X. Crispin. **Org. Electron.**, 2012, **13**, 632-637.
- [279] J. Kim, H-S. Park, T-H. Kim, S.Y. Kim y H-K. Song. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2014, **16**, 5295-5300.
- [280] D.H. Yoon, S.H. Yoon, K-S. Ryu y Y.J. Park. **Nature**, 2016, DOI: 10.1038/srep19962.
- [281] R. Har-Lavan y D. Cahen. **IEEE J. Photov.**, 2013, **3**, 1443-1459.
- [282] M. Junghanns, J. Plentz, G. Andrä, A. Gawlik, I. Höger y F. Falk. **Appl. Phys. Lett.**, 2015, **106**, 083904.
- [283] A. Goetzberger, C. Hebling y H-W. Schock. **Mat. Sci. Eng. R.**, 2003, **40**, 1–46.
- [284] W. Wei, H. Wang y Y.H. Hu. **Int. J. Energy Res.**, 2014, **38**, 1099-1111.
- [285] H. Spanggaard y F.C. Krebs. **Sol. Energ. Mater. Sol. C.**, 2004, **83**, 125–146.
- [286] W. Cao y J. Xue. **Energ. Environ. Sci.**, 2014, **7**, 2123-2144.
- [287] H. Häberlin. "Photovoltaics System, Design and Practise". Ed. John Wiley & Sons. Reino Unido, 2012. p. 108.
- [288] E. Nasybulin, S. Wei, M. Cox, I. Kymissis, y K. Levon. **J. Phys. Chem. C**, 2011, **115**, 4307-4314.
- [289] M.C. Barr, C. Carbonera, R. Po, V. Bulovic y K.K. Gleason. **Appl. Phys. Lett.**, 2012, **100**, 183301.
- [290] R. Sydam, R.K. Kokal y M. Deepa. **ChemPhysChem.**, 2015, **16**, 1042-1051.
- [291] Q.V. Le, T.P. Nguyen, H.W. Jang y S.Y. Kim. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2014, **16**, 13123-13128.
- [292] S. Park, S.J. Tark y D. Kim. **Curr. Appl. Phys.**, 2011, **11**, 1299-1301.
- [293] Y. Xia y J. Ouyang. **J. Mater. Chem.**, 2011, **21**, 4927-4936.
- [294] S.H. Jin, S.I. Cha, G.H. Jun, J.Y. Oh, S. Jeon y S.H. Hong. **Synthetic. Met.**, 2013, **181**, 92-97.

- [295] A. Goetzberger y V.U. Hoffmann. *“Photovoltaic Solar Energy Generation”*. Ed. Springer-Verlag. Berlin, 2005. p. 75.
- [296] K.S. Lee, H.K. Lee, D.H. Wang, N-G. Park, J.Y. Lee, O.O. Park y J.H. Park. ***Chem. Commun.***, 2010, **46**, 4505-4507.
- [297] K. Saranya, Md. Rameez y A. Subramania. ***Europ. Polym. J.***, 2015, **66**, 207-227.
- [298] J. Kwon, N-G. Park, J.Y. Lee, M.J. Ko y J.H. Park. ***ACS Appl. Mater. Inter.***, 2013, **5**, 2070-2074.
- [299] Y. Xiao, J-Y. Lin, S-Y. Tai, S-W. Chou, G. Yue y J. Wu. ***J. Mater. Chem.***, 2012, **22**, 19919-19925.
- [300] D. Song, M. Li, Y. Li, X. Zhao, B. Jiang y Y. Jiang. ***ACS Appl. Mater. Inter.***, 2014, **6**, 7126-7132.
- [301] Z. Zhang, X. Zhang, H. Xu, Z. Liu, S. Pang, X. Zhou, S. Dong, X. Chen y G. Cui. ***ACS Appl. Mater. Inter.***, 2012, **4**, 6242-6246.
- [302] X. Xia, W. Wu, J. Ma, T. Liu, D. Fei, X. Liu y C. Gao. ***RSC Adv.***, 2015, **5**, 15772-15777.
- [303] H.N. Tsao, J. Burschka, C. Yi, F. Kessler, M.K. Nazeeruddin y M. Grätzel. ***Energy Environ. Sci.***, 2011, **4**, 4921-4924.
- [304] J. He, J.M. Pringle y Y-B. Cheng. ***J. Phys. Chem. C***, 2014, **118**, 16818-16824.
- [305] H. Tian, Z. Yu, A. Hagfeldt, L. Kloo y L. Sun. ***J. Am. Chem. Soc.***, 2011, **133**, 9413-9422.
- [306] Y. Rong, Z. Ku, X. Li y H. Han. ***J. Mater. Sci.***, 2015, **50**, 3803-3811.
- [307] Y. Xiao, J. Wu, J. Lin, M. Huang, L. Fan, Z. Ian, G. Han y S. Li. ***Electrochim. Acta***, 2014, **117**, 1-8.
- [308] W.C. Liu, Y. Liu, J.R. Jennings, H. Huang y Q. Wang. ***J. Mater. Chem. A***, 2014, **2**, 10938-10944.
- [309] J. Zhang, A. Jarboui, N. Vlachopoulos, M. Jouini, G. Boschloo y A. Hagfeldt. ***Electrochim. Acta***, 2015, **179**, 220-227.
- [310] S. Xu, Y. Luo, G. Liu, G. Qiao, W. Zhong, Z. Xiao, Y. Luo, H. Ou. ***Electrochim. Acta***, 2015, **156**, 20-28.
- [311] J.K. Koh, J. Kim, B. Kim, J.H. Kim y E. Kim. ***Adv. Mater.***, 2011, **23**, 1641-1646.
- [312] H-W. Chen, C-Y. Hsu, J-G. Chen, K-M. Lee, C-C. Wang, K-C. Huang y K-C. Ho. ***J. Power Sources***, 2010, **195**, 6225-6231.
- [313] P-Y. Chen, C-T. Li, C-P. Lee, R.Vittal y K-C. Ho. ***Nano Energy***, 2015, **12**, 374-385.
- [314] P. Saini, V. Choudhary, N. Vijayan y R.K. Kotnala. ***J. Phys. Chem. C***, 2012, **116**, 13403-13412.

- [315] “Electronic project design. EMC Testing - Transient Immunity, RF Immunity and RF Emission.” [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <<http://www.electronics-project-design.com/EMCTesting.html>>.
- [316] “DIRECTIVE 2014/30/EU on the harmonisation of the laws of the Member States relating to electromagnetic compatibility (recast)” [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32014L0030>>.
- [317] “Road vehicles -- Electrical disturbances from conduction and coupling -- Part 2: Electrical transient conduction along supply lines only” Norma ISO 7637-2:2011 [Consultado: Marzo 2017]. Disponible en: <<http://www.iso.org/standard/50925.html>>.
- [318] “Road vehicles -- Electrical disturbances from conduction and coupling -- Part 3: Electrical transient transmission by capacitive and inductive coupling via lines other than supply lines” Norma ISO 7637-3:2016 [Consultado: Marzo 2017]. Disponible en: <<https://www.iso.org/standard/59603.html>>.
- [319] Y. Minakuchi, Y. Neo, H. Mimura y K. Hara. **Phys. Status Solidi C**, 2010, **7**, 1832-1834.
- [320] M.A. Alvi, A.A. Al-Ghamdi y M. Husain. **Physica B**, 2014, **454**, 31-34.
- [321] S.S. Patil, S.P. Koiry, P. Veerender, D.K. Aswal, S.K. Gupta, D.S. Joag y M.A. More. **RSC Adv.**, 2012, **2**, 5822-5827.
- [322] B.H. Kim, D.H. Park, J. Joo, S.G. Yu y S.H. Lee. **Synthetic. Met.**, 2005, **150**, 279-284.
- [323] J.Joo, S-K. Park, D-S. Seo, S-J. Lee, H-S. Kim, K-S. Ryu, T-J. Lee, S-H. Seo y C-J. Lee. **Adv. Funct. Mater.**, 2005, **15**, 1465-1470.
- [324] S. Vulpe, F. Nastase, C. Nastase y I. Stamatina. **Thin Solid Films**, 2006, **495**, 113-117.
- [325] R.J. Mortimer, A.L. Dyer y J.R. Reynolds. **Displays**, 2006, **27**, 2-18.
- [326] R.J. Mortimer. **Annu. Rev. Mater. Res.**, 2011, **41**, 241–268.
- [327] A.J.C. da Silva, F.A. Ribeiro Nogueira, J. Tonholo y A.S. Ribeiro. **Sol. Energ. Mat. Sol. C.**, 2011, **95**, 2255-2259.
- [328] K-Y. Shen, C-W. Hu, L-C. Chang y K-C. Ho. **Sol. Energ. Mat. Sol. C.**, 2012, **98**, 294-299.
- [329] S. Ahmad y S. Singh. **Electrochem. Commun.**, 2008, **10**, 895-898.
- [330] H-Y. Wei, Y-S. Hsiao, J-H. Huang, C-Y. Hsu, F-C. Chang, P. Chen, K-C. Ho y C-W. Chu. **RCS Adv.**, 2012, **2**, 4746-4753.
- [331] H. Ling, J. Lu, S. Phua, H. Liu, L. Liu, Y. Huang, D. Mandler, P.S. Lee y X. Lu. **J. Mater. Chem. A**, 2014, **2**, 2708-2717.
- [332] B.N. Reddy, A. Pathania, S. Rana, A.K. Srivastava y M. Deepa. **Sol. Energ. Mat. Sol. C.**, 2014, **121**, 69-79.

- [333] S. Desai, R.L. Shepherd, P.C. Innis, P. Murphy, C. Hall, R. Fabretto y G.G. Wallace. ***Electrochim. Acta***, 2011, **56**, 4408-4413.
- [334] A.S. Shaplov, D.O. Ponkratov, P-H. Aubert, E.I. Lozinskaya, C. Plesse, A. Maziz, P.S. Vlasov, F. Vidal y Y.S. Vygodskii. ***Polym***, 2014, **55**, 3385-3396.
- [335] H. Shin, Y. Kim, T. Bhuvana, J. Lee, X. Yang, C. Park y E. Kim. ***ACS Appl. Mater. Interf.***, 2012, **4**, 185-191.
- [336] J.S. Lee, Y-J. Choi, H-H. Park y J.C. Pyun. ***J. Appl. Polym. Sci.***, 2011, **122**, 3080-3085.
- [337] T. Deutschmann y E. Oestershulze. ***J. Opt.***, 2014, **16**, 075301.
- [338] W-I Lee. “*Optoelectronics. Introduction*” National Chiao Tung University (NCTU) Electrophysics, Taiwan [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <<http://ocw.nctu.edu.tw/upload/classbfs120901431113349.pdf>>.
- [339] L. Prat Viñas. “*Dispositivos optoelectrónicos. Tema 6: Dispositivos emisores de luz y fibras ópticas*” Escola Tècnica Superior d’Enginyers de Telecomunicació de Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya [Consultado: Enero 2017]. Disponible en: <ocw.upc.edu/sites/all/modules/ocw/estadistiques/download.php?file=11995/2012/1/54217/6.-_emisores_de_luz_y_fibras_opticas-4826.pdf>.
- [340] Dpto de Electrónica y Telecomunicaciones. “Componentes optoelectrónicos” Universidad del País Vasco [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <<https://profejuan.com.files.wordpress.com/2014/02/optoelectronica.pdf>>.
- [341] J.P. Martins, P. Martín-Ramos, C. Coxa, M. Ramos Silva, M.E.S. Eusebio, A. de Andrés, A.L. Álvarez y J. Martín-Gil. ***J. Lumin.***, 2015, **159**, 17-25.
- [342] B. Hu, D. Li, O. Ala, P. Manandhar, Q. Fan, D. Kasilingam y P.D. Calvert. ***Adv. Funct. Mater.***, 2011, **21**, 305-311.
- [343] C. Gu, H. Liu, D. Hu, W. Zhang, Y. Lv, P. Lu, D. Lu y Y. Ma. ***Macromol. Rapid Commun.***, 2011, **32**, p.1014-1019.
- [344] X. Liu, J. Yan, L. Meng, C. Sun, X. Hu, P. Chen, S. Zhou y F. Teng. ***Thin Solid Films***, 2012, **520**, 2979-2983.
- [345] M.R. Jafari y B. Bahrami. ***Appl. Phys. A-Mater.*** DOI 10.1007/s00339-015-9126-z.
- [346] L. Duan, P. Wang, F. Wei, W. Zhang, R. Yao y H. Xia. ***Solid State Commun.***, 2014, **200**, 14-16.
- [347] A.E. Rakhshani. ***Appl. Surf. Sci.***, 2014, **311**, 614-620.
- [348] M.J. Shin, D-O. Gwon, C-M. Lee, G.S. Lee, I-J. Jeon, H.S. Ahn, S.N. Yi, D.H. Ha. ***Mater. Res. Bull.***, 2015, **68**, 326-330.
- [349] A. Zainelabdin, S. Zaman, G. Amin, O. Nur y M. Willander. ***Nanoscale. Res. Lett.***, 2010, **5**, 1442-1448.

- [350] Y. Matsuda, K. Ueno, H. Yamaguchi, Y. Egami y T. Niimi. **Sensors**, 2012, **12**, 13899-13906.
- [351] Y. Huang, J. Li, X. Chen y X. Wang. **RSC Adv.**, 2014, **4**, 62160-62178.
- [352] I. Akin, E. Zor, H. Bingol y M. Ersoz. **J. Phys. Chem. B**, 2014, **118**, 5707-5716.
- [353] J. An, J-F. Cui, Z-Q. Zhu, W-D. Liang, C-J. Pei, H-X. Sun, B-P. Yang y A. Li. **J. Appl. Polym. Sci.**, 2014, **131**, DOI 10.1002/APP.40759.
- [354] F. Zhao, L. Liu, F. Yang y N. Ren. **Chem. Eng. J.**, 2013, **230**, 491-498.
- [355] J. Larminie y A. Dicks. *"Fuel cells systems explained"*. 2ª Ed. Ed.Wiley. Reino Unido 2003. p.3.
- [356] B. Winther-Jensen y D.R. Macfarlane. **Energy Environ. Sci.**, 2011, **4**, 2790-2798.
- [357] R.A. Bullen, T.C. Arnot, J.B. Lakeman y F.C. Walsh. **Biosens. Bioelectron.**, 2006, **21**, 2015-2045.
- [358] F. Davis y S.P.J. Higson. **Biosens. Bioelectron.**, 2007, **22**, 1224-1235.
- [359] J.A. Cracknell, K.A. Vincent y F.A. Armstrong. **Chem. Rev.** 2008, **108**, 2439–2461.
- [360] E. Lojou. **Electrochim. Acta**, 2011, **56**, 10385–10397.
- [361] A. Poulpiquet, A. Ciaccafava, R. Gadiou, S. Gounel, M.T. Giudici-Orticoni, N.Mano y E. Lojou. **Electrochem. Commun.**, 2014, **42**, 72–74.
- [362] Z. Du, H. Li y T. Gu. **Biotechnol. Adv.**, 2007, **25**, 464-482.
- [363] D. Pant, G. Van Bogaert, L. Diels y K. Vanbroekhoven. **Biores. Technol.**, 2010, **101**, 1533–1543.
- [364] F. Qian y D.E. Morse. **Trends Biotechnol.**, 2011, **29**, doi:10.1016/j.tibtech.2010.10.003.
- [365] V.B. Wang, S-L. Chua, Z. Cai, K. Sivakumar, Q. Zhang, S. Kjelleberg, B. Cao, S.C.J. Loo y Liang Yang. **Biores. Technol.**, 2014, **155**, 71–76.
- [366] M.A. del Valle, R. Salgado y F. Armijo. **Int. J. Electrochem. Sci.**, 2014, **9**, 1557-1564.
- [367] K.R. Knowles, C.C. Hanson, A.L. Fogel, B. Warhol y D.A. Rider. **ACS Appl. Mater. Interf.**, 2012, **4**, 3575-3583.
- [368] S.G. Peera, K.K. Tintula, A.K. Sahu, S. Shanmugam, P.Sridhar y S. Pitchumani. **Electrochim. Acta**, 2013, **108**, 95-103.
- [369] L. Wei, Y-J. Fan, J-H. Ma, L-H. Tao, R-X. Wang, J-P. Zhong y H. Wang. **J. Power Sources**, 2013, **238**, 157-164.
- [370] F. Jiang, Z. Yao, R. Yue, J. Xu, Y. Du, P. Yang y C. Wang. **J.Solid State Electrochem.**, 2013, **17**, 1039-1047.
- [371] B. Winther-Jensen, O. Winther-Jensen, M. Forsyth y D.R. MacFarlane. **Science**, 2008, **321**, 671-674.

- [372] P.P. Cottis, D. Evans, M. Fabretto, S. Pering, P. Murphy, P. Hojati-Talemi. **RSC Adv.**, 2014, **4**, 9819-9824.
- [373] X. Wang, P. Sjöberg-Eerola, K. Immonen, J. Bobacka y M. Bergelin. **J. Power Sources**, 2011, **196**, 4957-4964.
- [374] X. Liu, W. Wu y Z. Gu. **J. Power Sources**, 2015, **277**, 110-115.
- [375] M. Cantalejo García, M.A. Herradón García, S. López Riera, M. Sánchez Fuentes, M. Bestrabén Belloví y J.J.Sanz Pereda. “*Riesgos debidos a la electricidad estática*”. Ed. INSHT. Madrid, 2015.
- [376] J.H. Kassebaum y R.A. Kocken. “*Controlling static electricity in hazardous (classified) locations*”. Petroleum and Chemical Industry 42nd Annual Conference Papers: 105-113. doi:10.1109/PCICON.1995.523945. IEEE Xplore Ed. ISBN: 0-7803-2909-0.
- [377] G. Hearn. “Static Electricity. Guidance for Plant Engineers” Wolfson Electrostatics Ltd, University of Southampton [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <http://www.wolfson-electrostatics.com/01_hazards/pdfs/guidanceforplantengineers-static-electricity.pdf>
- [378] M.A. Soto-Oviedo, O.A. Araújo, R. Faez, M.C. Rezende y M-A. De Paoli. **Synthetic Met.**, 2006, **156**, 1249-1255.
- [379] C-J. Weng, Y-L. Chen, Y-S. Jhuo, L. Yi-Li y J-M. Yeh. **Polym. Int.**, 2012, **62**, 774-782.
- [380] R.M.G. Rajapakse, S. Higgins, K. Velauthamurty, H.M.N. Bandara, S. Wijeratne y R.M.M.Y. Rajapakse. **J. Compos. Mater.**, 2010, **45 (5)**, 597-608.
- [381] J. Wang, G. Cai, X. Zhu y X. Zhou. **J. Appl. Polym. Sci.**, 2012, **124**, 109-115.
- [382] A.G. Sadekar, D. Mohite, S. Mulik, N. Chandrasekaran, C. Sotiriou-Leventis y N. Leventis. **J. Mater. Chem.**, 2012, **22**, 100-108.
- [383] M. Omastová y M. Mičušík. **Chem. Papers**, 2012, **66**, 392-414.
- [384] P. Saini y V. Choudhary. **J. Appl. Polym. Sci.**, 2013, **129**, 2832-2839.
- [385] F. Liesa, C. Ocampo, C. Alemán, E. Armelin, R. Oliver, F. Estrany. **J. Appl. Polym. Sci.** 2006, **102**, 1592–1599.
- [386] J. Hou, G. Zhu, J. Xu y H. Liu. **J. Mater. Sci. Technol.**, 2013, **29**, 678-684.
- [387] L. Adamczyk, A. Pietrusiak y H. Bala. **Arch. Metall. Mater.**, 2011, **56**, 883-889.
- [388] L. Adamczyk y P.J. Kulesza. **Electrochim. Acta**, 2011, **56**, 3649-3655.
- [389] N.T.L. Hien, B. García, A. Pailleret y C. Deslouis. **Electrochim. Acta**, 2005, **50**, 1747–1755.
- [390] X. Bai, T.H. Tran, D. Yu, A. Vimalanandan, X. Hu y M. Rohwerder. **Corr. Sci.**, 2015, **95**, 110-116.
- [391] D. Aradilla, D. Azambuja, F. Estrany, J.I. Iribarren, C. A. Ferreira y C. Alemán. **Polym. Chem.**, 2011, **2**, 2548-2556.

- [392] S.J.R. Prabakar y M. Pyo. **Corr. Sci.**, 2012, **57**, 42-48
- [393] A. Baeza. “*Sensores y biosensores electroquímicos*” Universidad Nacional Autónoma de México [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <microelectrochemalex baeza.com/wp-content/uploads/2015/04/Articulo_Sensores_y_Biosensores_2085.pdf>.
- [394] A. Balamurugan y S-M. Chen. **Electroanal.**, 2008, **20**, 1873-1877.
- [395] A.A. Gokhale, J. Lu, R.R. Weerasiri, J. Yu y I. Lee. **Electroanal.**, 2015, **27**, DOI: 10.1002/elan.201400547.
- [396] Y. Zhang, J. Yin, K. Wang, P. Chen y L. Ji. **J. Appl. Polym. Sci.**, 2013, 128, 2971-2976.
- [397] E. Pardieu, H. Cheap, C. Vedrine, M. Lazerges, Y. Lattach, F. Garnier, S. Remita y C. Pernelle. **Anal. Chim. Acta**, 2009, **649**, 236-245.
- [398] S.B. Kadam, K. Datta, P. Ghosh, A.B. Kadam, P.W. Khirade, V. Kumar, R.G. Sonkawade, A.B. Gambhire, M.K. Lande, M.D. Shirsat. **Appl. Phys. A-Mater.**, 2010, **100**, 1083-1088.
- [399] S. Badhulika, C. Tlili y A. Mulchandani. **Analyst**, 2014, **139**, 3077-3082.
- [400] M.S. Halper y J. C. Ellenbogen. “*Supercapacitors: a brief overview*”, MITRE Nanosystems Group, 2006, p.2 [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <http://www.mitre.org/sites/default/files/pdf/06_0667.pdf>.
- [401] “*A brief history of supercapacitor*”. **Batt. & Energy Stor. Tech.** Autumn 2007 [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <www.cantecsystems.com/oldsite/ccrdocs/brief-history-of-supercapacitors.pdf>.
- [402] C.X. Guo, G. Yilmaz, S. Chen, S. Chen y X. Lu. **Nano Energy**, 2015, **12**, 76-87.
- [403] D. Aradilla, F. Estrany y C. Alemán. **J. Phys.Chem. C**, 2011, **115**, 8430-8438.
- [404] D. Aradilla, M. M. Pérez-Madrugal, F. Estrany, D. Azambuja, J.I. Iribarren y C. Alemán. **Org. Electron.**, 2013, **14**, 1483-1495.
- [405] D. Aradilla, D. Azambuja, F. Estrany, M.T. Casas, C.A. Ferreira y C. Alemán. **J. Mater. Chem.**, 2012, **22**, 13110-13122.
- [406] J. Rodríguez, E. Navarrete, E.A. Dalchiele, L. Sánchez, J.R. Ramos-Barrado, F. Martín. **J. Power Sources**, 2013, **237**, 270-276.
- [407] D. Aradilla, F. Estrany, E. Armelin y C. Alemán. **Thin Solid Films**, 2012, **520**, 4402-4409.
- [408] R. Liu, J. Duay y S.B. Lee. **ACS Nano**, 2011, **5**, 5608-5619.
- [409] N. Kurra, R. Wang y H.N. Alshareef. **J. Mater. Chem. A**, 2015, **3**, 7368-7374.
- [410] G.P. Pandey, A.C. Rastogi y C.R. Westgate. **J. Power Sources**, 2014, **245**, 857-865.
- [411] Y-K. Hsu, Y-C. Chen, Y-G. Lin, L-C. Chen y K-H. Chen. **J. Power Sources**, 2013, **242**, 718-724.

- [412] R. Liu, J. Duay, T. Lane y S.B. Lee. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 4309-4316.
- [413] D. Szymanska, I.A. Rutkowska, L. Adamczyk, S. Zoladek y P.J. Kulesza. *J. Solid. State Electrochem.*, 2010, **14**, 2049-2056.
- [414] W. Wang, W. Lei, T. Yao, X. Xia, W. Huang, Q. Hao y X. Wang. *Electrochim. Acta.*, 2013, **108**, 118-126.
- [415] B.N. Reddy, M. Deepa y A.G. Joshi. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 2062-2071.
- [416] M. Ghaffari, S. Kosolwattana, Y. Zhou, N. Lachman, M. Lin, D. Bhattacharya, K.K. Gleason, B.L. Wardle y Q.M. Zhang. *Electrochim. Acta.*, 2013, **112**, 522-528.
- [417] A.M. Österholm, D.E. Shen, A.L. Dyer y J.R. Reynolds. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2013, **5**, 13432-13440
- [418] A.G. Siemens. “*Componentes electrónicos*” 1ª Ed. Ed. Marcombo Boixareu, S.A., Barcelona 1987. p. 28 y 375.
- [419] Área de Tecnología Electrónica de la Universidad de Oviedo. “*Introducción a la electrónica de dispositivos*” [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <www.unioviado.es/sebas/D_Electronicos/Trans01.ppt>.
- [420] J. Sebastián Zúñiga. “*Introducción a la Electrónica de Dispositivos*” Universidad de Oviedo [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <www.unioviado.es/sebas/D_Electronicos/Sem01.ppt>.
- [421] H. Koezuka, A. Tsumura y T. Ando. *Synthetic Met.* 1987, **18**, 699-704.
- [422] J.T. Stricker, A.D. Gudmundsdóttir, A.P. Smith, B.E. Taylor y M.F. Durstock. *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 6322-6326.
- [423] D-J. Yun, K. Hong, S.H. Kim, W-M. Yun, J-Y. Jang, W-S. Kwon, C-E. Park y S-W. Rhee. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2011, **3**, 43-49.
- [424] X. Strakosas, M. Bongo, R.M. Owens. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2015, DOI: 10.1002/app.41735.
- [425] D-S. Leem, P.H. Wöbkenberg, J. Huang, T.D. Anthopoulos, D.D.C. Bradley y J.C. deMello. *Org. Electron.*, 2010, **11**, 1307-1312.
- [426] K. Hong, S.H. Kim, C. Yang, T.K. An, H. Cha, C. Park y C.E. Park. *Org. Electron.*, 2011, **12**, 516-519.
- [427] G.C. Schmidt, D. Höft, M. Bhuie, K. Haase, M. Bellmann, F. Haidu, D. Lehmann, D.R.T. Zahn y A.C. Hübler. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **103**, 113302.
- [428] Isabel Jiménez “*Polímeros inherentemente conductores*”, 2005, [Consultado: Abril 2017]. Disponible en: <www.plastico.com/temas/Polimeros-inherentemente-conductores+3038502>

- [429] L. Wood. "Conductive Polymers: Technologies and Global Markets 2015-2021". **Research and Market**, 2017 [Consultado: Abril 2017]. Disponible en: <<https://globenewswire.com/news-release/2017/02/22/926246/0/en/Conductive-Polymers-Technologies-and-Global-Markets-2015-2021.html>>
- [430] J. John. "Global Conductive Polymers Market Set for Rapid Growth, To Reach USD Around 6.75 Billion by 2020". **Market Research Store**, 2016 [Consultado: Abril 2017]. Disponible en: <<http://www.marketresearchstore.com/report/conductive-polymers-market-z53042>>
- [431] J. Casanovas y C. Alemán. "Introducción a la ciencia de los materiales" Manuales básicos Ed. Cálamo. Producciones editoriales. Barcelona 2002; p. 66 y 242.
- [432] W.D. Callister. "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales" Vol. 2. 3ª edición. Ed. Reverté, S.A. Barcelona 1996; p. 612.
- [433] W.F. Smith. "Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales" 4ª edición. Ed. McGraw-Hill. Barcelona 2006; p. 782.
- [434] L.H. Sperling. "Introduction to Physical Polymer Science" 4th ed. Ed. John Wiley and sons. USA, 2006; p. 10 y 783.
- [435] D.L. Wise, G.E. Wnek, D.J. Trantolo, T.M. Cooper y J.D. Gresser. "Electrical and Optical polymer systems". Ed. Marcel Dekker, Inc. USA, 1998. p. 365.
- [436] A.J. Heeger, S. Kivelson, J.R. Schrieffer y W.P. Su. **Rev. Mod. Phys.**, 1988, **60**, 781-850.
- [437] M. Wolszczak, J. Kroh y M.M. Abdel-Hamid. **Radiat. Phys. Chem.**, 1995, **45**, 71-78.
- [438] A.H.E. Müller y K. Matyjaszewski. "Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications" Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co (electrónico). Weinheim, 2009. ISBN: 978-3-527-32492-7. p. 2.
- [439] C. De Paz. "Formación de los polímeros sintéticos. Reacciones de adición" [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <<http://www.fullquimica.com/2013/01/formacion-de-los-polimeros-sinteticos.html>>.
- [440] M.C. Clemente. "Procesos de polimerización" Universidad Politécnica de Madrid, 2010 [Consultado: Enero 2017]. Disponible en: <http://ocw.upm.es/ingenieria-quimica/quimica-de-combustibles-y-polimeros/Contenidos/Material_de_clase/qcyp-5.pdf>.
- [441] R.B. Seymour y C.E. Carraher. "Introducción a la química de los polímeros". Ed. Reverté, S.A. Barcelona 1995. p.305.
- [442] H. LUND y M.M. BAIZER. "Organic electrochemistry. An introduction and a guide" 3ª ed. Ed. Marcel Dekker, Inc. USA, 1991, p. 1382.

Capítulo 2

Metodología experimental

En el presente capítulo se incluye una detallada explicación de las técnicas electroquímicas, microscópicas, espectroscópicas, físicas, térmicas y estructurales empleadas en el desarrollo de los objetivos de esta tesis, incluyendo el instrumental y los procedimientos utilizados. Pero también se describen los cálculos realizados para corroborar las conclusiones obtenidas.

Por ello se divide en cuatro apartados principales.

2.1. Técnicas electroquímicas

Los métodos electroquímicos analíticos se clasifican en dos grupos según el régimen de difusión:

- **Transitorios:** cuando el fenómeno de difusión controla el transporte de las especies al electrodo. En este grupo, la intensidad de la corriente es función del tiempo. La electropolimerización en condiciones estáticas es un buen ejemplo.
- **Estacionarios:** cuando la difusión y la convección forzada controlan el transporte de materia hacia el electrodo. En este grupo, la intensidad de la corriente es independiente del tiempo para un potencial definido. La electropolimerización en condiciones dinámicas es un claro ejemplo.

Los *métodos electroquímicos* se dividen en dos grupos:

- **Métodos potencioestáticos:** cuando se mide la intensidad en función del tiempo al aplicar un potencial fijo constante o de variación conocida.
- **Métodos galvanostáticos:** cuando se mide el potencial en función del tiempo al aplicar una intensidad fija constante o de variación controlada.

En un estudio detallado de los procesos redox involucrados suelen aplicarse estas técnicas en estado transitorio (difusión natural). No obstante, también pueden ser aplicadas en condiciones de agitación (difusión forzada). En la presente tesis se aplican en ambas condiciones. Especialmente de tipo *potencioestático* para electropolimerización y estudio del comportamiento electroquímico del material que son respectivamente **Cronoamperometría (CA)**, **Voltamperometría cíclica (CV)** y **Voltamperometría de control (CCV)**. Pero también se ha aplicado la técnica galvanostática llamada **Cronopotenciometría (CP)** [1].

2.1.1. Cronoamperometría (CA)

Técnica potencioestática que consiste en someter la muestra a un salto instantáneo de potencial desde un potencial inicial, E_i , hasta un potencial final, E_f , desde tiempo cero que se mantiene un tiempo determinado. Este salto provoca la aparición de una elevada corriente instantánea y se mide la corriente que fluye por el electrodo, monitorizándolo en función del tiempo. También se produce una variación de concentración de la especie sometida al potencial aplicado con el tiempo. La variación de potencial e intensidad respecto al tiempo en una cronoamperometría genérica se recoge en la Fig. 2.1.

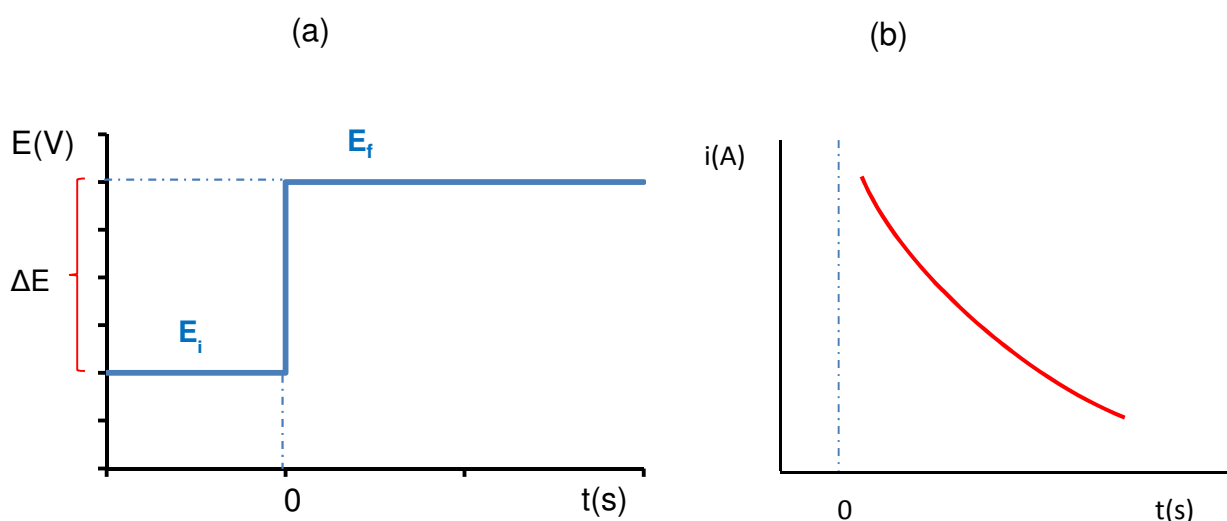


Fig. 2.1. Técnica de cronoamperometría transitoria: (a) Señal fijada de salto de potencial en función del tiempo y (b) Respuesta intensidad/tiempo del sistema [Basada en [2]].

El electrodo de trabajo se somete al potencial inicial, E_i , o de la doble capa eléctrica formada en la interfase entre electrodo y disolución. Al producirse el salto de potencial, la doble capa eléctrica se ajusta al nuevo potencial, E_f , y aparece un pico inicial en el registro de la variación de la densidad de corriente respecto al tiempo.

Para que el monómero se oxide en el ánodo y polimerice, el salto de potencial debe ser de cero a valores positivos o de valores negativos a positivos. Si fuese de valores positivos a negativos o de valores poco negativos a más negativos se obtendría la reducción del monómero que no conduciría a polimerización. Por tanto, en la oxidación disminuye la concentración de monómero y la densidad de corriente también se reduce hasta estabilizarse. Para un electrodo plano, la relación intensidad/tiempo sigue la ecuación de Cottrell (ec. 2.1) [2, 3]:

$$I = nFAC^* \cdot \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2} + i_c \quad (2.1)$$

Donde n es el número de electrones promedio transferidos en el proceso, F es la constante de Faraday ($\approx 96475 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), A es el área del electrodo (cm^2), C^* es la concentración de las especies electroactivas ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$), D es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) y t es el tiempo de proceso (s). El primer término de la expresión (2.1) es la *corriente farádica* (i_f), también proporcional al área del electrodo.

El segundo término de la ecuación (2.1), i_c , es la corriente *capacitiva producida* por la carga y descarga de la doble capa eléctrica, que a tiempos cortos ($< 50 \mu\text{s}$) desaparece. Se puede calcular con la expresión (2.2) [2]:

$$i_c = \frac{\Delta E}{R} \cdot \exp\left(-\frac{t}{R\cdot C}\right) \quad (2.2)$$

En la que R es la resistencia de la disolución (independiente del área del electrodo, en Ω), C es la capacidad de la doble capa (proporcional al área del electrodo, en F), t es el tiempo del proceso (s) y ΔE es el salto de potencial (V).

En la ecuación (2.1), la intensidad de corriente es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo. La evolución de las corrientes farádica y capacitiva con el tiempo aparece en la Fig. 2.2. En parte de la presente tesis se ha aplicado cronoamperometría en dos casos: estado estacionario de disolución y electrodo, y convección forzada de la disolución con electrodo estacionario, conseguida con agitación de la disolución dentro de la celda electrolítica. En la Fig. 2.3 se recoge un ejemplo de dos cronoamperogramas de PEDOT realizados a 1,4 V con y sin agitación en el presente trabajo. Puede verse con claridad que en la generación dinámica (con agitación) no se cumple la ecuación de Cottrell.

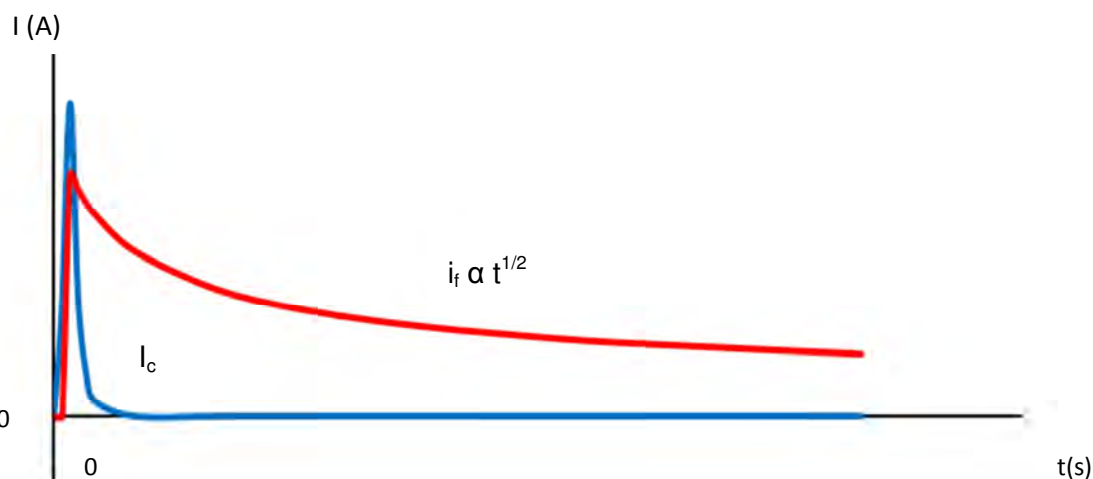


Fig. 2.2. Representación del registro evolutivo de las corrientes farádica y capacitiva con el tiempo en un cronoamperograma típico ^{[Basada en [2]]}.

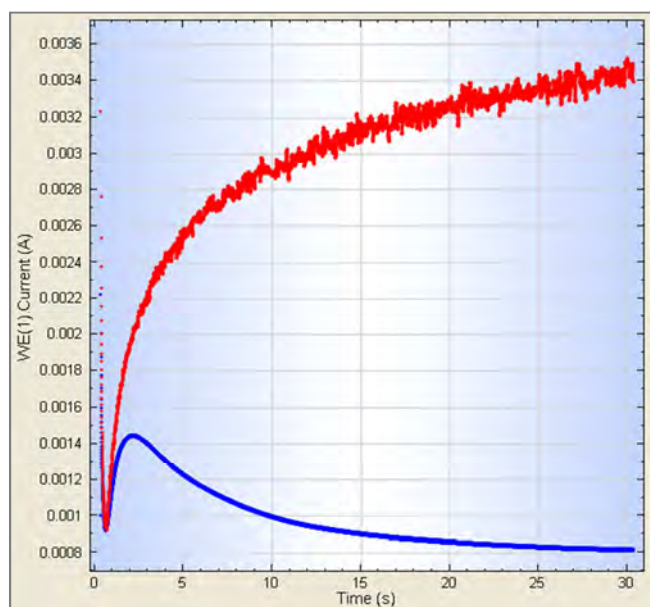


Fig. 2.3. Cronoamperometrías de PEDOT a 30 s sin agitación (azul) y con agitación de 400 rpm (rojo) ^[Producción propia].

2.1.2. Ciclovoltamperometría (CV)

Técnica potenciostática que consiste en aplicar al electrodo de trabajo una señal de potencial triangular en condiciones estacionarias de disolución y electrodo (ver Fig. 2.4). El ciclo puede ser único o repetirse n veces y las velocidades de barrido directo e inverso pueden ser iguales o no, pero en este trabajo sólo se ha considerado la onda triangular simétrica. Al valor de potencial en que se invierte la dirección del barrido se le llama *potencial de inversión* (E_λ) ^[2, 3].

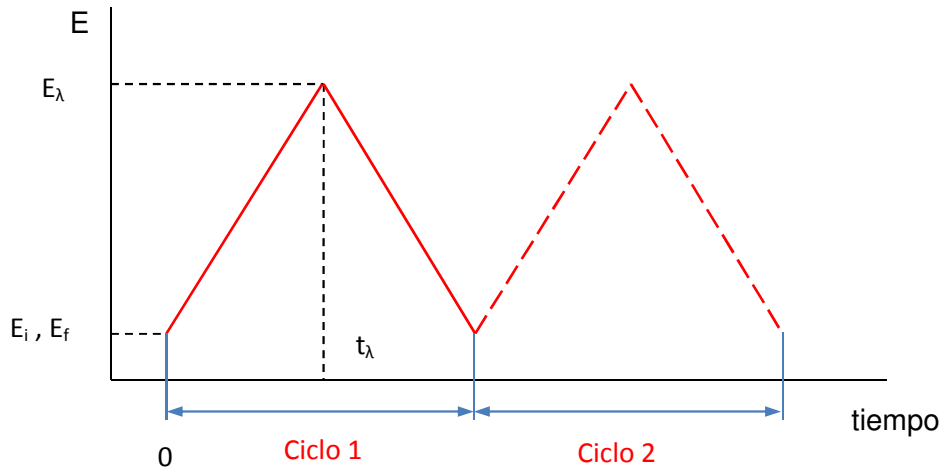


Fig. 2.4. Señal triangular potencial-tiempo fijada en voltamperometría cíclica [Basada en [2]].

El intervalo de potencial de inversión utilizado en cada sistema debe ser aquel en que se produce la oxidación o reducción controladas por difusión del (de los) analito(s) y la dirección de barrido depende de la composición de la muestra. Para polímeros conductores el intervalo de potencial va de valores menores de cero a mayores de cero pues el film se forma por oxidación del monómero sobre el electrodo ^[1].

La respuesta del sistema a una señal triangular es el llamado *voltamperograma cíclico* donde se mide la corriente que atraviesa el electrodo en función del potencial aplicado. En la Fig. 2.5, se representa un voltamperograma cíclico típico de un sistema reversible.

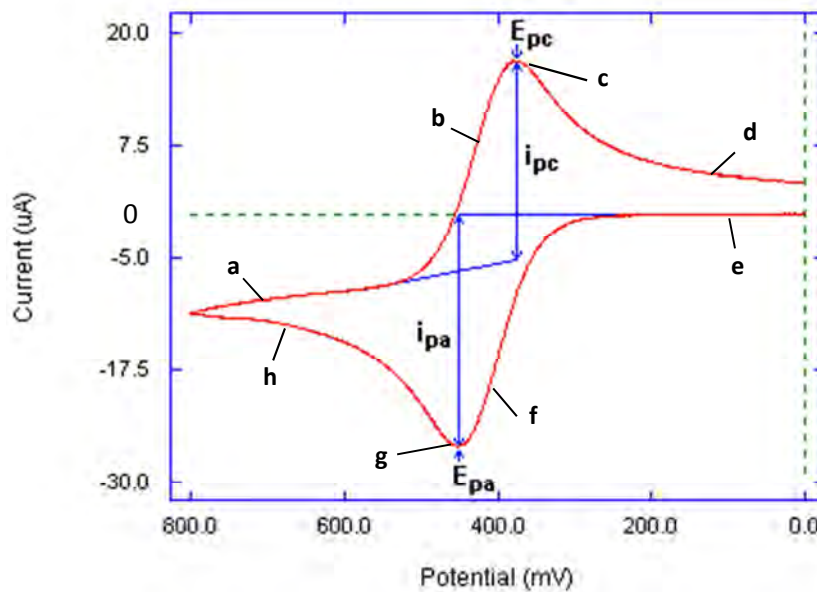


Fig. 2.5. Voltamperograma cíclico de una disolución típica de *j* como electrolito sobre electrodo ^[4].

Durante el barrido directo (*abcd*), se alcanza el potencial para provocar la oxidación de la especie *j* y se crea una corriente anódica (i_a) que aumenta hasta que la concentración inicial de *j* en la superficie del electrodo tiende a cero (*c*). La corriente se reduce mientras se agota la especie *j* en las cercanías del electrodo por conversión en j^+ oxidada (*d*). Cuando se invierte la dirección del barrido de potencial (*efgh*), la reducción comienza en cuanto se llega a valores negativos de intensidad (*e*) hasta que el potencial aplicado provoca la reducción de la j^+ acumulada. Ésta se observa por la aparición de una corriente catódica (i_c) que aumenta al reducirse el potencial hasta agotar la j^+ cerca del electrodo (*f*), produciéndose un pico de corriente (*g*) que disminuye. Los parámetros de interés en esta técnica son: corrientes de pico, i_{pa} y i_{pc} , y su relación i_{pa}/i_{pc} ; potenciales de pico anódico (E_{pa}) y catódico (E_{pc}) y su diferencia ($E_{pa} - E_{pc}$) [2].

La voltamperometría cíclica se ha aplicado en este estudio como método cualitativo de identificación de los monómeros EDOT y NMPy en la solución antes de la polimerización, como puede verse en el ejemplo de voltamperogramas cíclicos en la Fig. 2.6. Los potenciales de oxidación de los dos monómeros son muy coincidentes, por eso se trabaja al mismo potencial de generación y también en las ciclovoltamperometrías de EDOT y NMPy.

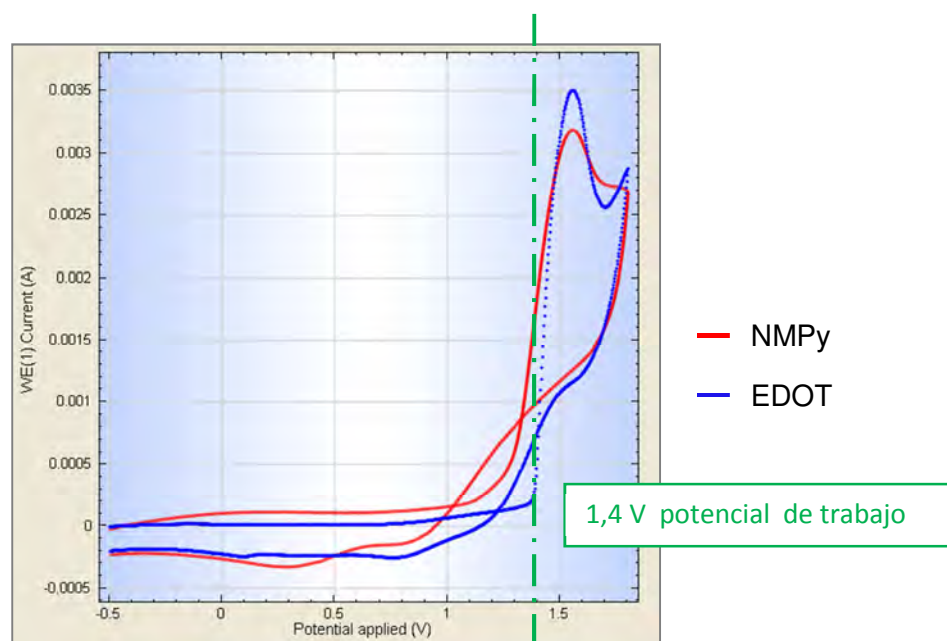


Fig. 2.6. Voltamperogramas cíclicos de EDOT y NMPy [Producción propia].

2.1.2.1. Ciclovoltamperometría de control (CCV)

Derivada directamente de la técnica anterior, permite estudiar los mecanismos de las reacciones químicas mediante la aplicación de ciclos redox sucesivos [5]. Pero

también permite determinar dos parámetros importantes como son la electroactividad y la electroestabilidad de un polímero conductor ^[6]. La *electroactividad* se define como la capacidad redox de almacenamiento de carga del polímero, mientras la *electroestabilidad* es la resistencia del polímero a perder su electroactividad, después de un determinado número de ciclos redox repetidos. Cuanto mayor es el número de ciclos redox sucesivos necesario para reducir en un porcentaje determinado la electroactividad de un polímero conductor (o de un material electroactivo en general), mayor es su electroestabilidad.

La electroactividad se ha evaluado determinando la carga eléctrica incorporada al film de polímero en el primer ciclo redox aplicado sobre él en una celda de control (en rigor, la determinación se realiza en el segundo ciclo redox, tal y como más adelante se comenta). La electroestabilidad se ha evaluado realizando series de ciclos redox repetidos en el mismo intervalo (o ventana) de potencial y se ha calculado, generalmente, para cada dos, cinco o diez de ciclos la relación entre las cargas máximas del ciclo estudiado respecto a la del primer (segundo) ciclo, dependiendo del número total de ciclos repetidos.

Tras un primer voltamperograma de partida (para la estructuración molecular de la superficie del film de polímero conductor), el film de polímero está listo para ser estudiado con esta técnica. El voltamperograma de un ciclo redox completo presenta un área cerrada dentro de la curva. La parte superior de la curva corresponde a la intensidad registrada en el llamado “barrido anódico” o barrido de oxidación, mientras que la parte inferior de la curva corresponde al “barrido catódico” y registra la intensidad en el proceso de reducción. La carga incorporada al polímero en una voltamperometría de control, se puede determinar por integración de la intensidad anódica respecto al tiempo transcurrido (que es proporcional al potencial, pues como ya se ha explicado, en la voltamperometría cíclica el potencial se modifica a velocidad constante). Cualquier software de los potenciostatos actuales posee esta opción de integración de la intensidad, y suministra fácilmente la carga que se va acumulando en el barrido de oxidación. El valor de la carga acumulada al máximo potencial de oxidación es la carga total incorporada al polímero. Un material muy electroactivo es capaz de desprender esta misma carga en el barrido catódico, y quedar listo para absorber de nuevo la misma carga de oxidación en un nuevo proceso redox con el mismo intervalo de potencial. La repetición de forma sucesiva de dos ciclos redox permite apreciar gráficamente esta capacidad redox de almacenamiento de carga (la denominada electroactividad), ya que el siguiente ciclo se solapará totalmente con el anterior. La Fig. 2.7 representa un ciclo voltamperograma con área interior que distingue entre carga de oxidación (positiva) y de reducción (negativa).

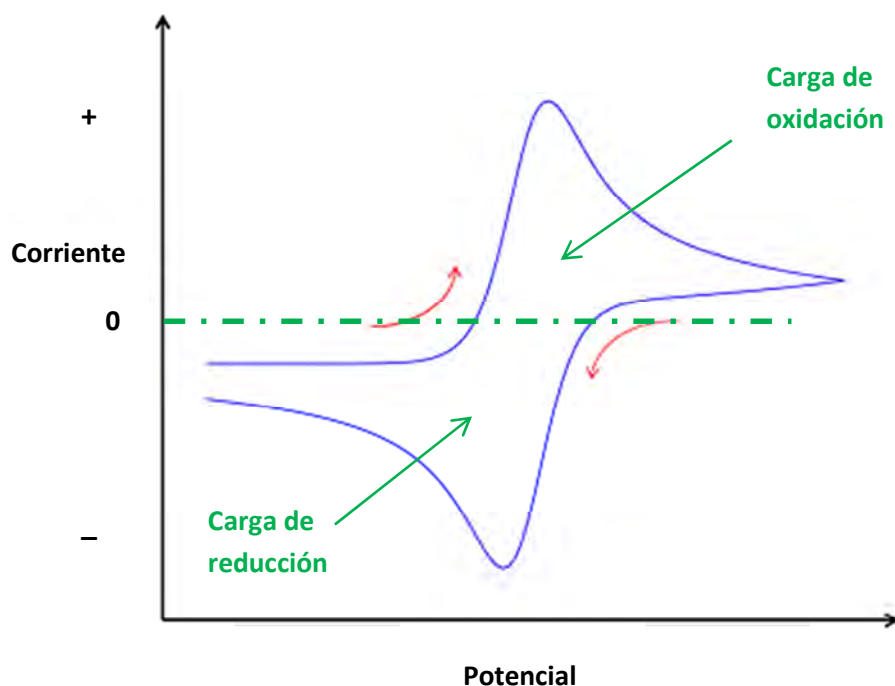


Fig. 2.7. Cargas de oxidación (positiva) y de reducción (negativa) en un voltamperograma cíclico ^{[Basada en [7]]}.

Si se realiza un número elevado de repeticiones de ciclos redox sucesivos se puede determinar la estabilidad electroquímica o electroestabilidad del polímero. De forma gráfica se observará la evolución de las áreas obtenidas dentro de las curvas voltamperométricas, es decir, si se produce o no su reducción con respecto al ciclo anterior. Cuando el área entre las curvas catódica y anódica se mantiene aproximadamente constante entre ciclos, el polímero es electroestable. Cuando el polímero presenta áreas decrecientes entre ciclos sucesivos va perdiendo electroactividad a cada ciclo, lo que es síntoma de degradación del film y por tanto de que el polímero no es electroestable.

Determinando por integración la carga total incorporada al polímero en el barrido de oxidación del ciclo n (como se ha indicado más arriba), y comparándolo con la carga incorporada en el primer ciclo redox (en realidad, con el segundo ciclo, pues como ya se ha explicado antes, el primero es para la preparación del film) se puede evaluar cuantitativamente el porcentaje de reducción de la capacidad redox de almacenamiento de carga del material. Es decir, se puede cuantificar fácilmente la pérdida de electroactividad de un film de polímero tras un determinado número de ciclos redox.

En nuestros estudios experimentales, las ciclovoltamperometrías de control se han aplicado sobre films de polímero generado por cronoamperometría en el mismo electrodo de trabajo. Estas muestras se han sumergido en una solución 0,1 M de LiClO_4

en acetonitrilo y se han sometido a ciclos repetidos de voltamperometría cíclica entre un potencial inicial y un potencial final reverso, a una velocidad de barrido de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Así el polímero se ha sometido a reducciones y oxidaciones alternas y repetidas, 16, 25, 50, 100, llegando a 500 en algún trabajo. Los potenciales E_i y E_f de la Fig. 2.4 en nuestro caso han sido $-0,5 \text{ V}$ y E_λ , por su parte, $1,6 \text{ V}$ respectivamente para PEDOT y PNMPy cuando el disolvente es acetonitrilo o $-0,5$ y $1,1 \text{ V}$ respectivamente para PEDOT en solución acuosa. Se ha empezado por un potencial de reducción y se ha finalizado por un potencial variable según la naturaleza del polímero. En este caso, E_i y E_f son poco negativos y E_λ es algo superior al potencial de generación ($1,4 \text{ V}$ en ACN o $1,1 \text{ v}$ en agua) para evitar degradaciones importantes. Los ejemplos de ciclovoltamperogramas de control del PNMPy y PEDOT obtenidos de disoluciones $2\cdot 10^{-3} \text{ M}$ de NMPy y EDOT con $0,1 \text{ M}$ de dopante perclorato de litio (LiClO_4), en acetonitrilo que se muestran en la Fig. 2.8, forman parte de los registros realizados para la presente tesis. La velocidad de barrido siempre fue de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

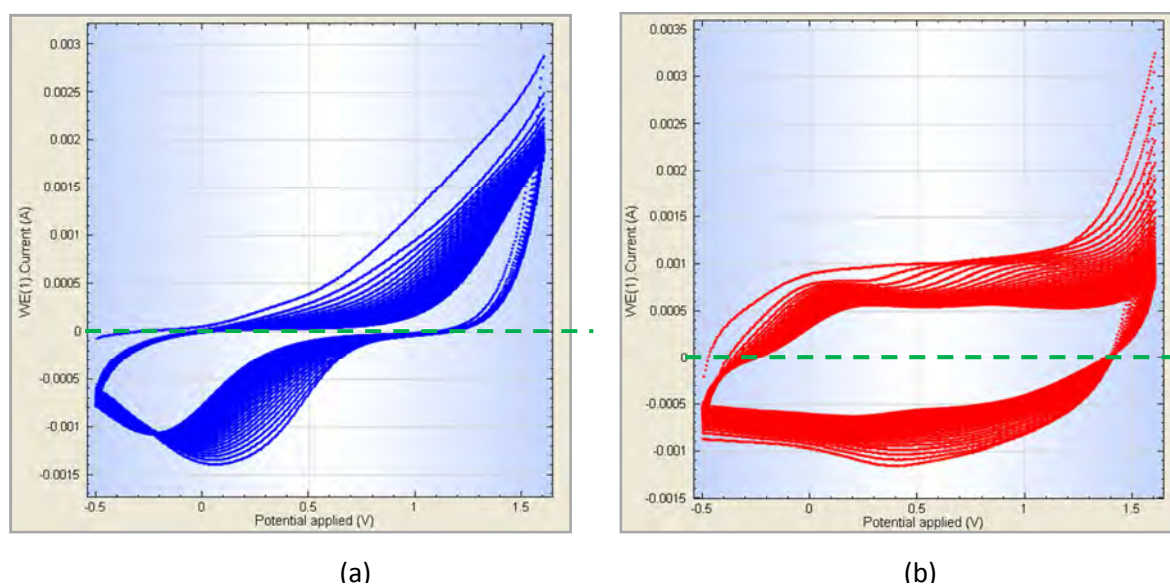


Fig. 2.8. Ciclovoltamperometrias de control a 50 ciclos de soluciones $2\cdot 10^{-3} \text{ M}$ de: a) PNMPy y b) PEDOT, obtenidos con $0,1 \text{ M LiClO}_4$ en acetonitrilo ^[Producción propia].

2.1.3. Cronopotenciometría (CP)

Es una técnica galvanostática en la que se aplica una corriente constante o un pulso de corriente sobre la muestra y la respuesta del sistema es un potencial que varía con el tiempo. A la respuesta se le denomina *cronopotenciograma*. Su forma depende de los cambios de concentración de las especies oxidada (Ox) y reducida (Red) en la superficie del electrodo durante el proceso. El potencial del sistema antes del salto de intensidad es el *potencial de circuito abierto* (E_{oc}) que depende de la relación entre las

concentraciones de Ox y Red inicial de la disolución. En la Fig. 2.9 se representan la señal de entrada (a) y la de salida (b) de una cronopotenciometría. El salto de potencial que se produce al aplicar el salto de corriente, si el sistema es reversible, sigue la ecuación de Nerst. Al pasar el tiempo, el cambio de potencial es gradual y se debe a la conversión de Ox en Red y la variación del cociente de concentraciones. Cualquier otro salto de potencial se debe a la reducción de otra especie Ox o en caso negativo del disolvente o del electrolito soporte. Para un tiempo τ llamado *tiempo de transición*, la velocidad de reducción de Ox es independiente de la corriente y queda controlada por la difusión de Ox a la superficie del electrodo. El reactivo Ox tiende a reducir su concentración a cero para convertirse en producto Red [2, 8, 9].

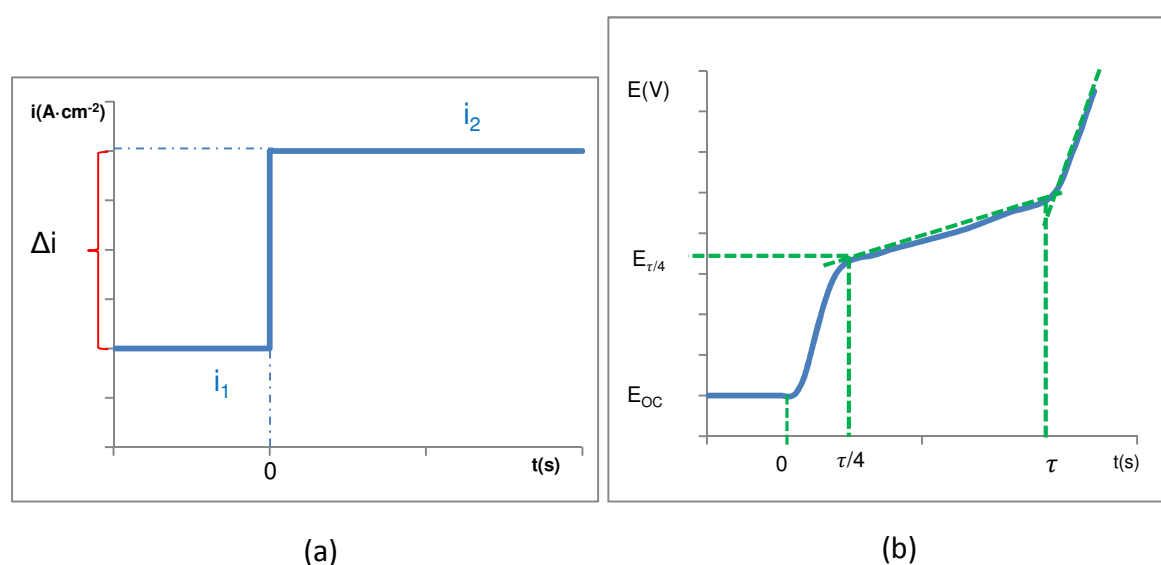


Fig. 2.9. Esquemas de representaciones de una cronopotenciometría genérica: (a) señal de entrada y (b) respuesta del sistema [Basados en [2]].

Esta técnica permite controlar el estado de oxidación de la especie electroactiva. Bajo la corriente aplicada, el monómero es oxidado en el ánodo para obtener el film de polímero [2, 8, 9]. Si la difusión es lineal y sin problemas cinéticos, la relación entre corriente aplicada y tiempo de transición viene dada por la ecuación de Sand (ver ecuación (2.3)):

$$\frac{i \cdot \tau^{1/2}}{C} = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot \pi^{1/2}}{2} \quad (2.3)$$

Donde τ es el tiempo de transición (s), C es la concentración de la especie electroactiva en el seno de la disolución ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), n es el número de electrones intercambiados en el proceso, F es la constante de Faraday ($\approx 96475 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), i es densidad de corriente ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$), A es el área del electrodo (cm^2) y D es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) [2].

Una técnica derivada es la *cronopotenciometría de pulso recurrente o cíclica* en la que el pulso de corriente se repite n veces según se determine. Con ello se consiguen ciclos de carga y descarga sucesivos ^[2]. Esta técnica se puede utilizar para caracterizar PC's en aplicaciones electrónicas como supercapacitores.

Como ejemplo de un experimento cronopotenciométrico, se puede citar las cronopotenciometrías realizadas en uno de los trabajos de esta tesis donde se fija la densidad de corriente en $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante 900 s, registrando el potencial del electrodo de trabajo (que está recubierto de un film de polímero conductor compuesto de PEDOT y PNMPy), respecto del paso del tiempo, estando los electrodos sumergidos en una solución 0,1 M de LiClO_4 en acetonitrilo. Se utiliza para determinar el perfil de potencial al que se adapta la muestra según su resistencia a la transferencia de electrones.

2.1.4. Condiciones de aplicación de las técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas empleadas en la presente tesis persiguen producir la electropolimerización o generación de los polímeros conductores, de los materiales compuestos con base de polímero conductor y la caracterización posterior de sus propiedades electroquímicas.

Así mediante la oxidación del monómero por aplicación de una corriente eléctrica se va formando una película de polímero conductor sobre un sustrato metálico en una celda de tipo electrolítico. Los diferentes elementos utilizados para la consecución de este fin, se definen a continuación.

2.1.4.1. Celdas electroquímicas

Las celdas electroquímicas o reactores donde tienen lugar las reacciones electroquímicas son de dos tipos ^[2]:

- a) *Celdas electrolíticas* en las que se producen transformaciones químicas en sustancias disueltas sometidas a *electrólisis* por el paso de una corriente eléctrica a través de los electrodos sumergidos y de todos los elementos incluidos en el sistema, es decir, los conductores y los instrumentos. Estas reacciones electroquímicas se producen en la interfase electrodo/disolución. Las transformaciones son de tipo redox o transferencia de electrones. Los electrodos actúan de soporte de los electrones y la disolución permite su transporte desde las sustancias que se electrolizan en disolución (es el *conductor iónico*) a los electrodos (son el *conductor electrónico*). El consumo de sustancia se produce en la interfase electrodo/disolución y el proceso continúa con la

llegada constante de moléculas de monómero desde el seno de la solución hacia la interfase, pero simultáneamente hay una salida del producto de la reacción de la interfase. En el caso de la electrogeneración de polímeros conductores se produce su deposición convenientemente dopados en forma de fina película en el electrodo de trabajo.

b) *Celdas galvánicas* en las que las transformaciones químicas de las sustancias son espontáneas y suministran energía eléctrica. Los dispositivos reciben el nombre de pilas o baterías.

Las diferencias entre uno y otro tipo de celdas son:

- En las electrolíticas debe aplicarse corriente eléctrica externa y en las galvánicas producen dicha corriente.
- Las galvánicas son espontáneas mientras las electrolíticas no.
- Ánodo y cátodo tienen polaridad inversa en ambos tipos. El flujo de electrones va del polo negativo (ánodo) al positivo (cátodo) en las galvánicas y va del polo positivo (ánodo) al negativo (cátodo) en las electrolíticas.

En la celda se prepara una solución de monómero y dopante en un disolvente adecuado. Para evitar reacciones indeseables debe trabajarse en atmósfera inerte de nitrógeno.

Todas las polimerizaciones y ensayos electroquímicos se realizaron en una celda electrolítica con tres electrodos conectados al potencióstato-galvanostato como se muestra en el esquema de la Fig. 2.10 ^[2, 3].

Las celdas que se han usado son de vidrio incoloro y también de color topacio (ver Fig. 2.11). Las primeras se pueden utilizar en la electropolimerización de EDOT, pues este monómero es estable y no presenta fotosensibilidad. Las segundas son más adecuadas para electropolimerizar NMPy pues evitan posibles reacciones fotoquímicas indeseables que puede sufrir este monómero. Tanto la transparencia como la capacidad de bloqueo de la radiación ultravioleta del vidrio son cualidades muy valiosas para el seguimiento visual de la evolución de la reacción de polimerización, a la vez que se evita la posibilidad de producción de reacciones secundarias.

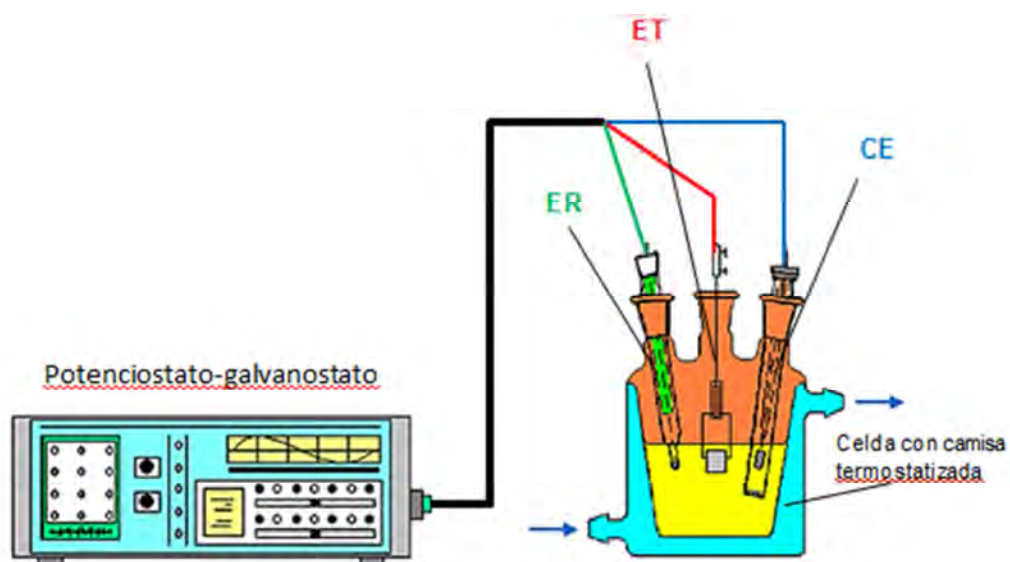


Fig. 2.10. Esquema de conexiones entre el potenciostato-galvanostato y los electrodos de la celda electroquímica (elaborado con material de ^{[Adaptado de [1]]}).

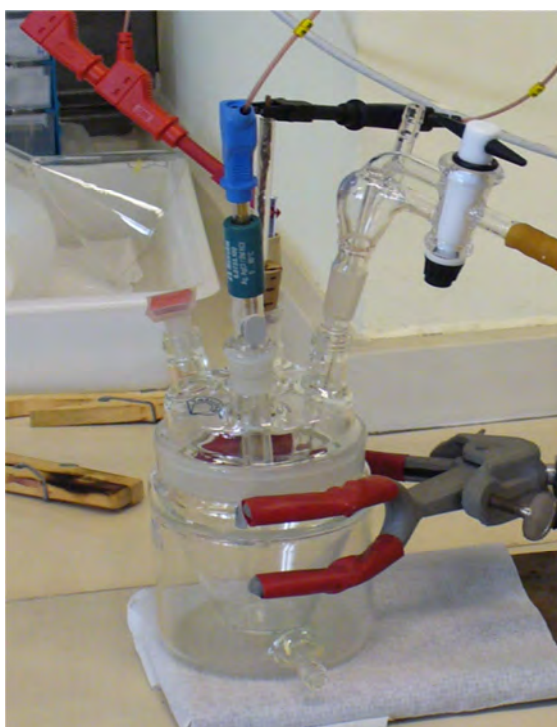


Fig. 2.11. Detalle de las celdas electroquímicas usadas en la electropolimerización de películas de PEDOT en condiciones estáticas (izq.) o dinámicas (der.). Se observan los electrodos y el burbujeador ^[Producción propia].

2.1.4.2. Electrodos utilizados

Los electrodos aplicados en la presente tesis se muestran en la Fig. 2.12 y son:

- **Electrodo de trabajo:** actúa de ánodo, es el polo positivo y sobre él se deposita el polímero oxidado. Está constituido por placas de acero inoxidable AISI 316 de una

anchura de 1 cm y una longitud de unos 15-16 cm (ver Fig. 2.12 (a.1)). La superficie total recubierta en un proceso habitual de electrogeneración de polímero es de 2 ó 4 cm², (1 x 1 cm² o 2 x 2 cm²) dependiendo del estudio. Para el estudio masa-carga se requieren placas de menor longitud que necesitan un sencillo dispositivo para poder ser sujetadas a la celda (ver Fig. 2.12 (a.2)). Para las observaciones por SEM, la superficie del electrodo de trabajo se reduce a 1 cm² como aparece en la punta del dispositivo mostrado en la Fig. 2.12 (a.3).

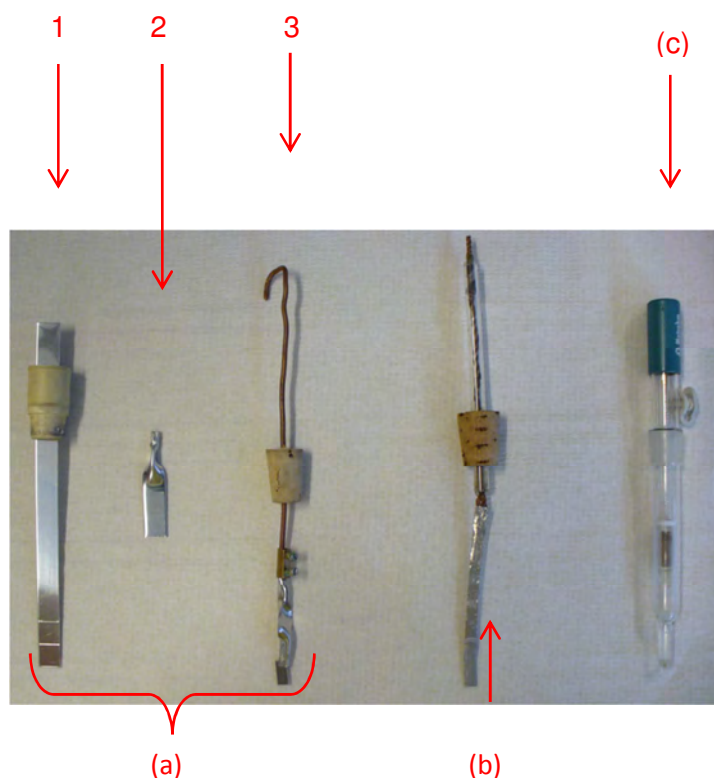


Fig. 2.12. Electrodos utilizados en el presente estudio. (a) De trabajo de acero inoxidable AISI 316: 1. placa larga; 2. placa corta y 3. placa para SEM con dispositivo adaptador; (b) contraelectrodo y (c) electrodo de referencia ^[Producción propia].

- **Contraelectrodo:** actúa de cátodo y es el polo negativo. Consiste en lámina de acero inoxidable AISI 316 de una anchura de 0,5 cm y longitud de 10 cm (ver Fig. 2.12 (b)). En algunos estudios se han utilizado también, placas de acero inoxidable AISI 316 de iguales dimensiones que los electrodos de trabajo.
- **Electrodo de referencia:** es un electrodo de Ag/AgCl(s) lleno de solución acuosa de KCl saturada ($E^0 = 0,222V$ respecto al electrodo de hidrogeno estándar a 25°C). Todos los potenciales indicados en esta tesis se refieren a este electrodo (ver Fig. 2.12 (c)).

2.1.4.3. Procedimiento operativo

En este apartado se incluyen todas las operaciones que se han repetido en los trabajos aunque algunas de las condiciones hayan cambiado ligeramente.

El método de trabajo que se ha utilizado se ha descrito en trabajos anteriores ^[10, 11]. Consiste en utilizar tres electrodos que se han sumergido en 50 mL de la disolución que llena una celda de un compartimiento con forma troncocónica (ver Fig. 2.11). Las soluciones de generación para las electropolimerizaciones han contenido 10 mM de monómero (EDOT o NMPy) en todos los trabajos. Pero, en los trabajos del *capítulo 3* se han realizado ensayos con 2 mM de monómero. En todos los trabajos las soluciones de generación han contenido también 0,1 M del electrolito dopante perclorato de litio (LiClO_4) en acetonitrilo, agua desionizada o una mezcla (según ensayo). En el trabajo del *apartado 3.2* se han realizado ensayos con 50 mM y 20 mM del mismo electrolito en acetonitrilo. La generación del film de polímero se ha realizado en todos los trabajos por cronoamperometría (CA) a un potencial constante de 1,40 V si el disolvente es acetonitrilo o de 1,10 V en caso de utilizar agua desionizada total o parcialmente. En agua no se puede superar el potencial de formación de oxígeno elemental. Los tiempos de aplicación de los potenciales en las cronoamperometrías (CA) han sido diferentes dependiendo de cada ensayo: 100 120, 180, 300 y 600 s para films monocapa; de 10 a 300 s para capas de PEDOT en tricapas, de 30 a 600 s por capa de PNMPy para las tricapas y 60 s por capa de Cu. No obstante, para pruebas de productividad θ_{PEDOT} ha oscilado entre 10 s y 1500 s lo que se especifica en cada trabajo.

Todas las soluciones de control preparadas para caracterizar las propiedades eléctricas de los materiales se han compuesto de 0,1 M de LiClO_4 en acetonitrilo. Para realizar dicha caracterización se han aplicado ciclovoltamperometrías repetidas (CV) con potencial inicial y final de -0,50 V, mientras el potencial de retorno es de 1,6 V. La velocidad de barrido ha sido siempre de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. El número de ciclos aplicados en las CV ha oscilado entre diferentes valores: de 16 hasta 500 dependiendo de los objetivos perseguidos en cada trabajo.

Las masas de monómeros y electrolito dopante se han determinado en una balanza SCALTEC SBC32 de precisión $2\cdot 10^{-4}$ g.

Los experimentos electroquímicos se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno (pureza de 99,995%) y a 25°C. En la Fig. 2.13 se observa una fotografía del montaje utilizado durante toda la tesis.

Para generar las tricapas de PC se han preparado dos celdas electroquímicas y se ha aplicado el método layer-by-layer (LbL) como en trabajos anteriores ^[12-14]. Esta técnica se ha utilizado en dos trabajos: el *trabajo 3.1* del capítulo 3 y el del *capítulo 5*. En una de las celdas el monómero fue EDOT en los dos casos y en la otra NMPy en el primer caso o NMPy con montmorillonita (MMT) en suspensión en el segundo. El electrodo de trabajo se ha sumergido alternadamente en una y otra celda, de forma que en cada paso se ha generado una capa de polímero primero sobre acero y después sobre una capa previa de PC. En la figura 5.1 se representa un esquema ilustrativo del método LbL para el caso del trabajo del capítulo 5.

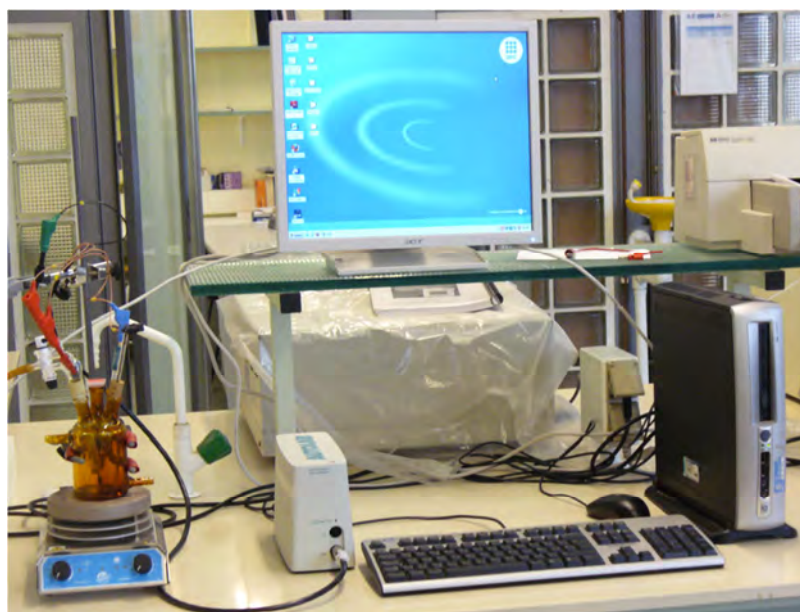


Fig. 2.13. Montaje de la celda electroquímica conectada al potenciostato y al ordenador PC ^[Producción propia].

2.1.4.4. Potenciostato-galvanostato

Para realizar las diferentes electropolimerizaciones y registros electroquímicos de caracterización de los materiales generados se han utilizado dos potenciostato-galvanostatos. Ambos son de la marca AUTOLAB y están conectados a un PC para su control con un software específico. Uno ha sido el modelo PGSTAT 101 y el otro ha sido el modelo PGSTAT 302N (o AUTOLAB PGSTAT 30/FRA 2 system), el primero controlado con el software NOVA 1.6 y el segundo con el software GPES.

El potenciostato-galvanostato es un dispositivo que controla la intensidad, el potencial y las intensidades anódica y catódica que atraviesan la celda electroquímica. Se ha empleado como potenciostato en métodos dinámicos en que debe controlarse el potencial del electrodo de trabajo. Nos ha permitido determinar las cargas obtenidas en

la generación y en las ciclovoltamperometrías de control por integración de la intensidad respecto al tiempo.

En la Fig. 2.14 se muestran fotografías de los dos potencióstato-galvanostatos utilizados en el desarrollo de los objetivos de la presente tesis.



Fig. 2.14. Potencióstato-galvanostatos AUTOLAB utilizados en los estudios experimentales: (izq.) PGSTAT101 y (der.) PGSTAT302N ^[Producción propia].

2.1.4.5. Compuestos químicos y materiales empleados

Los monómeros 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) y N-metilpirrol (NMPy) con calidad de reactivo analítico fueron adquiridos a Aldrich y se utilizaron sin purificación posterior. Para evitar reacciones indeseadas se han mantenido refrigerados entre 3 y 5°C pero deben la alcanzar temperatura ambiente antes de preparar las disoluciones.

El electrolito dopante perclorato de litio anhidro ($\geq 95\%$) de la misma calidad que los monómeros, fue suministrado por Sigma-Aldrich. Dado que debe mantenerse anhidro, se ha conservado en estufa (P-SELECTA, mod. Contern) a 80°C antes y después de los experimentos. Y antes de preparar las disoluciones ha requerido enfriamiento hasta temperatura ambiente.

El cloruro de cobre (II) o CuCl_2 fue proporcionado también por Sigma-Aldrich y se utilizó también sin purificación posterior.

El sólido pulverulento óxido de molibdeno (VI), MoO_3 , fue adquirido a Aldrich y fue exfoliado con la técnica de sonicación por ultrasonidos como se explica en el apartado 2.4.6.

La arcilla montmorillonita (MMT) de calidad reactivo analítico fue suministrada por Sigma-Aldrich y fue exfoliada con la técnica de sonicación por ultrasonidos como se explica más adelante en el apartado 2.4.6.

El disolvente acetonitrilo de calidad para HPLC fue suministrado por Panreac o Sigma-Aldrich y se utilizó sin purificación posterior. El agua utilizada fue agua desionizada de pH neutro.

2.1.5. Limpieza del material

La limpieza del material ha debido ser lo más escrupulosa posible. Todo el material de vidrio antes de ser utilizado y tras entrar en contacto con el monómero (EDOT o NMPy) se ha limpiado sumergiéndolo en una disolución acuosa 0,3 M de peróxido de hidrogeno y 3,8 M ácido sulfúrico durante un mínimo de 12 h, para eliminar restos de monómero no reaccionado. Esta mezcla se ha reutilizado devolviéndola a su botella. Tras las 12 h, el material de vidrio se ha enjuagado tres veces con agua corriente, tres más con agua desionizada y otras tantas con acetona. Para eliminar la acetona residual y evitar la humedad ambiental se ha almacenado el material en la estufa a 80°C, junto a la sal dopante.

El material de vidrio que no ha tenido contacto con el monómero, después de cada experimento, se ha enjuagado con agua corriente, con agua desionizada y finalmente con acetona en la misma secuencia que en el párrafo anterior. Todos los disolventes y disoluciones agotadas residuales se recogen en el bidón de “Disolventes orgánicos no halogenados”. En espera del siguiente ensayo y para eliminar la acetona residual se introduce en la estufa a 80°C.

Los electrodos de trabajo y el contraelectrodo después de cada ensayo se limpian cuidadosamente con etanol y después con acetona para eliminar todo resto de polímero del ensayo precedente. Después se elimina la acetona con corriente de aire comprimido. El electrodo de referencia se mantiene entre ensayos sumergido en solución de cloruro de potasio 3 M. Su limpieza se realiza con agua desionizada.

2.2. Técnicas microscópicas

2.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Es una técnica potente de observación que permite detallar la topografía y el relieve de la superficie de un material utilizando un haz de electrones como radiación incidente sobre la muestra. Para ello los electrones son generados en un filamento

metálico y deben acelerarse en un campo eléctrico de elevada diferencia de potencial (0,1 a 30 kV), cuyos valores menores se usan en muestras sensibles como las biológicas o aislantes. El haz de electrones se enfoca hacia la muestra con lentes condensadoras (centran y dirigen el haz de electrones) y lentes objetivas (controlan la cantidad de electrones del haz). Con bobinas deflectoras se asegura el barrido del haz por toda la muestra. La interacción de la energía del haz de electrones con los átomos de la muestra produce la emisión de electrones secundarios provenientes de los átomos de dicha muestra. Éstos son recogidos por el detector que convierte su energía cinética en luz visible que es amplificada y convertida en energía eléctrica que permite la observación de la superficie de la muestra en una pantalla (ver Fig. 2.15). El detector trabaja bajo un alto vacío para obtener medidas rigurosas.

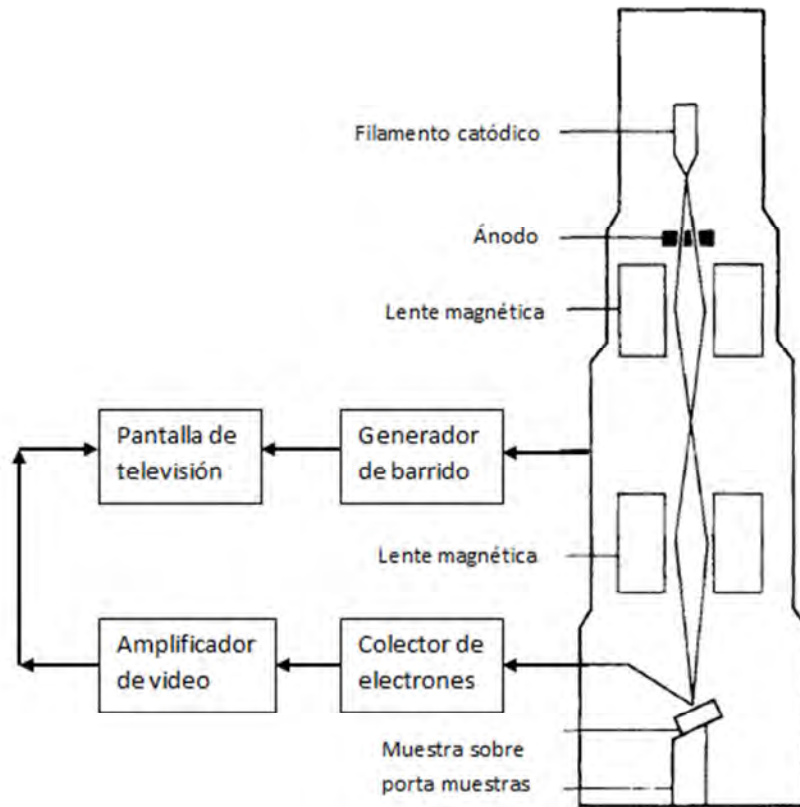


Fig. 2.15. Esquema simple de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido ^[14].

La técnica tiene una gran profundidad de campo, alta resolución y permite elevadas ampliaciones de las muestras con imágenes tridimensionales ^[15].

El aparato con el que se han realizado todos los estudios morfológicos con esta técnica es un microscopio electrónico de haz de iones focalizados (Focussed Ion Beam) marca Zeiss modelo Neon 40, equipado con un sistema de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX) que se muestra en la Fig. 2.16, disponible en el Centre de

Recerca en Ciència i Enginyeria Multiescala de Barcelona (antiguo Centre de Recerca en Nanoenginyeria, CRnE) ^[16]. El barrido SEM se ha realizado a 3 kV.

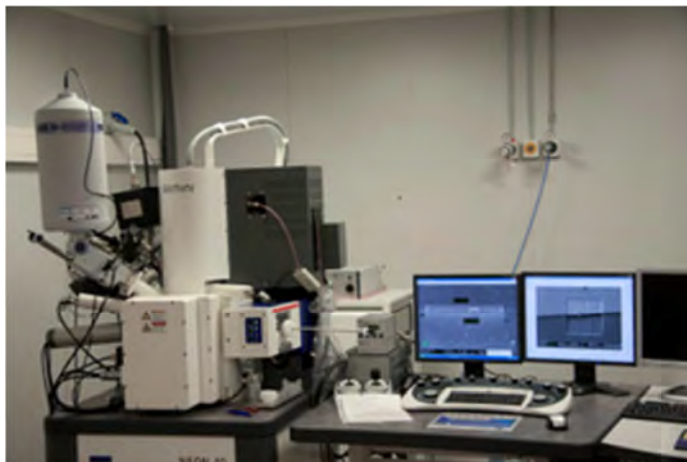


Fig. 2.16. Fotografía del microscopio electrónico de barrido disponible en el CEMB y utilizado en este trabajo ^[16].

El propio microscopio dispone de un sistema de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (espectroscopia EDX) para dar información sobre la composición elemental de las muestras.

Las muestras sometidas a SEM para la presente tesis fueron recubiertas de una capa de carbono para que fueran suficientemente conductoras, un requisito indispensable para obtener buenas imágenes SEM.

2.2.2. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

Es una técnica que mide las fuerzas de interacción entre la superficie de una muestra y una punta aguda ($< 100 \text{ \AA}$ de diámetro) a distancias muy pequeñas (2 a 100 Å). Estas fuerzas son de dos tipos: de atracción o de repulsión como las fuerzas de Van der Waals y electrostáticas o sólo de atracción como los puentes de hidrógeno ^[17].

En un microscopio de fuerza atómica (AFM), una palanca flexible (cantilever) en cuyo extremo se coloca una punta afilada recorre la superficie de una muestra manteniendo una pequeña fuerza de interacción constante. Un escáner piezoeléctrico realiza un movimiento de barrido y la interacción entre la punta y la muestra se puede monitorizar gracias al reflejo de un láser en la parte trasera del cantilever, que se recoge en un detector fotodiodo. Éste se divide en 4 segmentos, y las diferencias de voltaje entre los distintos segmentos (de los 2 superiores respecto de los 2 inferiores, normalmente) determinan de forma precisa los cambios en la amplitud o inclinación de oscilación de la punta ^[18] (ver esquema en Fig. 2.17). Con esta técnica se consiguen imágenes que

representan las irregularidades de la superficie y nos permiten conocer la topografía de la superficie de la muestra estudiada. Es muy útil para la caracterización de los materiales poliméricos.

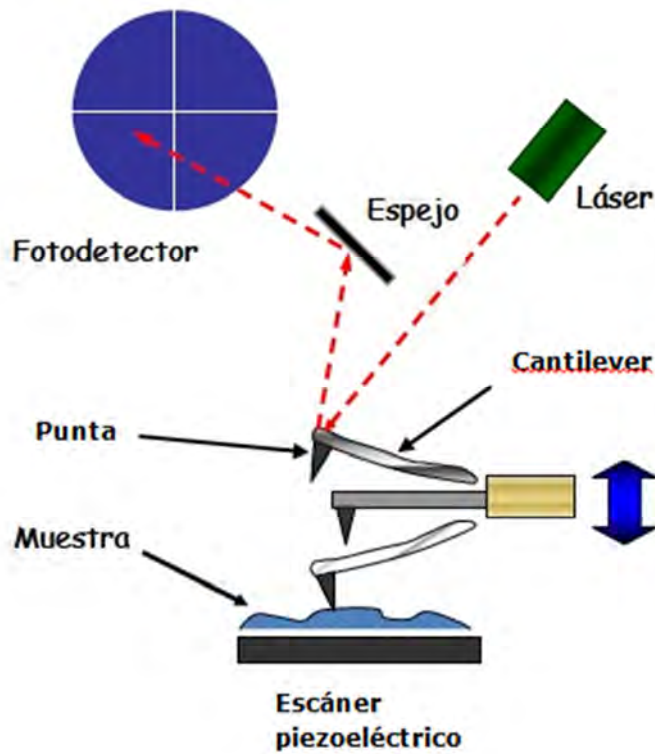


Fig. 2.17. Esquema sencillo de un dispositivo AFM^[17, 19].

La interacción punta/muestra puede realizarse de tres modos representados en la Fig. 2.18, cuyo fundamento es^[17-19]:

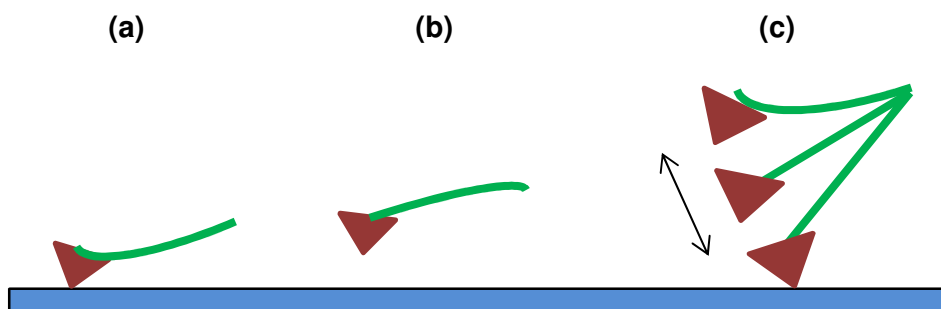


Fig. 2.18. Modos de operación punta-muestra en la técnica AFM: (a) de contacto, (b) de no contacto y (c) intermitente o tapping^[Producción propia].

- *Modo de contacto:* la punta se desliza sobre la superficie de la muestra. Se producen repulsiones entre la punta y la superficie pues su separación es menor a 5 Å. Puede

trabajar manteniendo la fuerza constante o la altura constante. La velocidad de barrido es grande, pero pueden aparecer fuerzas laterales y normales que distorsionen la imagen y dañen las muestras.

- *Modo de no contacto*: la punta vibra con pequeña amplitud y alta frecuencia variable (100 a 1000 Hz) sobre la superficie a una distancia de 10 a 100 Å. Se producen atracciones punta y superficie. Se mantiene la fuerza y se va ajustando la distancia. Menor velocidad de barrido que el modo de contacto, pero no aplica fuerzas sobre la muestra. Se emplea en superficies muy rugosas y sensibles.
- *Modo de contacto intermitente o tapping*: la punta vibra con gran amplitud sobre la superficie a distancia entre 5 y 20 Å. Elimina las fuerzas laterales y de presión. Es menos destructivo que el de contacto y tiene más resolución que el de no contacto. Aunque la velocidad de barrido es un poco menor que en el modo de contacto, la interacción con la muestra también es menor.

También proporciona *imágenes de fase* cuyo contraste se debe a las variaciones de las propiedades de adhesión y viscoelasticidad en la superficie de la muestra. Se realiza en modo tapping y consiste en el retraso en la fase de oscilación de la punta medido en el fotodiodo, con respecto al valor de fase de oscilación proporcionado por el piezo del soporte de la punta.

En los estudios realizados se han usado dos microscopios diferentes: el Dimension 3100 Nanoman AFM y el Multimode de Veeco. En los dos casos se ha usado el controlador NanoScope IV bajo condiciones ambientales y en modo tapping (ver Fig. 2.19). El tamaño de la superficie barrida habitualmente fue de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. La frecuencia de barrido usada fue de 1 Hz ^[16].

Con la aplicación estadística y las herramientas del software NanoScope Analysis versión 1.20 (Bruker), se han determinado tres parámetros:

- a) *Rugosidad promedio cuadrática* (Rq): que es la desviación media de altura tomada en el plano de datos medios.
- b) *Rugosidad media* (Ra): que es la media aritmética de los valores absolutos de los datos de rugosidad recogida.



Fig. 2.19. Fotografías de los microscopios para la determinación AFM marca VEECO utilizados en las caracterizaciones AFM de la presente tesis: (a) Dimension 3100 Nanoman y (b) Multimode^[16].

- c) *Altura de rugosidad máxima* (R_{max}): que es la distancia vertical del pico máximo al valle más bajo en longitud de la muestra.

2.3. Técnicas espectroscópicas

2.3.1. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Esta técnica permite estudiar la interfase entre el PC depositado (sólido) y la solución de electrolito (líquido) con lo que proporciona información respecto a las interacciones superficiales entre diferentes materiales y la caracterización de sus propiedades fisicoquímicas (fenómeno de transferencia de carga o difusión) y eléctricas.

Consiste en aplicar una pequeña onda sinusoidal de potencial (corriente alterna) a un electrodo en una celda electroquímica y determinar la respuesta del sistema por el cambio de fase y amplitud de dicha onda en términos de corriente (I) a diferentes frecuencias. También puede aplicarse una pequeña señal de corriente y medirse la respuesta del sistema en términos de potencial. Los resultados obtenidos son una relación de valores de impedancia para cada frecuencia estudiada que se denomina “espectro de impedancias”. Siendo la impedancia una medida de la resistencia al flujo de una corriente eléctrica alterna^[20-22].

Según la ley de Ohm en corriente continua (cc), existe una relación proporcional entre la corriente (I) y el potencial (E):

$$E = I \cdot R \quad (2.4)$$

Donde las unidades son: E en voltios (V), I en amperios (A) y R en ohmios (Ω).

Cuando el potencial varía con el tiempo en una onda senoidal (corriente alterna, CA) se representa:

$$E(t) = E_0 + \text{sen}(\omega t) \quad (2.5)$$

Donde E_0 es la amplitud de la señal; ω es la frecuencia angular que equivale a $2\pi f$.

La señal respuesta, $i(t)$, está desfasada un ángulo θ y tiene una amplitud i_0

$$i(t) = i_0 \text{sen}(\omega t + \theta) \quad (2.6)$$

Por lo que la impedancia (aplicando (2.4)) queda:

$$Z = \frac{E_0 + \text{sen}(\omega t)}{i_0 \text{sen}(\omega t + \theta)} \quad (2.7)$$

Z es un número complejo definido por la relación entre potencial y corriente complejos. Así la impedancia tiene una parte real y otra imaginaria que se representa como ^[20, 23]:

$$Z(\omega) = Z_{Re} - jZ_{Im} \quad (2.8)$$

Donde $Z_{Re} = Z'$, es la parte real de la impedancia (simbología IUPAC).

$Z_{Im} = Z''$, es la parte imaginaria de la impedancia (simbología IUPAC).

Para cualquier circuito, los valores de las impedancias son:

- Para un resistor o resistencia, potencial y corriente están en fase ($\theta = 0$), así la impedancia es independiente de la frecuencia. Sólo tiene componente real: $Z' = R$.
- Para un inductor o inductancia, la impedancia aumenta con la frecuencia y entre corriente y potencial hay 90° de desfase ($\theta = 90^\circ$ ó $\pi/2$). Sólo tiene componente imaginaria: $Z'' = j\omega L$. Donde L es la inductancia (unidades H, henrios, en $\Omega \cdot s$)
- Para un capacitor, la impedancia disminuye con el incremento de la frecuencia y entre corriente y potencial hay un desfase de -90° ($\theta = -90^\circ$ ó $-\pi/2$). Sólo tiene componente imaginaria, tal como: $Z'' = 1/j\omega C$. Donde C es la capacitancia (unidades F, faradios, en $(V \cdot s) \cdot A^{-1}$ ó $s \cdot \Omega^{-1}$).

Con los datos de impedancia se pueden representar dos tipos de diagramas ^[23]:

- *Diagrama de Nyquist*: que representa los valores de Z'' respecto a Z' para diferentes valores de ω .
- *Diagrama de Bode*: que representa los valores de impedancia $Z(\omega)$ y de fase θ en función de la frecuencia ω . Impedancia y frecuencia se dibujan en escala logarítmica.

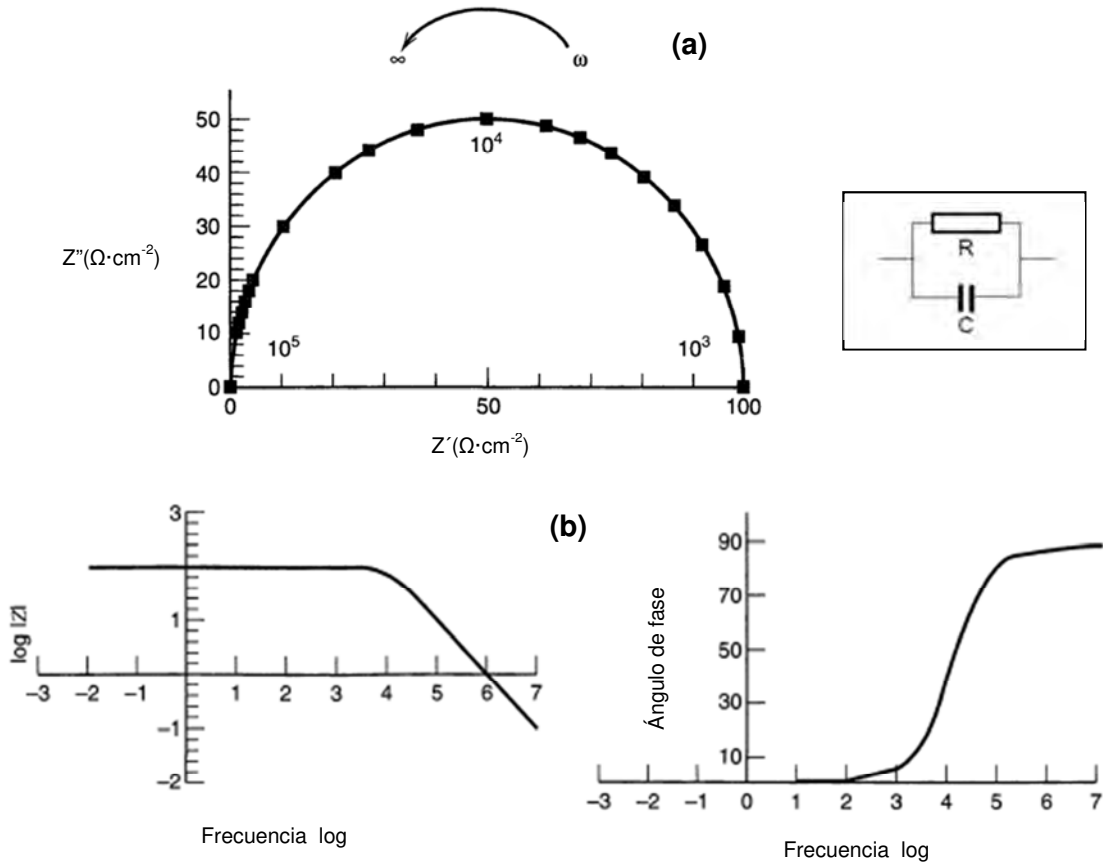


Fig. 2.20. Ejemplos de diagramas: (a) de Nyquist y (b) de Bode para un circuito en paralelo RC con $R = 100 \Omega$ y $C = 1\mu F$ [23].

En la Fig. 2.20, se recogen ejemplos de los dos diagramas. En la Fig. 2.20 (a) se representa un diagrama de Nyquist de una muestra cuya respuesta corresponde a una resistencia en paralelo con un condensador. Mientras en la Fig. 2.20 (b) se representa un diagrama de Bode del mismo sistema. Son los dos diagramas respectivos para un sistema formado por un circuito RC en paralelo con valores $R = 100 \Omega$ y $C = 1\mu F$.

Un circuito eléctrico equivalente a una reacción electroquímica simple es denominado “circuito de Randles” que se representa en la Fig. 2.21. W es la impedancia de Warburg y R_{sol} la resistencia de la solución.

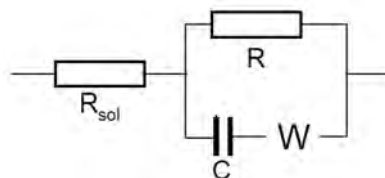


Fig. 2.21. Circuito de Randles [21].

Del análisis del circuito de Randles aparecen dos casos límites:

- i. A frecuencias bajas (ω tiende a 0), los componentes real (Z') e imaginaria (Z'') de la impedancia quedan respectivamente:

$$Z' = R_{sol} + R + \sigma\omega^{-1/2} \quad (2.9)$$

$$Z'' = \sigma\omega^{-1/2} + 2\sigma^2C \quad (2.10)$$

De donde se obtiene:

$$Z'' = Z' - R_{sol} - R + 2\sigma^2C \quad (2.11)$$

Donde σ es el llamado *coeficiente de Warburg*.

La expresión (2.11) corresponde a una recta de pendiente unitaria y con intersección en el eje real.

- ii. A altas frecuencias, la impedancia de Warburg tiene un valor muy pequeño comparado con el valor de R, así los componentes real e imaginario de la impedancia son:

$$Z' = R_{sol} + \frac{R}{1+\omega^2C^2R^2} \quad (2.12)$$

$$Z'' = \frac{CR^2\omega}{1+\omega^2C^2R^2} \quad (2.13)$$

De donde se obtiene:

$$\left(\frac{R}{2}\right)^2 = \left(Z'' - R_{sol} - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 \quad (2.14)$$

Que es la ecuación de un círculo de centro:

$$Z' = R_{sol} + \frac{R}{2} \quad (2.15)$$

y un radio:

$$r = \frac{R}{2} \quad (2.16)$$

Así el gráfico de Nyquist queda como se muestra en la Fig. 2.22.

Esta técnica se aplicó en un trabajo del capítulo 3.

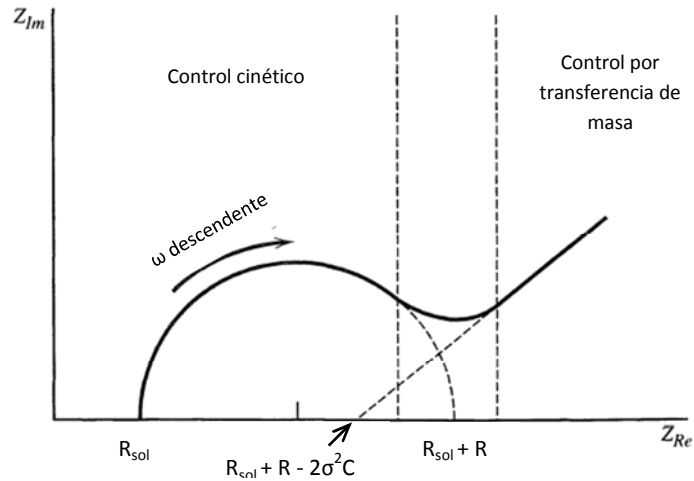


Fig. 2.22. Diagrama de Nyquist para un sistema electroquímico (circuito de Randles). Se indican las regiones controladas por la difusión o transferencia de masa (a baja frecuencia) y por la cinética de la reacción (a alta frecuencia) [23].

2.4. Técnicas físicas, térmicas y estructurales

2.4.1. Densidad

La densidad del polímero se determina por el método físico de flotación [24]. Consiste en introducir una muestra pulverulenta del polímero en un disolvente o mezcla de disolventes miscibles de densidad conocida. Deben prepararse diferentes disolventes o mezclas hasta encontrar aquel en que el polímero se sumerja sin sedimentar. Al polímero se le asigna la densidad de dicho disolvente o mezcla de ellos.

El fundamento teórico proviene del principio de Arquímedes: un cuerpo sumergido en un fluido (parcial o totalmente) experimenta un empuje hacia arriba igual al peso del fluido desalojado.

La densidad de la mezcla de disolventes se determina utilizando un matraz aforado de 5 mL o un picnómetro que se pesa vacío en balanza analítica (M_0). Se enrasa con agua desionizada y se pesa en balanza analítica (M_w). Se repite la operación con el disolvente en el que ha flotado el polímero (M_d). La densidad se determina por la expresión (2.17) siguiente:

$$\rho_d = \frac{M_d - M_0}{M_w - M_0} \quad (2.17)$$

O conociendo la densidad del agua desionizada y la M_w se obtiene el volumen exacto del matraz (V). También se puede determinar la densidad del disolvente en el que ha flotado el polímero con la expresión (2.18) siguiente:

$$\rho_d = \frac{M_d}{V} \quad (2.18)$$

La técnica se utilizó en un trabajo del capítulo 4.

2.4.2. Conductividad eléctrica

La conductividad de un material (σ) es la inversa de su resistividad específica (ρ). Y ésta se define como el cociente entre el campo eléctrico y la densidad de corriente. Si la resistividad se mide en $\Omega \cdot \text{cm}$, la conductividad lo hace por su inversa $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ o también $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\text{S} = \text{siemens}$) [25].

Su determinación requiere obtener películas de PC de las que se mide su resistencia eléctrica y sus dimensiones geométricas con el **método de las dos puntas** que se describe a continuación [24, 26].

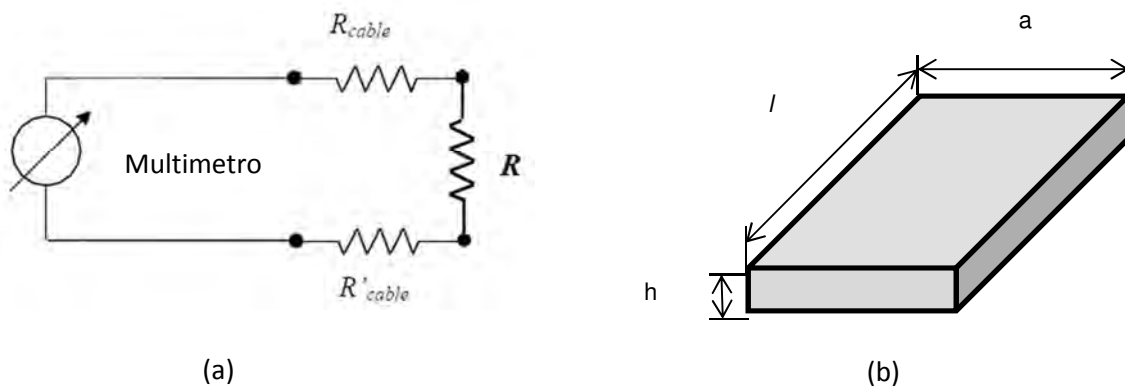


Fig. 2.23. Medida de la conductividad por el método de las dos puntas: (a) circuito y (b) geometría de la lámina a medir [24, 26].

Conociendo la superficie del film ($a \cdot l$), como aparece en la Fig. 2.23 (b), la superficie del electrodo, la relación de productividad (masa polímero depositado-carga de polimerización, ver apartado 2.4.3), la carga de polimerización del film, la densidad del polímero y la resistencia medida (en ohms), se determina la conductividad del film. Partiendo de las definiciones de S_p (sección film) y R (resistencia film):

$$S_p = a \cdot h \quad (2.19)$$

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S_p} = \left(\frac{1}{\sigma}\right) \cdot \frac{l}{S_p} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{l}{(a \cdot h)} \quad (2.20)$$

Despejando σ :

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S_p} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{(a \cdot h)} \quad (2.21)$$

El grosor del film (h) se despeja de (2.19), tal que:

$$h = S_p / a \quad \text{y} \quad S_p = V_p / l \quad (2.22)$$

El volumen (V_p) se conoce de la masa del polímero y su densidad:

$$V_p = \frac{m_{pol}(g)}{\rho_{pol}(g \cdot cm^{-3})} \quad (2.23)$$

La densidad (ρ_{pol}) se ha determinado previamente y la masa (m_{pol}) se calcula a partir de la productividad conocida o determinada previamente también (m/Q) es igual a:

$$m_{pol} = \frac{S_p}{S_T} \cdot \frac{m}{Q} \cdot Q_{gen} \quad (2.24)$$

La carga de generación (Q_{gen}) se obtiene de la cronoamperometría y es la integral de la curva correspondiente (área bajo la curva). La superficie total del electrodo es el área sumergida en la celda (4 cm^2 normalmente).

Sustituyendo en la ecuación (2.21) se obtiene la expresión de cálculo de la conductividad eléctrica a partir de ensayos experimentales por el *método de las dos puntas* ^[24].

$$\sigma = \frac{l^2 \cdot \rho_{pol}}{R \cdot m_{pol}} \quad (2.25)$$

Con el método de las dos puntas se midieron las resistencias de diferentes muestras de film de polímero entre sus extremos recubiertos de pintura de plata y unas tiras de papel de estaño protectoras como se muestra en la Fig. 2.24.

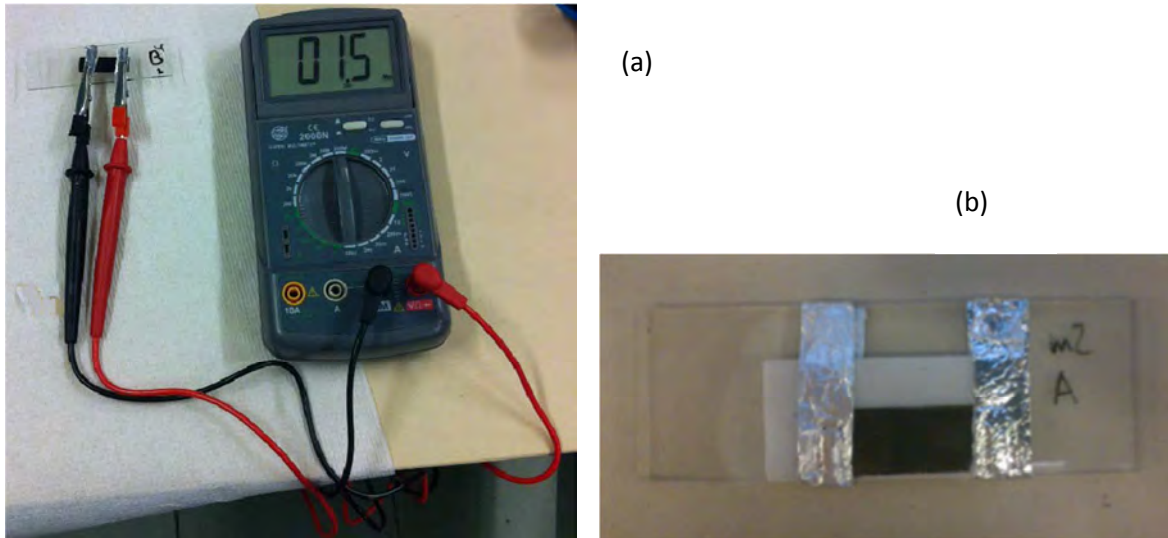


Fig. 2.24. (a) Montaje realizado para la medida de la conductividad por el método de las dos puntas con (b) detalle de la muestra ^[Producción propia].

También puede utilizarse el **método de las cuatro puntas** para la medida de la conductividad. En éste se vinculan dos circuitos como se observa en la Fig. 2.25. De esta forma se elimina el efecto de las resistencias de los cables y los potenciales de contacto.

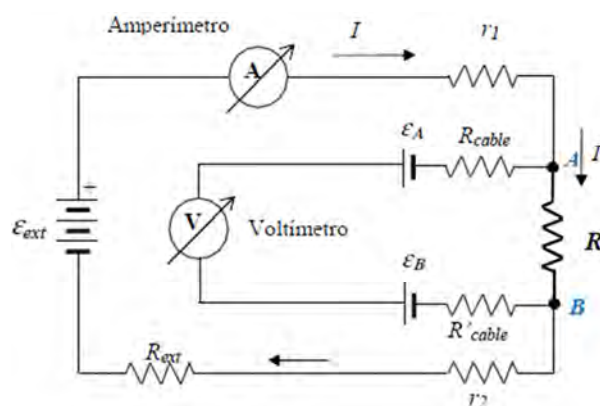


Fig. 2.25. Esquema eléctrico requerido para la medida de la conductividad por el método de las cuatro puntas [26].

En todos los trabajos en que ha sido necesario medir la conductividad se ha utilizado el método de las dos puntas por su sencillez.

2.4.3. Productividad de la corriente

Ésta consiste en la relación entre la masa de polímero generado respecto a la carga producida durante la generación electroquímica. Esta relación debe determinarse con cada nuevo material obtenido, es decir, compuesto polímero-partícula de metal, polímero-óxido de metal, polímero-arcilla etc. Y siempre que cambie alguno de los parámetros de generación (disolvente, concentraciones de monómero o dopante, flujo disolvente-electrodo de trabajo). Ya que su valor depende de los siguientes parámetros: naturaleza del material depositado, disolvente utilizado, concentraciones de reactantes y dopante [10].

Para determinar este parámetro se recurre a la electrogeneración de una serie de muestras a diferentes tiempos. Se determina la carga de generación de cada muestra y se pesan dichas muestras en una microbalanza SARTORIUS CPA26P de precisión $2 \cdot 10^{-6}$ g. Es una balanza analítica monoplato de lectura digital con una legibilidad en las lecturas de 0,002 mg y reproductibilidad de $\pm 0,004$ mg y una masa máxima de 5 g. Por esta causa debe cambiarse el tamaño del electrodo de trabajo por uno de menor tamaño y, por tanto, masa (Fig. 2.12.(a) 2). Las masas (m) de las muestras poliméricas se obtienen como la diferencia entre las masas de los electrodos recubiertos y sin recubrir. Tras la determinación de las masas para cada película generada, se representan los pares de

valores masa-carga consumida en la polimerización (Q_{pol}) (es decir, $m-Q_{pol}$ en unidades de mg-C respectivamente) obtenidos y dado el comportamiento farádico del sistema, se consigue la recta de regresión correspondiente ($y = ax + b$) cuya pendiente (a) es la relación de productividad de la corriente durante la polimerización anódica.

Esta determinación se ha realizado en los dos trabajos del *capítulo 3* y el *trabajo 4.2* del capítulo 4. La obtención de la productividad ha resultado muy útil para determinar los espesores de las películas de polímero en dichos trabajos.

2.4.4. Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X tienen longitudes de onda (λ) similares a las distancias interatómicas en los sólidos cristalinos (d_{hkl}), por ello se usan para estudiar la estructura molecular ordenada de la materia. Como cualquier otra radiación electromagnética, cuando los rayos X interactúan con materiales con sus átomos ordenados, se dispersan [27]. A este fenómeno llamado *difracción* se le puede tratar como una reflexión que sigue un patrón repetitivo denominado Ley de Bragg en recuerdo de su descubridor y que se cuantifica en la ecuación (2.26).

La difracción de rayos X verifica las leyes de la reflexión como se esquematiza en la Fig. 2.26:

- (a) Ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión.
- (b) Ángulo de incidencia, ángulo de reflexión, rayos incidente y reflejado y perpendicular a la superficie de separación de los dos medios (aire-material) se sitúan en el mismo plano.

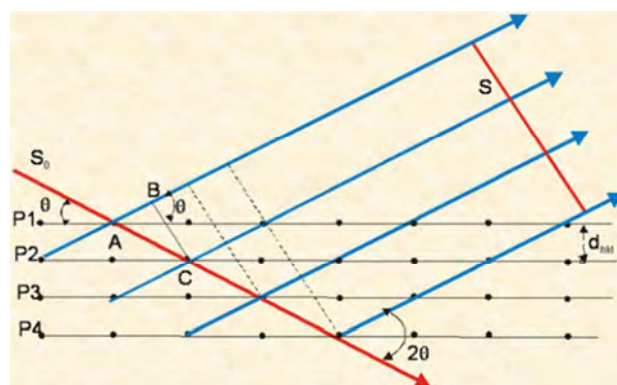


Fig. 2.26. Esquema de la dispersión de rayos X en una familia de planos paralelos [28].

Las ondas difractadas en planos paralelos no están en fase entre sí excepto si la diferencia de camino entre los planos sea un múltiplo entero (n) de la longitud de onda. Así una familia de planos coopera en formar un frente común de rayos difractados [28].

$$\begin{aligned}
 AC - AB &= n\lambda \\
 AC &= \frac{d_{hkl}}{\text{sen } \theta} \\
 AB &= AC \cos 2\theta = \frac{d_{hkl}}{\text{sen } \theta} \cos 2\theta \\
 AC - AB &= \frac{d_{hkl}}{\text{sen } \theta} (1 - \cos 2\theta) = \frac{d_{hkl}}{\text{sen } \theta} 2\text{sen}^2 \theta = n\lambda \\
 2d_{hkl} \text{sen } \theta &= n\lambda \rightarrow \text{Ley de Bragg}
 \end{aligned}$$

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta = n\lambda \quad (2.26)$$

Despejando d_{hkl} se pueden determinar la familia de planos conociendo la longitud de onda y el ángulo de difracción que se fija en la técnica analítica. El valor de n es de números enteros y también se conoce como número de orden.

En nuestro estudio del *capítulo 6*, los espectros de DRX se realizaron con un aparato Bruker D8 modelo Advance a 40 kV y 40 mA ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), disponible en las instalaciones Centre de Recerca en Ciència i Enginyeria Multiescala de Barcelona (antiguo CRnE). Se trabajó a temperatura ambiente y usando una relación de 10 s/paso angular (1 paso angular = 0.02°).

2.4.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Esta técnica de análisis térmico permite determinar el calor absorbido o liberado por una sustancia sometida a temperatura constante durante un tiempo fijado o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante en un intervalo de temperaturas ^[29].

La aplicación consiste en disponer dos celdas, una para contener la muestra (M) y otra para una referencia (R). Ambas se calientan con calefactores independientes con la misma pauta de velocidades y a las mismas temperaturas en atmósfera controlada (ver Fig. 2.27). Los dispositivos pueden ser de dos tipos: (a) de potencia compensada o (b) de flujo de calor. En (a) se mide la potencia que debe aportarse o retirarse del sistema para que las dos celdas se mantengan a la misma temperatura y en (b) se mide la variación del flujo de calor entre las dos celdas; en ambos casos durante el proceso térmico establecido ^[30]. Ambas celdas disponen de un sensor para medida de temperatura, la cual se programa y mantiene a T_p . Las temperaturas instantáneas de cada celda (T_M y T_R) se comparan continuamente con el valor programado (T_p). En el caso (b), se determina la energía suministrada para cada celda en cada momento (E_M y E_R) es

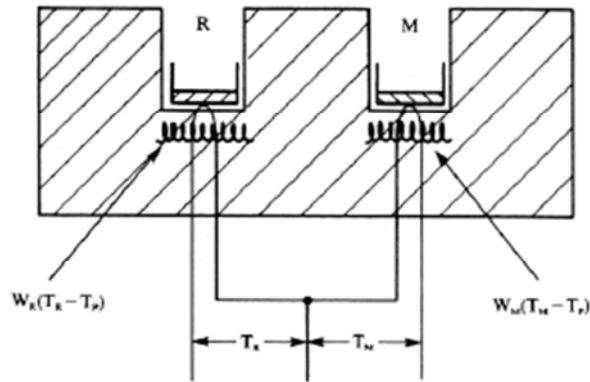


Fig. 2.27. Esquema de un aparato DSC^[31].

función de la diferencia de temperaturas de cada celda con la programada según las expresiones:

$$E_M = W_M \cdot (T_M - T_P) \quad (2.27)$$

$$E_R = W_R \cdot (T_R - T_P) \quad (2.28)$$

W_M y W_R son constantes de cada sistema que dependen de la masa y capacidad calorífica de cada material^[31].

La muestra y el material de referencia no se introducen en las celdas directamente, sino dentro de cápsulas de aluminio con tapa de aluminio, cuarzo u oro selladas o no. La representación de la potencia de calentamiento o del flujo de calor frente a la temperatura produce una curva denominada *termograma*, como la que puede verse en la Fig. 2.28. En los termogramas se detectan las transiciones energéticas que se

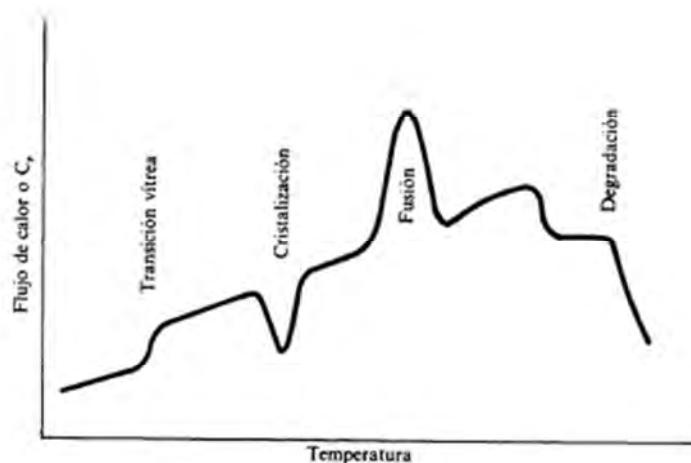


Fig. 2.28. Representación de un termograma de un polímero semicristalino. Se indican las transiciones energéticas más destacadas^[31].

producen en la muestra. Éstas implican intercambios energéticos tanto de absorción de calor (procesos endotérmicos) como desprendimiento de calor (procesos exotérmicos). Algunos ejemplos son: transiciones de fase (p. e. sólido-sólido, sólido-líquido) o vítreas, procesos de cristalización, oxidaciones irreversibles, deshidrataciones, etc... La pureza de un material puede comprobarse también examinando la forma y la anchura del pico obtenido en su termograma ^[32].

Todos los termogramas obtenidos para el *capítulo 6* se realizaron en un aparato TA Instruments de la serie Q100 equipado con un sistema de enfriamiento refrigerado (refrigerated cooling system RCS) que funcionó a temperaturas que oscilaron entre -90°C a 550°C en atmósfera de nitrógeno seco. La cantidad de muestra fue de 2 mg. La calibración se efectuó con Indio.

2.4.6. Sonicación por ultrasonidos

Consiste en aplicar la energía de ondas de ultrasonidos a una muestra para conseguir diferentes objetivos, algunos de los cuales son: acelerar la disolución de sólidos por rotura de enlaces intermoleculares; proporcionar energía para que ciertas reacciones químicas se produzcan; eliminar gases disueltos en líquidos al vacío (desgasificación); limpieza por desprendimiento de partículas pegadas a las paredes de recipientes y objetos; rotura de membranas celulares; dispersión de nanopartículas en líquidos; así como fragmentaciones, erosiones y homogenización de tamaños en sólidos debidos a las ondas de choque que aumentan las áreas activadas ^[33]. Para este último efecto se ha utilizado la técnica en esta tesis.

El elemento clave de un sonicador es el transductor o componente electromecánico fabricado de cerámica piezoeléctrica que convierte la energía de las oscilaciones eléctricas de la corriente en vibraciones mecánicas. La aplicación de una diferencia de potencial en las caras opuestas del material produce expansiones y contracciones del material que generan las vibraciones ultrasónicas.

La arcilla montmorillonita (MMT) y el óxido de molibdeno (VI) (MoO_3) utilizados en el *capítulo 5* y el *apartado 4.2* del capítulo 4 de esta tesis se han sometido a sonicación en seco para su exfoliación antes de proceder a su mezcla con el monómero en la solución/suspensión de generación. Se empleó un homogenizador ultrasónico BANDELIN sonopuls HD 2200, aplicando ciclos de 1 min de sonicación a 15% de potencia durante 20 min.

2.4.7. *Dispersión de luz dinámica (DLS)*

Es el nombre más utilizado de una técnica que también se denominó Espectroscopía de correlación de fotones (photon correlation spectroscopy o PCS) o dispersión cuasi-elástica de luz (quasi-elastic light scattering o QELS). Entre diversos parámetros que permite determinar, destaca el tamaño de partículas o moléculas y su distribución de tamaños en el rango nanométrico y submicrométrico.

La muestra pulverulenta se disuelve o suspende en un disolvente y se somete a radiación de luz monocromática tipo láser.

Las partículas suspendidas en disolvente sufren movimiento aleatorio o Browniano que provoca variación de las posiciones relativas de las partículas y dispersión de la luz incidente cambiando las condiciones de interferencia y la intensidad de la dispersión produciendo fluctuaciones de la frecuencia respecto al tiempo. Estas fluctuaciones se representan en diagramas semejantes al de la Fig.2.29. La velocidad de dichas fluctuaciones está relacionada con el tamaño de la partícula, ya que las partículas pequeñas dan lugar a una velocidad de fluctuaciones mayor que las partículas grandes [34]. Se puede conocer la distribución de tamaño de partículas suponiendo forma esférica y dar una descripción del movimiento de las mismas midiendo su coeficiente de difusión y usando la función autocorrelación [35].

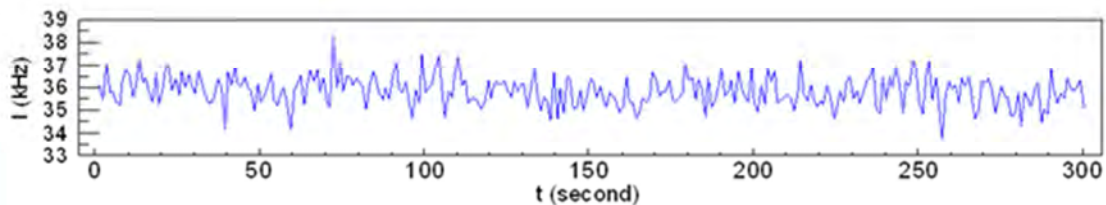


Fig. 2.29. Velocidad de las fluctuaciones de la luz dispersa [35].

La función autocorrelación se representa por la expresión (2.29) [35, 38]:

$$C(\tau) = B \cdot [1 + A \cdot \exp(-2\Gamma\tau)] \quad (2.29)$$

En la que destacan: τ que es el tiempo de retraso (delay time) en μ s; Γ que es la anchura de línea que se obtiene por un ajuste de la curva de datos. Se obtiene con la expresión:

$$\Gamma = D_t \cdot q^2 \quad (2.30)$$

El coeficiente de difusión de la partícula se obtiene de la ec. (2.30) conociendo el parámetro (Γ) y el vector de la onda de dispersión (q) que se calcula con la expresión:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.31)$$

De la que n es el índice de refracción del disolvente; λ_0 es la longitud de onda de la luz láser empleada y θ es el ángulo de la luz dispersada.

La ecuación (2.29) se representa en la Fig. 2.30.

Conociendo D_t a partir de los datos experimentales, el último paso es conocer el tamaño de partícula por el modelo de la ecuación de Stokes-Einstein (2.32).

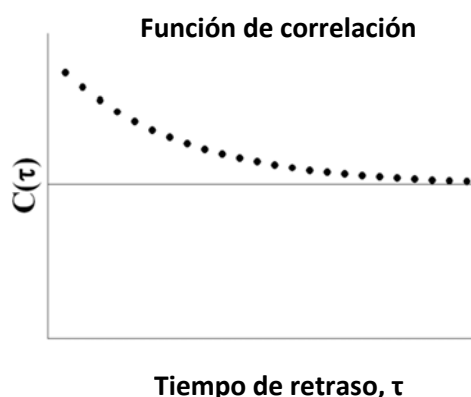


Fig. 2.30. Representación de la función de correlación $C(\tau)$ [35].

El movimiento browniano de pequeñas partículas en suspensión está influido por la temperatura y sigue el modelo que se recoge en la ecuación de Stokes-Einstein o ecuación (2.32). Esta ecuación relaciona el coeficiente de difusión de las partículas medido por la técnica de dispersión de la luz dinámica al tamaño de partícula [36-39].

$$D_h = \frac{k_B \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_t} \quad \text{o} \quad R_h = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_t} \quad (2.32)$$

Donde D_h es el diámetro hidrodinámico o R_h es el radio hidrodinámico o tamaño de partícula; D_t es el coeficiente de difusión traslacional determinado por DLS; k_B es la constante de Boltzmann conocida; T es la temperatura termodinámica del ensayo y η es la viscosidad absoluta conocida.

En la ecuación (2.32) se observa que la temperatura es importante, pues es directamente proporcional al diámetro y al coeficiente de difusión e influye de manera decisiva en la viscosidad absoluta. También la velocidad del movimiento browniano de las partículas depende de la temperatura. Por ello es un parámetro que debe fijarse. Además el diámetro obtenido es hidrodinámico, es decir, que es el diámetro de una esfera cuyo coeficiente de difusión de desplazamiento es como la partícula analizada [36-38].

Este método de análisis tiene diversas ventajas como corta duración de los experimentos, gran automatización de las medidas que no requieren gran experiencia y costes muy moderados de las mismas ^[39]. Es una técnica no invasiva que requiere un volumen muy pequeño de suspensión o solución ^[37].

El analizador por DLS consta de una fuente de luz láser cuya longitud de onda y potencia es variable según el fabricante. En la Fig. 2.31 se representa un esquema general de un analizador por DLS. En una cubeta se introduce una alícuota de una suspensión de la muestra y se coloca en la trayectoria de la luz láser. La luz dispersada por la muestra es recogida a 90 y 173°. El sistema selecciona automáticamente el ángulo de dispersión óptimo dependiendo de la concentración de la muestra e intensidad de la luz. La señal obtenida se conduce a un autocorrelador multicanal que genera la función empleada para determinar el coeficiente de difusión traslacional de las partículas analizadas. A continuación con éste parámetro se calcula el tamaño de partícula utilizando la ecuación de Stokes-Einstein (ecuación (2.32)). El mismo dispositivo permite también la determinación del potencial Z de las partículas y del peso molecular de moléculas grandes. Pero estos dos parámetros no son objeto de nuestro estudio ^[36].

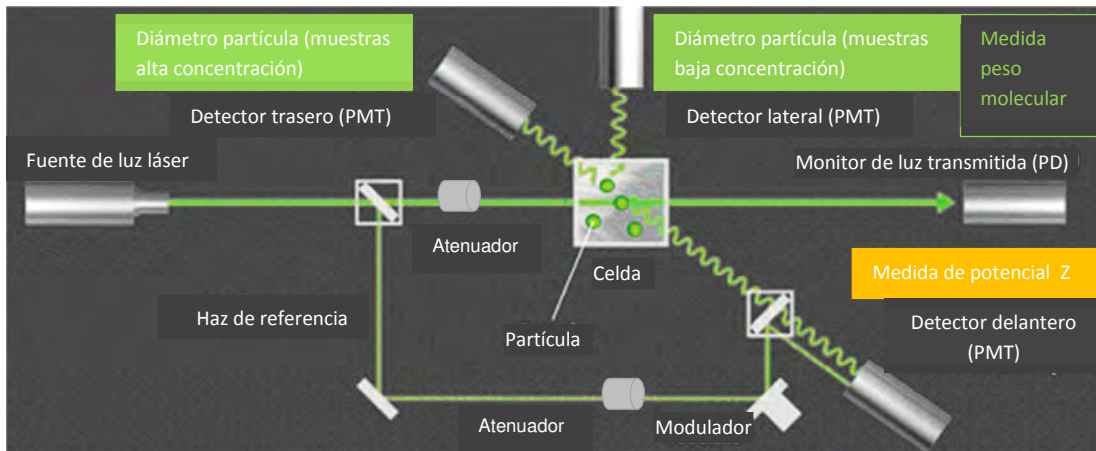


Fig. 2.31. Esquema del funcionamiento de un analizador por dispersión de luz dinámica (DLS) ^[36].

Esta técnica se utilizó para determinar el tamaño de las partículas de óxido de molibdeno (VI) suspendidas en el disolvente constituido por una disolución 75:25 acetonitrilo:agua, para el *trabajo 4.2* del capítulo 4 de esta tesis. Las medidas se realizaron con un Analizador Nanobrook Omni Zeta Potencial de la marca Brookhaven Instruments Corporation.

2.5. Cálculos realizados

Para conseguir los objetivos marcados en la tesis son múltiples los cálculos efectuados. Destacan:

- a) *Electroactividad* o capacidad redox de almacenamiento de carga del PC. Se ha evaluado con la técnica de voltamperometría cíclica, midiendo (por integración, como se ha explicado en el apartado 2.1.2.1) la carga incorporada en un ciclo redox (o carga total medida por integración de la intensidad del barrido anódico del ciclo) aplicado al film de polímero, en una celda de control.

Electroestabilidad o capacidad de un determinado PC para mantener su electroactividad al sufrir un determinado número de ciclos redox consecutivos. La pérdida de electroactividad se ha determinado tras la aplicación de 16, 25, 50, o 100 ciclos redox repetidos, según los estudios, entre los potenciales: -0,5 V y 1,60 V, por CV realizada en una celda de control conteniendo LiClO₄ 0,1 M en acetonitrilo, y se ha calculado tras cada decena de ciclos, la relación entre las cargas máximas del ciclo estudiado respecto a la del segundo ciclo redox (en lugar de respecto al primero, por lo que también se ha explicado en el apartado 2.1.2.1.). En el apartado siguiente se detallan mejor los cálculos realizados.

- b) *Pérdida de electroactividad (LEA)* que consiste en la determinación de la relación entre la diferencia de cargas del segundo ciclo y el ciclo estudiado hasta el máximo de ciclos repetidos respecto a la carga del segundo, en valor porcentual (%). La expresión de cálculo es ^[40] :

$$LEA = \frac{\Delta Q}{Q_{II}} \cdot 100 \quad (2.33)$$

Donde ΔQ es la diferencia de cargas voltamétricas (en C) entre el segundo y el ciclo estudiado y Q_{II} es la carga voltamétrica correspondiente al segundo ciclo.

- c) *Número de oxidación y grado de dopado* se determinan a partir de la productividad de la corriente determinada por el ensayo masa-carga (ver apartado 2.4.3). El *número de oxidación*, n_{ox} , o número de electrones consumidos en la incorporación de cada unidad monomérica durante la electropolimerización y la oxidación de la cadena resultante. Se calcula utilizando la expresión (2.34) ^[4]:

$$n_{ox} = \frac{M_{mon} \cdot Q_{pol}}{F \cdot W_{org}} \quad (2.34)$$

Donde F es la constante de Faraday (96485 C/eq químico); M_{mon} es la masa molecular del monómero (142,18 g·mol⁻¹ para el EDOT y 81,12 g·mol⁻¹ para el NMPy); Q_{pol} es la carga registrada durante la polimerización (C) y W_{org} es la masa de los componentes orgánicos de la película depositada (mg). En W_{org} no se incluyen los iones de perclorato que quedan adsorbidos en el polímero depositado.

La productividad es W_{ox}/Q_{pol} , de manera que W_{org} no coincide con W_{ox} . Así, W_{org} se calcula eliminando de W_{ox} la cantidad de anión perclorato depositado en la película de polímero.

Dado que W_{org} no se mide directamente, siguiendo la metodología encontrada en la bibliografía ^[40, 41], el cálculo de n_{ox} se realiza con la expresión (2.35):

$$n_{ox} = \frac{M_{mon} \cdot Q_{pol}}{F \cdot W_{ox} \cdot (1 - W_{dop})} \quad (2.35)$$

tal que $W_{org} = W_{ox} \cdot (1 - W_{dop})$ y

Donde W_{ox} es la masa de la película depositada por unidad de superficie recubierta (mg·cm⁻²); W_{dop} es la masa de perclorato por unidad de masa del polímero (monómero más perclorato) en tanto por uno y que se calcula con la ecuación (2.36):

$$W_{dop} = \frac{dl \cdot M_{per}}{(M_{mon} + dl \cdot M_{per})} \quad (2.36)$$

donde M_{per} es la masa molar de perclorato de litio (106,386 g·mol⁻¹) y dl es el grado de dopado.

d) *Grado de dopado* (doping level = dl) que se determina como los moles de anión perclorato por mol de monómero. Y se calcula con la siguiente expresión (2.37) encontrada en la bibliografía, que expresa dl en porcentaje ^[40, 42]:

$$dl = \frac{2 \cdot Q_{ox}}{(Q_{gen} - Q_{ox})} \cdot 100 \quad (2.37)$$

Donde Q_{ox} es la carga medida durante la oxidación del polímero y Q_{gen} es la carga de generación durante la electropolimerización del film.

$$n_{av} = n_{ox} - dl \quad (2.38)$$

Restando el grado de dopado (expresado en tanto por uno) al n_{ox} se determina n_{av} o número medio de enlaces formados en la incorporación de cada unidad monomérica durante la electropolimerización (ver ecuación 2.38).

e) *Espesor nominal* (ℓ) de los films se ha calculado por el método electroquímico descrito por Schirmeisen y Beck ^[45], y seguido en otros trabajos ^[6, 46], donde como productividad de la corriente se aplican los valores determinados en nuestra propia experimentación. El cálculo consiste en determinar:

- El producto de la carga generada y la productividad, así se obtiene la masa de la capa.
- La masa dividida por la densidad de cada polímero, 1,650 g·cm⁻³ para el PEDOT y 1,595 g·cm⁻³ para el PNMPy nos da el volumen de polímero generado ^[26, 41].
- El volumen dividido por la superficie cubierta por el polímero (2 cm³ en este caso) nos da el espesor de las películas de homopolímero determinado por el método electroquímico. En el caso de las tricapas se suman los espesores de cada capa individual para obtener el espesor total.
- Todo lo que se puede resumir en la expresión (2.39):

$$\ell = \frac{\left(\frac{Q_{gen}}{A}\right) \cdot \left(\frac{W_{ox}}{Q_{pol}}\right)}{\rho_{pol}} \quad (2.39)$$

Donde A es la superficie sobre la que se ha generado polímero y ρ_{pol} es la densidad del polímero (g·cm⁻³).

f) *Capacitancia específica* (SC en F·g⁻¹) de PC depositados sobre los electrodos que se calculó a partir de la técnica de la voltamperometría cíclica de control, según:

$$SC = \frac{Q}{\Delta V \cdot m} \quad (2.40)$$

Donde Q es la carga volumétrica que se determina por integración de la intensidad del barrido anódico de la curva de la CV de control; ΔV es la ventana de potencial o diferencia entre el valor máximo y mínimo del ciclo de barrido en la ciclovoltamperometría; m es la masa del polímero obtenido sobre la superficie del electrodo de trabajo y que se calcula con la productividad de la corriente y la carga de polimerización ^[40].

2.6. Referencias

- [1] F. Estrany. Apuntes de la asignatura “*Polímeros Conductores*” del Master Polímeros y Biopolímeros de ETSEIB. UPC 2011.
- [2] J. M. Pingarrón y P. Sánchez. “*Química electroanalítica. Fundamentos y aplicaciones*”. 1ª Reimpresión. Ed. Síntesis. Madrid 2003; p.264.
- [3] P.H. Rieger. “*Electrochemistry*” 2nd Edition; Ed. Chapman & Hall; New York, 1994; p. 3.
- [4] “Cyclic voltametry-Data analysis” BASi® [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <https://www.basinc.com/manuals/EC_epsilon/Techniques/CycVolt/cv_analysis>.
- [5] E. Brillas, R. Oliver, F. Estrany, E. Rodríguez, y S. Tejero. ***Electrochim. Acta***, 2002, **47**, 1623-1631.
- [6] D. Aradilla, F. Estrany, D.S. Azambuja, M.T. Casas, J. Puiggali, C. A. Ferreira y C. Alemán. ***Eur. Polym. J.***, 2010, **46**, 977-983.
- [7] “*Modeling Electroanalysis: Cyclic Voltammetry*” Edmund Dickinson, 2013 [Consulta Febrero 2017]. Información de la empresa COMSOL Group disponible en: <<https://www.comsol.com/blogs/modeling-electroanalysis-cyclic-voltammetry/>>.
- [8] “*Técnicas electroquímicas*” Universidad autónoma de Madrid. [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <<https://www.uam.es/docencia/revero00/docs/tecnicas.doc>>.
- [9] “*Electroquímica experimental*” [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <<http://www.fing.edu.uy/iq/cursos/ipeq/teorico/2007/6-9.pdf>>.
- [10] C. Ocampo, R. Oliver, E. Armelin, C. Alemán y F. Estrany. ***J. Polym. Res.***, 2006, **13**, 193-200.
- [11] R. Oliver, A. Muñoz, C. Ocampo, C. Alemán, E. Armelin y F. Estrany. ***Chem. Phys.***, 2006, **328**, 299-306.
- [12] F. Estrany, D. Aradilla, R. Oliver y C. Alemán. ***Eur. Polym. J.***, 2007, **43**, 1876-1882.
- [13] F. Estrany, D. Aradilla, R. Oliver, E. Armelin y C. Alemán. ***Eur. Polym. J.***, 2008, **44**, 1323-1330.
- [14] D. Aradilla, F. Estrany, R. Oliver y C. Alemán. ***Eur. Polym. J.***, 2010, **46**, 2222-2228.
- [15] “*Fundamentos del microscopio electrónico y su aplicación en la industria textil*” A. Naik [Consultado en: Febrero 2017]. Disponible en: <upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099/6074/Article03.pdf>.
- [16] Web del Centre de Recerca en Ciència i Enginyeria Multiescala de Barcelona (CRCEMB) [Consultado en: Febrero 2017]. Disponible en: <<http://www.upc.edu/crce/ca>>.
- [17] G. Rodríguez Crespo. “*Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), modos de operación y aplicaciones*” Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP). Centro Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <www.ictp.csic.es/ICTP2/sites/default/files/Gema_23072013.pdf>.

- [18] “*Microscopía de fuerza atómica y efecto túnel*” Servicio de Microscopía Electrónica. Universitat Politècnica de València [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <<http://www.upv.es/entidades/SME/info/753337normalc.html>>.
- [19] “*Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)*” Dania Olmos y Fco. Javier González Benito. Dpto. De Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química. Universidad Carlos III de Madrid [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/microscopia-de-fuerza-atmica/material-de-clase-1/MC-F-003_Tema_3>.
- [20] D.S. Azambuja. “*Electrochemical Impedance Spectroscopy: Fundamentals and applications*”. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [21] J. Mendoza Flores, R. Durán Romero, J. Genescá Llongueras. “*Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión*”. Instituto Mexicano del Petróleo y Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM); [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <<http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>>.
- [22] D. Aradilla. Tesis Doctoral “*Design, synthesis, characterization and development of novel organic conducting polymers with technological applications*”. Universidad Politècnica de Catalunya, 2013; [Consultado: Enero 2017]. Disponible en: <<http://upcommons.upc.edu/handle/2117/94880>>.
- [23] A.J. Bard y L.R. Faulkner. “*Electrochemical methods. Fundamental and Applications*”. 2ª Ed. Ed. Wiley & Sons. Austin 2001, p. 383.
- [24] F. Estrany. Prácticas de la asignatura “*Polímeros Conductores*” del Master “*Polímeros y Biopolímeros*” de la UPC. 2011.
- [25] “*Diccionario de la Real Academia de Ingeniería*” [Consultado: Febrero 2017]. Disponibles en: <<http://diccionario.raing.es>>.
- [26] “*Medición de resistencias a cuatro puntas o método de Kelvin*” Experimentos de física. S. Gil, 2013 [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <http://www.fisica recreativa.com/unsam_f3/guias/activ_III_27q.pdf> .
- [27] “*Difracción con rayos X*” Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA) y Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <<http://www.unizar.es/icma/divulgacion/pdf/pdfdifraccionrayos.pdf>>.
- [28] “*Los cristales, los minerales y los rayos X. Aplicaciones de la difracción de rayos X en Cristalografía y Mineralogía*” Celia Marcos Pascual. Universidad de Oviedo [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <ocw.uniovi.es/mod/resource/view.php?id=343&redirect=1>.
- [29] S. Suriñach, M. D. Baro, S. Bordas, N. Clavaguera, M. T. Clavaguera-Mora. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.**, 1992, **31**, p.11-17.
- [30] J. Arias. Tesis Doctoral “*Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis*” Universidad de

Alicante (2007). [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <<http://hdl.handle.net/10045/7706>>.

[31] “*Prácticas Análisis térmico por DSC*” Universidad Carlos III Madrid [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <www.ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterización-de-materiales/practicas-2/Practicas_de_DSC.pdf>.

[32] “*Práctica 1. Calorimetría diferencial de barrido*” Universidad Pablo de Olavide Sevilla [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <https://www.upo.es/depa/webdex/quimfis/docencia/biotec_FQbiomol/DSC0607.pdf>.

[33] “*Activación de reacciones químicas por ultrasonidos*” Técnicas y operaciones avanzadas en el laboratorio químico (TALQ) [Consultado: febrero 2017]. Disponible en: <<http://www.ub.edu/talq/es/node/252>>.

[34] A. Cuadros-Moreno, R. Casañas Pimentel, E. San Martín-Martínez y J. Yañes Fernandez. **Lat. Am. J. Phys. Educ.** 2014, **8**, 4314. ISSN 1870-9095.

[35] “*Medida del tamaño de partícula en el rango nanométrico y potencial Z*” Brookhaven. Nanoparticle, Protein & Polymer Characterization. Suministrado por el distribuidor IZASA.

[36] “*Particle characterization. Dynamic Light Scattering Technology*” Horiba Scientific. [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <<http://www.horiba.com/scientific/products/particle-characterization/technology/dynamic-light-scattering/>>.

[37] “*Protein sizing by light scattering, molecular weight and polydispersity*” U. Nobbmann, Malvern Instruments [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <<http://www.nanoparticles.org/pdf/nobbmann.pdf>>

[38] “*Nano Research Facility. Dynamic Light Scattering*” Washington University in Saint Louis [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <<http://www.nano.wustl.edu/doc/Instrument%20Manuals%20and%20Protocols/DLS%20Final.pdf>>.

[39] M. Sartor. “*Dynamic light scattering to determine the radius of small beads in Brownian motion in a solution*”. University of California San Diego [Consultado: Febrero 2017]. Disponible en: <https://physics.ucsd.edu/neurophysics/courses/physics_173_273/dynamic_light_scattering_03.pdf>.

[40] D. Aradilla, D. Azambuja, F. Estrany, M.T. Casas, C.A. Ferreira, C. Alemán, **J. Mater. Chem.** 2012, **22**, 13110–13122.

[41] R. Oliver, A. Muñoz, C. Ocampo, C. Alemán, E. Armelin, F. Estrany. **Chem. Phys.**, 2006, **328**, 299-306.

[42] A. El Kassmi, F. Fache y M. Lemaire. **J. Electroanal. Chem.**, 1994, **373**, 241-244.

[43] Y. Xie, F. Jiang, J. Xu, L. Zeng, B. Dong, C. Fan y F. Zhao. **Synth. Met.**, 2009, **159**, 298-303.

[44] H. Randriamahazaka, V. Noël y C. Chevrot. **J. Electroanal. Chem.**, 1999, **472**, 103-111.

[45] M. Schirmeisen y F. Beck. *J. Appl. Electrochem.*, 1989, **19**, 401-409.

[46] D. Aradilla, F. Estrany, E., Armelin y C. Alemán. *Thin solid films*, 2010, **518**, 4203-4210.

Capítulo 3

Optimización de la electropolimerización de polímeros conductores

3.1. Conducting polymers obtained from quiescent and stirred solutions: Effects on the properties*

Abstract

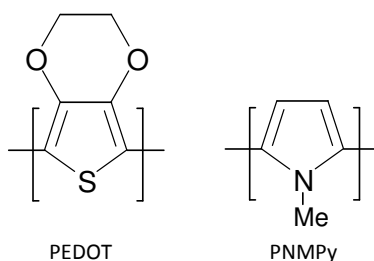
Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), poly(N-methylpyrrole) and three-layered systems made of alternated layers of such two conducting polymers have been prepared by agitating the generation solution through a magnetic bar at a stirring speed of 400 rpm. The influence of these controlled dynamic conditions on both the electrochemical behavior and the superficial morphology has been examined. Results indicate that the increase in transport rate of reactants slightly favors the generation of more polymer weight at equal charge consumed. Consequently, the thickness of the materials prepared under stirring increases considerably with respect to those obtained from quiescent solutions, systems prepared using short (100 s) and large (300 s) polymerization times changing from nanometric to submicrometric and from submicrometric to micrometric length-scales, respectively. Moreover, the porosity of PNMPy and PEDOT films also increases upon agitation. Thus, quiescent solutions produce compact and cavernous morphology, respectively for these materials, whereas the PNMPy and PEDOT obtained from the agitated solutions are globular and spongy, respectively. Finally, the electroactivity and electrochemical stability of the materials obtained from stirred solutions have been found to be significantly higher than those of the polymers prepared using quiescent solutions.

*Results described in this section previously appeared in *Polym. Eng. Sci.*, 2014, **54**, p. 2122-2131.

3.1.1. Introduction

Conducting polymers (CPs) have been extensively studied for the last few decades because of their valuable electrical, electrochemical and optical properties^[1-3]. Among them, heterocyclic CPs derived from polypyrrole (PPy) and, especially, polythiophene (PTh) have deserved special attention due to their potential applications in different fields, such as electronics, biomedical engineering, sensing and energetic (solar cells and batteries)^[1-10]. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), hereafter abbreviated PEDOT (Scheme 3.1), is one of the most important PTh derivatives because of its high electrical conductivity (up to 500 S·cm⁻¹) and ability to store charge, good thermal, electrochemical and chemical stability, fast doping-dedoping processes and excellent biocompatibility^[11-17].

In recent studies we reported multilayered conducting systems that alternate PEDOT and poly(N-methylpyrrole), abbreviated PNMPy (Scheme 3.1), layers ^[18-20]. It should be mentioned that the electrochemical and electrical properties of PNMPy are clearly worse than those of PEDOT ^[21-24]. Multilayered films made of PEDOT and PNMPy (abbreviated ml-PEDOT/PNMPy) were prepared using the layer-by-layer (LbL)



Scheme 3.1. Chemical structure of PEDOT and PNMPy.

electrodeposition technique, showing better electrochemical properties than each of the two individual CPs. This improvement was attributed to a synergistic effect produced by a favorable interaction between PEDOT and PNMPy layers at the corresponding interfaces ^[18, 19, 25]. Indeed, the coupling between such two CPs was found to be, in terms of enhancement of the electrochemical properties, significantly more positive in multilayered systems than in conventional copolymers ^[24].

Although the electrochemical and morphological properties of PEDOT ^[11-17], PNMPy ^[21-24] and ml-PEDOT/PNMPy ^[18-20, 25] were extensively investigated, static conditions (*i.e.* lack of solution agitation) were used in all cases. This work is essentially focused to examine the effects of controlled dynamical conditions (*i.e.*, stirring the generation solution with a magnetic bar) in the polymerization process and in the properties of the resulting materials. For this purpose, individual PEDOT and PNMPy films, as well as PEDOT/PNMPy/PEDOT three-layered films (*i.e.*, the internal and external layers are made of PEDOT while the intermediate layer is of PNMPy), have been prepared in presence and absence of solution agitation (*i.e.* stirred and quiescent solutions, respectively) using a minimal concentration of monomer. Thus, the increase in the transport rate produced by controlled agitation, which accelerates the electropolymerization, has allowed us to optimize the yielding by reducing significantly the concentration of monomer in the generation medium. It should be remarked that the information reported in the literature about the influence of dynamical stirring in the polymerization and properties of PTh and PPy derivatives is very scarce ^[26-28]. This is an amazing feature since in such studies it as suggested that controlled agitation improves

significantly the flow of monomer at the electrode surface and affects the organization of the polymer chains in the resulting films.

3.1.2. Methods

Materials

3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT), N-methylpyrrole (NMPy) monomers, anhydrous lithium perchlorate dopant and acetonitrile solvent were used with the precautions explained in section 2.1.4.5 (called “Compuestos químicos y materiales empleados”).

Synthesis by anodic polymerization

Both single component (PEDOT or PNMPy) and the three-layered (PEDOT/PNMPy/PEDOT) films were prepared as described in sections 2.1.4.2 (called “Electrodos utilizados”), 2.1.4.3 (called “Procedimiento operativo”) and 2.1.4.4 (called “Potenciostato-galvanostato”). It should be remarked that the concentration of monomer was smaller than that used in our previous works by five-folds (*i.e.* 10 mM) [16-20, 24].

Three-layered films were prepared using LbL electrodeposition technique. Initially, the electrode was immersed into a solution containing the EDOT monomer and LiClO₄ to generate the internal PEDOT layer (*i.e.* that in contact with the steel electrode). After rinsing with acetonitrile, the steel substrate coated with the first layer was subsequently immersed in a NMPy-and LiClO₄-containing solution to produce the central PNMPy layer. The resulting two-layered system was rinsed again with acetonitrile and immersed in an EDOT-containing solution to produce the external layer. This electrochemical LbL procedure was detailed in previous studies [18-20]. With exception of the polymerization kinetics study for which polymerization times are explicitly indicated in the text, all the studies on individual polymers were performed with films produced using two polymerization times, $\theta = 100$ and 300 s. Studies on the three-layered system were carried out with films prepared using $\theta_i = 30$ and 100 s per layer (*i.e.*, the total polymerization time in three-layered films was $\theta = 3 \times \theta_i$).

Films of individual PEDOT or PNMPy were prepared in presence and absence of solution agitation, hereafter denoted as dynamic and static conditions, respectively. A magnetic bar and a stirrer SBS were used for the dynamical conditions, the optimum rotation speed being explicitly determined (see next section). However, the two PEDOT layers of the three-layered films were obtained using static conditions in all cases, the

difference between the films generated dynamically and statically referring exclusively to the central PNMPy layer. Thus, three-layered films prepared under dynamic and static conditions refer to those in which the central PNMPy layer was generated in presence and absence of solution agitation, respectively.

The kinetics of the anodic polymerization processes using static and dynamic conditions were investigated considering different polymerization times. The weight of the insoluble polymer films (W_{ox}) was determined as the difference between the masses of the coated and uncoated electrodes using a CPA26P Sartorius analytical microbalance with a precision of 2×10^{-6} g. For this purpose, samples were obtained by scratching their deposits from the working steel electrode. The resulting powders were placed in a filter, rinsed with bidistilled water and ethanol, and subsequently dried under vacuum conditions for 24 h.

Electrochemical measures

The thickness of the films was estimated from the mass of polymer deposited in the electrode, m_{pol} , using the procedure reported by Schirmeisen and Beck ^[29]. The current productivity of polymers produced using static and dynamic conditions has been determined in this work, whereas the PEDOT and PNMPy densities have been taken from previous studies based on identical experimental conditions (i.e., the same potential, solvent and concentration of electrolyte) ^[16, 24].

The number of electrons consumed to incorporate a monomer into a polymer and to oxidize the resulting chain (n_{ox}) ^[30], the electrochemical estimation of the doping level (dI) ^[31] and the average number of electrons per monomer incorporated in the polymer chain (n_{av}) ^[30] have been determined as reported in points c) and d) of section 2.5 (called “Cálculos realizados”) using Eqs. 2.35, 2.37 and 2.38 (p. 141).

The electroactivity, which refers to the charge storage ability, and electrochemical stability (electroactivity) were determined as indicated in section 2.1.4.3 (called “Procedimiento operativo”). The electroactivity increases with the similarity between the anodic and cathodic areas of the first control voltammograms while the electroactivity, which was determined as the loss of electroactivity (LEA, in %) decreases with the oxidation and reduction areas of consecutive control voltammograms. Specifically, the LEA was determined using the Eq. 2.33 on p. 140 ^[17-20]. In this work, measures of LEA refer to 50 consecutive oxidation-reduction cycles.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were performed as reported in potentiostatic mode at the open circuit potential using an AUTOLAB PGSTAT 30/FRA 2 system (see Fig. 2.14, p. 119). The amplitude of the EIS perturbation signal was 50 mV, and the studied frequency ranged from 10^3 to 10^{-3} Hz. All experiments were carried out in an acetonitrile solution with 0.1 M LiClO_4 .

Scanning electron microscopy (SEM)

SEM studies were performed to examine the surface morphology of the synthesized materials. Dried samples placed in a scanning electron microscope operating at 3 kV as indicated in section 2.2.1 (called “Microscopia electronica de barrido (SEM)”).

3.1.3. Results and Discussion

Selection of the dynamical conditions and preparation of the films

Dynamical conditions were optimized by comparing the chronoamperograms collected for the oxidation of a 2 mM solution of NMPy in acetonitrile with 0.1 M LiClO_4 considering stirring speeds of 300, 400 and 500 rpm (Fig. 3.1). The most stable and highest value of the current density was obtained for a stirring speed of 400 rpm (*i.e.* $1.82 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ after 60 s), the behavior observed for speeds of 300 and 500 rpm being very similar (*i.e.* 1.13 and $1.21 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectively, after 60 s). This should be attributed to

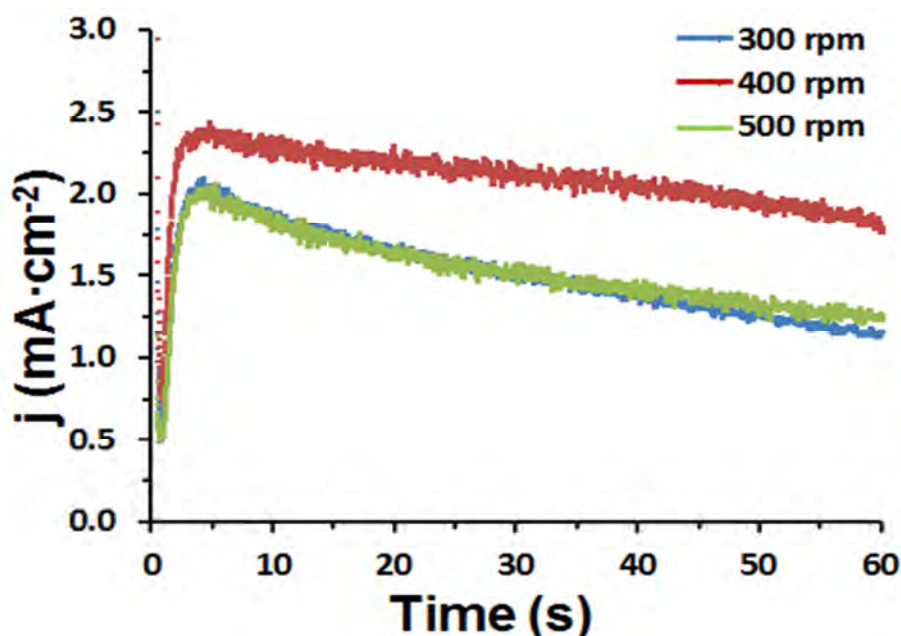


Fig. 3.1. Chronoamperograms collected for the oxidation of a 2 mM NMPy solution in acetonitrile with 0.1 M LiClO_4 on a 4 cm^2 steel electrode under stirring at 300, 400, and 500 rpm.

the fact the flow of monomers for their successful incorporation into the electrode is lower at 300 rpm than at 400 rpm, whereas the flow is excessively high at 500 rpm making more difficult such incorporation. These results led us to select a stirring speed of 400 rpm for the dynamical conditions, which was used through the whole work.

The chronoamperometric study for the electrogeneration of PNMPy and PEDOT films from the corresponding 2mM monomer solution in acetonitrile with 0.1 M LiClO₄ was performed by applying a constant potential of 1.40 V during 300 and 100 s, respectively.

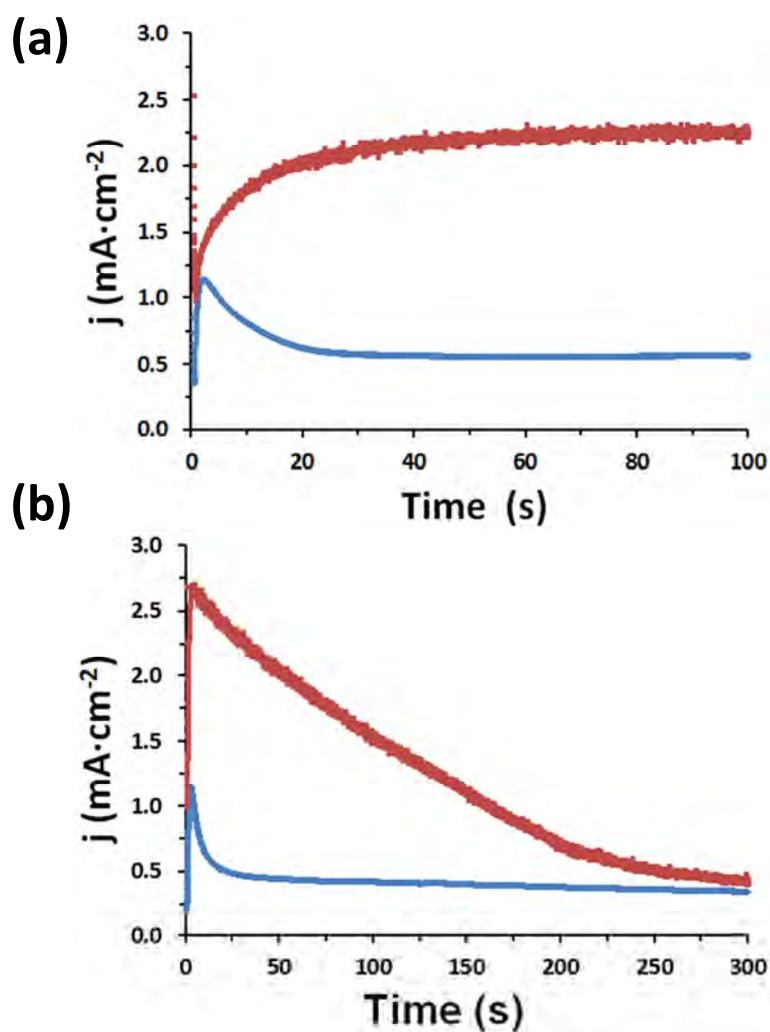


Fig. 3.2. Chronoamperograms collected for the oxidation of 2 mM (a) EDOT and (b) NMPy solutions in acetonitrile with 0.1 M LiClO₄ on a 4 cm² steel electrode. Red and blue profiles correspond to the solutions stirred with a magnetic bar at 400 rpm and the quiescent solution, respectively.

Figure 3.2 compares the chronoamperograms obtained from stirred and quiescent solutions. In all cases uniform, adherent and insoluble polymeric films grew on the steel electrodes. As it can be seen, the two profiles are significantly different evidencing that the stirring process has a drastic effect in the polymerization. The molecular diffusion of both

NMPy and EDOT monomers and, therefore, the polymerization rate of PNMPy and PEDOT, respectively, are higher for the stirred solutions than for the quiescent ones. Moreover, the response of NMPy and EDOT monomers upon stirring is drastically different. Thus, stirring at 400 rpm causes a stabilization of the current density of PEDOT at $2.24 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ after $\sim 60 \text{ s}$, whereas the current density of PNMPy drops continuously and progressively from $2.63 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ to $0.4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ during 300 s. A similar difference, even though much less apparent, is also observed for the quiescent solutions. Thus, in absence of stirring the current density of PEDOT stabilizes at $0.57 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ after 35 s, whereas that of PNMPy decreases slowly but progressively for more than 300 s (e.g. the current density at 35, 100, 200 and 300 s is 0.46, 0.42, 0.38 and $0.34 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectively). The different shapes of the profiles should be attributed to the porous and compact surfaces of PEDOT and PNMPy, respectively (see Morphology section). The porosity of PEDOT increases upon stirring, favoring both the movement of dopant anions at the interface and the polymerization process. This results in an initial increment of the current density, which subsequently stabilizes when the polymerization rate becomes equal to the monomers arrival rate (convective flux). In contrast, the compact morphology of PNMPy makes difficult the movement of the dopant ions and the polymerization process, resulting in a decrease of the current density. These results also indicate that, independently of the stirring, the flow of EDOT becomes constant after a given time, while the flow of NMPy needs time longer than 300 s to become stable.

Electropolymerization kinetics

The kinetics for the oxidation-polymerization of EDOT and NMPy was studied by generating films under a constant potential of 1.40 V and using different polymerization times. Both static and dynamic conditions were considered. The intervals of polymerization times were selected according to the deposited masses, which in all cases were within the same order of magnitude. Thus, polymerization times used to prepare PEDOT (PNMPy) under dynamical conditions ranged from $\theta = 30 - 400 \text{ s}$ ($\theta = 30 - 600 \text{ s}$) while under static conditions times ranged from $\theta = 60 - 1000 \text{ s}$ (from $\theta = 60 - 1500 \text{ s}$). Reproducible film weights, W_{ox} (in mg), were obtained in all cases.

Figure 3.3 represents the variation of W_{ox} against the charge consumed in the polymerization processes, Q_{pol} (in $\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$), values of Q_{pol} being directly calculated on each chronoamperogram. As it can be seen, linear correlations with excellent regression coefficients ($r > 0.986$) were obtained in all cases, reflecting that these are Faradaic processes. The slope of each of these linear plots correspond the current productivity, which is expressed as milligrams of electrogenerated polymer per coulomb of charge

consumed during the anodic polymerization. The current productivity of PEDOT obtained using static and dynamic conditions is 0.536 and 0.789 mg·C⁻¹, respectively, while that of PNMPy is 0.414 and 0.474 mg·C⁻¹. These results indicate that agitation alters the polymerization process, evidencing that the increase in transport rate of reactants favors the generation of more polymer weight at equal charge consumed. Although this effect is larger for PEDOT than for PNMPy, the current productivity of the latter is lower than that of former. This feature supports the fact that the dynamical conditions were optimized for

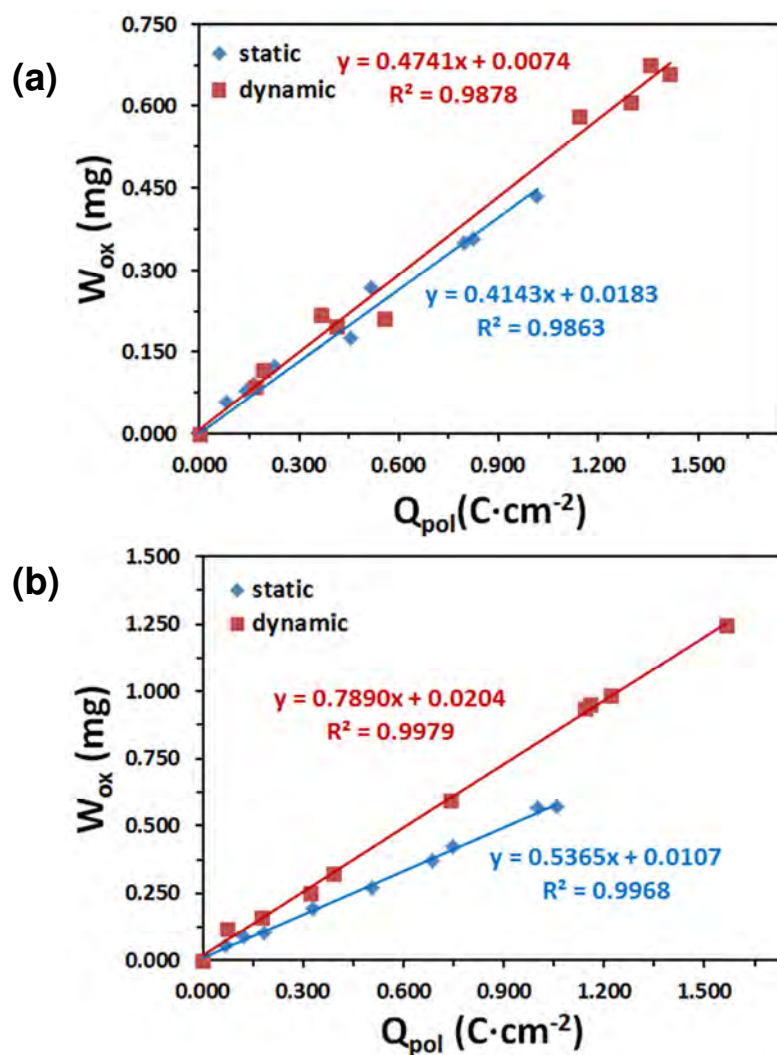


Fig. 3.3. Variation of weight of (a) PNMPy and (b) PEDOT films deposited on 4 cm² steel electrode from 2 mM monomer solutions in acetonitrile with 0.1 M LiClO₄ at constant potential of 1.40 V against the polymerization charge consumed. Materials obtained from stirred (dynamic) and quiescent (static) solutions have been considered. In each case, the productivity corresponds to the slope of the fitted straight line.

PNMPy rather than for PEDOT, trying to improve the productivity and properties of the CP with the worst behavior. Interestingly, the current productivities derived from stirred 2 mM

monomer solutions are relatively close to those reported for quiescent 10 mM monomer solutions (*i.e.* 0.875 and 0.619 mg·C⁻¹ for PEDOT^[16] and PNMPy^[24], respectively).

Table 3.1 lists the values dl , n_{ox} and n_{av} (Eqs. 2.35, 2.37 and 2.38) determined for PNMPy and PEDOT prepared using $\theta = 100$ s and both static and dynamic conditions. These parameters have been determined considering the data derived from the electropolymerization kinetics study. The dl (Eq. 2.37) measures the oxidation degree of the polymer chains, while both n_{ox} and n_{av} (Eqs. 2.35 and 2.38, respectively) provides

Table 3.1. Number of electrons consumed to incorporate a monomer into the polymer and to oxidize the resulting chain (n_{ox} ; Eq. 2.35), doping level (dl ; Eq. 2.37), and difference between the two parameters (n_{av} ; Eq. 2.38).

Polymer (conditions)	n_{ox}	dl	n_{av}
PNMPy (static)	2.660	0.253	2.407
PNMPy (dynamic)	2.108	0.154	1.954
PEDOT (static)	3.579	0.433	3.146
PEDOT (dynamic)	2.299	0.330	1.969

information about the presence of cross-links. The dl of the CPs obtained from stirred solutions is smaller than that of materials prepared using quiescent solutions, this effect being slightly more pronounced for PNMPy than for PEDOT (*i.e.* the reduction is 40 and 24% for PNMPy and PEDOT, respectively). Accordingly, PNMPy and PEDOT chains incorporate one perchlorate anion every ~4 and ~2.5 repeating units, respectively, when prepared from quiescent solutions, whereas the number of repeating units increase to ~6 and ~3, respectively, for the materials formed from the stirred solutions.

The degree of cross-linking is typically determined using n_{av} , which refer to the average number of electrons consumed to incorporate a monomer into the polymer chain^[30]. The value of n_{av} for a linear polymer chain obtained from a typical condensation is ~2.0, indicating that two protons and two electrons are involved in the formation of the α - α bond between the terminal repeating unit of the chain and the incorporated monomer^[32]. The value of n_{av} obtained for PNMPy obtained from the quiescent solution exceeds such value in ~20% (Table 3.1), evidencing an appreciable degree of reticulation. However, the n_{av} of the material produced under stirring shows a value very close to 2.0, which indicates that agitation favors the linear growing of the polymer chains. Accordingly, application of dynamic conditions represents a serious methodological improvement for the preparation

of N-substituted pyrrole derivatives, which usually show a considerably tendency to grow forming reticulated architectures [20, 32-34].

PEDOT molecules are exclusively formed by α - α linkages, since the dioxane ring fused onto the thiophene ring occupies the β -positions of the latter. As cross-linked structures are not possible, the value of n_{av} obtained for PEDOT in absence of agitation, which is slightly > 3 , should be attributed to the low monomer concentration in the generation medium. Specifically, the current efficiency and, therefore, the yielding of the electropolymerization are very low, only 2/3 of the monomers being involved in the formation of polymer chains. In contrast, the n_{av} of PEDOT produced under agitation is very close to 2, evidencing again the benefits of appropriated application of stirring.

Thickness of the films

Table 3.2 compares the thickness (ℓ) of the PNMPy and PEDOT films produced from quiescent and stirred solutions using both $\theta = 100$ and 300 s. As it can be seen, the thickness of the films generated in absence of agitation is within the nanometric (~ 200 nm) and submicrometric ($\sim 0.5 \mu\text{m}$) scales for $\theta = 100$ and 300 s, respectively. However, the thickness increases 2-5 folds when the materials are generated under stirring, producing a change in the length scale. Thus, the thickness of the PEDOT films produced under dynamical conditions is micrometric (~ 1 - $4 \mu\text{m}$), independently of θ , while that of PNMPy films prepared using $\theta = 100$ and 300 s is submicrometric ($\sim 0.3 \mu\text{m}$) and micrometric ($\sim 1 \mu\text{m}$), respectively. Similar conclusions are reached from Table 3.3, which compares the

Table 3.2. Thickness (ℓ) of PNMPy and PEDOT films electrogenerated under dynamic (stirring the generation solution with a magnetic bar at 400 rpm) and static conditions considering different polymerization times (θ).

Polymer	θ	Conditions	ℓ
PNMPy	100 s	Static	218 nm
		Dynamic	0.32 μm
	300 s	Static	0.42 μm
		Dynamic	0.98 μm
PEDOT	100 s	Static	200 nm
		Dynamic	1.0 μm
	300 s	Static	0.61 μm
		Dynamic	3.7 μm

thickness determined for individual layers for the three-layered films produced under dynamic and static conditions.

However, detailed analysis of the thickness measured for individual layers in three-layered films indicates that stirring affects not only to the central PNMPy layer but also to the external PEDOT layer. Thus, the thickness of the PNMPy layer increases by 4-5 folds when the generation medium is agitated with a magnetic bar. This effect is accompanied by a significant increment of the roughness, as was evidenced by the SEM images (see next section). The thickness of the external PEDOT layer, which was generated from quiescent solutions in all cases, was considerably affected by such change at the surface of the PNMPy layer, being ~2 folds thicker when the central layer was produced under stirring.

Table 3.3. Thickness (ℓ) of 3-layered films electrogenerated under dynamic (stirring the generation solution of the central layer with a magnetic bar at 400 rpm) and static conditions considering different polymerization times (θ).

θ	Conditions	ℓ			
		Internal layer	Intermediate layer	External layer	Total
30 s per layer	Static	75 nm	81 nm	87 nm	243 nm ^a
	Dynamic ^b	75 nm	0.45 μm	203 nm	0.72 μm
100 s per layer	Static	132 nm	236 nm	264 nm	0.70 μm
	Dynamic ^b	132 nm	0.91 μm	398 nm	1.4 μm

^a The thickness of a PEDOT film generated under static conditions using $\theta = 90$ s is $\ell = 150$ nm.

^b 3-Layered films prepared under dynamic conditions refer to those in which only the central PNMPy layer was generated under dynamic conditions.

Morphology and porosity

SEM micrographs of PNMPy films obtained from the quiescent and stirred solutions using $\theta = 100$ s are displayed in Figs. 3.4a and b, respectively. Although compact structures were obtained in both cases, agitation induces the formation of a more porous globular morphology at the surface. This is because of the tendency of N-substituted PPy derivatives to form reticulations [20, 32-34]. Thus, in static electropolymerization processes, which are typically characterized by a directional growing preference (*i.e.* in absence of cross-linking polymer chains grow perpendicularly to the substrate), cross-linking of PNMPy chains favours the formation of compact structures. In contrast, branching reduces significantly when the generation medium is stirred, which results in the formation of clusters at the surface. These clusters, which correspond to aggregations of linear

segments of the polymer chains, increase the superficial roughness and the porosity. Indeed, the morphology displayed in Fig. 3.4b is reminiscent of that typically found for linear CPs [17], even though the porosity is significantly higher in the latter. The same effects are observed when SEM micrographs of PNMPy films produced using $\theta = 300$ s are compared (not shown).

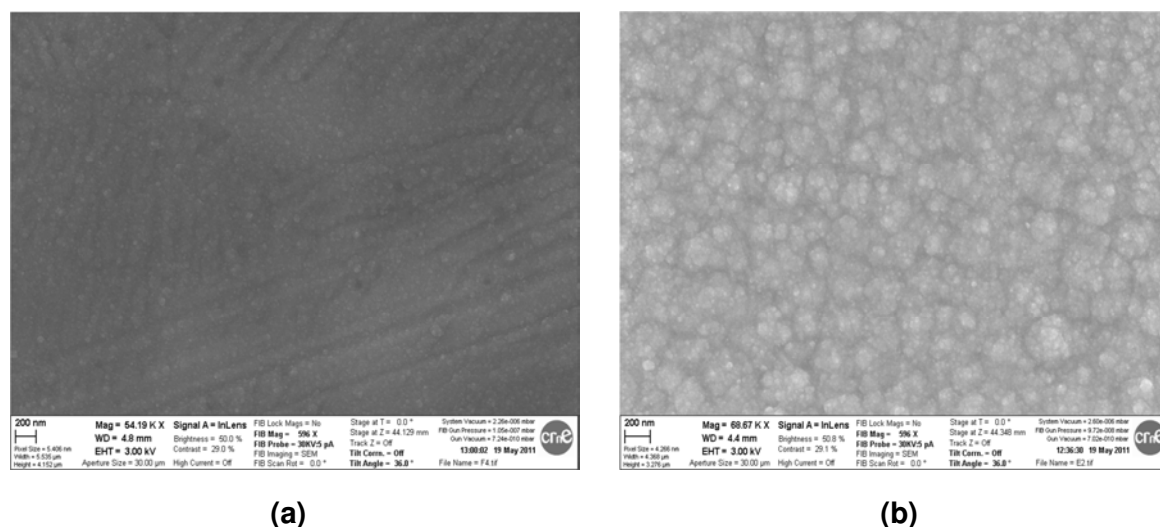


Fig. 3.4. SEM micrographs of PNMPy films obtained from (a) quiescent and (b) stirred (with a magnetic bar at 400 rpm) solutions using $\theta = 100$ s.

Figure 3.5 displays SEM micrographs of PEDOT films generated using $\theta = 100$ s. As it can be seen, the film obtained without agitation is significantly less porous than that obtained using dynamic conditions. Thus, the cavernous morphology displayed in Fig. 3.5a transforms into a spongy morphology upon stirring (Fig. 3.5b), superficial pores and caverns being wider and deeper in the material obtained using dynamic conditions.

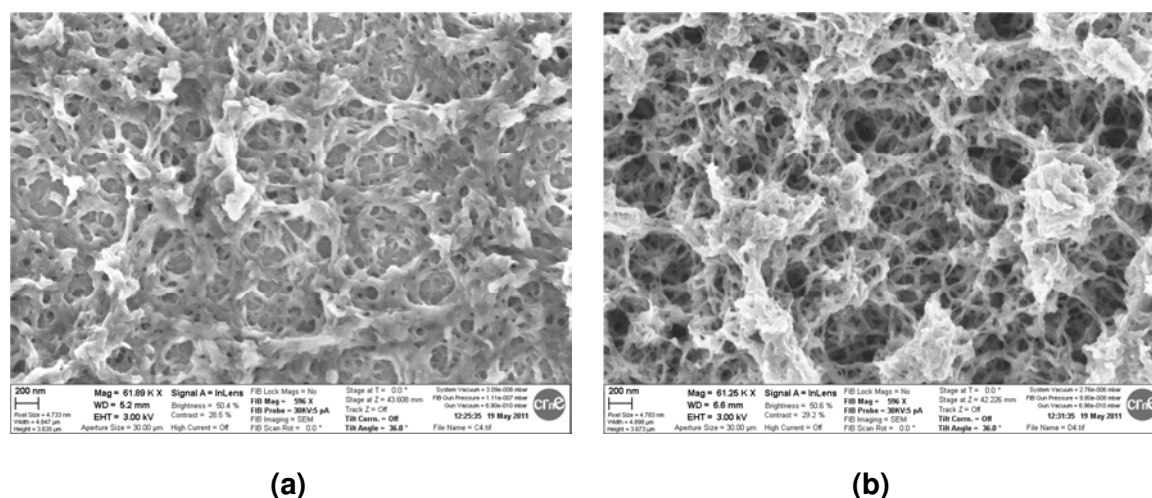


Fig. 3.5. SEM micrographs of PEDOT films obtained from (a) quiescent and (b) stirred (with a magnetic bar at 400 rpm) solutions using $\theta = 100$ s.

However, PEDOT is more porous than PNMPy in all cases. This well-known feature^[17, 20] is consequence of the linear and reticulated architecture of PEDOT and PNMPy chains, respectively, as discussed above. The structural study presented in this section suggests that the mobility of the dopant ions is higher in the materials obtained from stirred solutions than in those produced using quiescent solutions, which is fully consistent with the chronoamperograms displayed in Fig. 3.2. Accordingly, both the electroactivity and electrostability are expected to be higher in the former than in the latter ones (see next sections).

Quantitative differences in the porosity of the films derived from static and quiescent solution were obtained using a previously described procedure^[17]. Specifically, the thicknesses of the films were estimated by cross-sectional SEM before and after apply 200 oxidation-reduction cycles (ℓ_0 and ℓ_{200} , respectively). This electrochemical treatment provokes important structural changes because of the reduction of both the mean pore size and the number of pores. As a consequence, the reduction in the porosity can be quantified through the parameter Δ , which is defined as follows:

$$\Delta = \frac{\ell_0 - \ell_{200}}{\ell_0} \times 100 \quad (3.1)$$

The value of Δ obtained for PNMPy and PEDOT films prepared in absence of stirring and using $\theta = 100$ s is 13 and 46%, respectively, these values increasing to 21 and 68%, respectively, for films derived from stirred solutions.

Electroactivity

It is well known that the electroactivity of PEDOT is intrinsically higher than that of PNMPy^[24] and, therefore, this section is exclusively focused in the effect of agitation. Figure 3.6a compares the voltammograms collected for PNMPy films generated under static and dynamic conditions, using $\theta = 300$ s in both cases. The charge stored per unit of PNMPy mass is 245 and 211 C g⁻¹ for the polymer generated without and with (400 rpm) agitation, respectively. However, comparison of the electroactivities determined for the masses of PNMPy deposited on the electrode using identical polymerization time indicates higher ability to store charge for the material obtained from the stirred solution (400 rpm) than for the polymer prepared without agitation. However, the agitation-induced benefit decreases with the polymerization time (i.e., the mass deposited on the electrode), the difference between the electroactivities of the films generated using $\theta = 100$ s (data not shown) decreasing to ~29%.

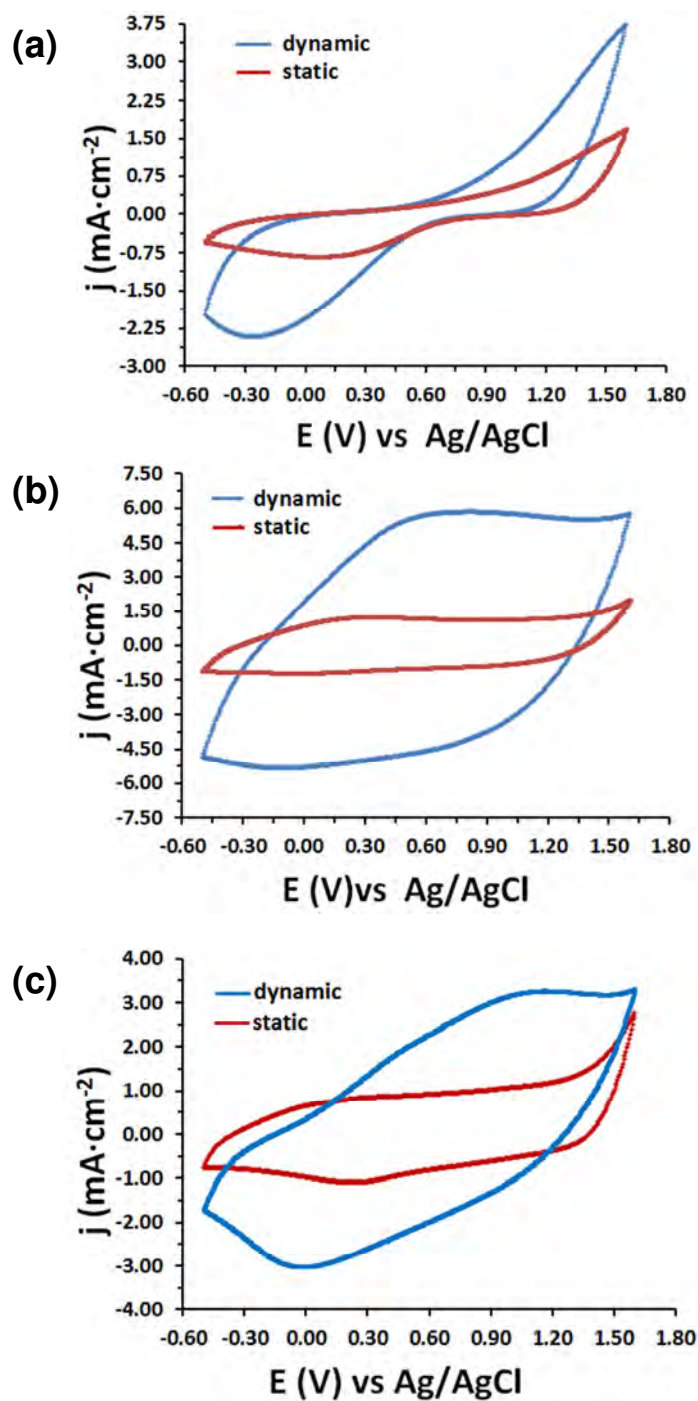


Fig. 3.6. Control voltammograms for the oxidation of (a) PNMPy, (b) PEDOT, and (c) three-layered PEDOT/PNMPy/PEDOT films in acetonitrile with 0.1 M LiClO₄ at 100 mV·s⁻¹ and 25°C. Initial and final potentials: -0.50 V; reversal potential: 1.60 V. PEDOT and PNMPy films were generated for 300 s under dynamic (blue) and static (red) conditions. Dynamic conditions consist of stirring at 400 rpm in all cases. Dynamic conditions in the three-layered film were applied in the central PNMPy layer only (see text).

The improvement in the electroactivity is noticeably higher for PEDOT films. Thus, the charge stored per unit of PEDOT mass is 305 and 189 C g⁻¹ for systems produced

without and with agitation, respectively. However, the total charges (i.e., without normalization per unit of mass) derived from the voltammograms collected for PEDOT films generated using $\theta = 300$ s (Fig. 3.6b) reflects that agitation increases the electroactivity by 278%. Although this improvement decreases with θ , as was also found for PNMPy, it is still very remarkable for films generated using $\theta = 100$ s (not shown). In such case the electroactivity of the film produced under dynamic conditions was 174% higher than that of the material generated without agitation.

The influence of dynamic conditions in the electroactivity of three-layered films was studied by considering the PEDOT/PNMPy/PEDOT system, agitation being only applied during the electrogeneration of the central PNMPy layer. This particular arrangement was selected because of the following two reasons: (I) PNMPy is the component with lowest intrinsic electroactivity; and (II) the improvement produced by agitation in individual PEDOT is so high that the benefits produced by the multilayered system become relatively unimportant. Figure 3.6c compares the control voltammograms recorded for the three-layered films prepared under dynamic and static conditions using $\theta = 100$ s per layer. Agitation increases significantly the electroactivity of the three-layered film (i.e. about two-folds), this effect being even higher for the films prepared using $\theta = 30$ s per layer (data not shown).

Comparison of the cyclic voltammograms collected for the PNMPy and PEDOT films (Fig. 3.6a and b) with those of the three-layered films (Fig. 3.6c), indicates that, as expected, the ability to store charge is significantly higher for the latter than for the two individual CPs. This improvement was attributed to the synergistic effect produced by a favorable interaction between the PEDOT and PNMPy layers at the interfaces ^[17,18]. Moreover, application of dynamic conditions in the preparation of the central layer results in an extra benefit, the electroactivity of the resulting three-layered film ($\theta = 100$ s per layer) being 400% higher than that of an individual PEDOT ($\theta = 300$ s) produced statically.

Electrochemical stability

Figure. 3.7a and b represents the variation of the *LEA* for PNMPy and PEDOT films, respectively, prepared using both $\theta = 100$ and 300 s against the number of consecutive oxidation-reduction cycles (n_{redox}). As it can be seen, the electrochemical stability of films prepared under stirring is higher than that of films obtained from quiescent solutions. The electroactivity of PNMPy films produced under dynamic and static conditions using $\theta = 300$ s decays 28% and 46% after $n_{\text{redox}} = 50$ cycles, respectively, electrochemical degradation being considerably higher in films obtained using $\theta = 100$ s

(*i.e.* the electroactivity decreases 41% and 78%, respectively, after 50 cycles). Thus, the electrochemical stability increases with the polymerization time and, therefore, the thickness of the films. PEDOT films show a very similar behavior (Fig. 3.7b), even though the electrochemical stability of this CP is higher than that of PNMPy (Fig. 3.7a) in all cases (*i.e.* independently of θ and the generation conditions). This is an expected result since the chronoamperograms discussed above (Fig. 3.2) showed that the current density of PEDOT stabilizes at a value considerably higher than that of PNMPy, independently of the generation conditions.

The loss of electrochemical stability is consequence of a reduction in the mobility of perchlorate counteranions upon oxidation and reduction processes (*i.e.* access to the polymer matrix and escape from the polymer matrix, respectively). This reduction in the mobility of the anions is in turn due to the formation of dense three-dimensional networks, which result from the cross-links induced by the anodic scans. Results displayed in Fig. 3.7 indicate that the importance of such effect decreases with increasing polymerization time. This is particularly relevant in the case PEDOT, which grows forming linear polymer chains since agitation makes the polymerization reaction significantly faster, increasing the thickness (Table 3.2). For PNMPy films, networks are less dense in films generated from stirred solutions since, as was discussed above, the intrinsic tendency of this CP to form reticulated structures is minimized.

The variation of the *LEA* against n_{redox} for the three-layered films prepared using $\theta = 30$ and 100 s per layer is represented in Fig. 3.7c. Amazingly, the electrochemical stability of three-layered films produced under dynamic conditions with the lowest θ conditions is lower than that of the film obtained in absence of agitation. Specifically, the electroactivity of the three-layered films ($\theta = 30$ s per layer) prepared using stirred and quiescent PNMPy solutions for the central layer decreases 84% and 62%, respectively, after $n_{\text{redox}} = 50$ cycles. This should be attributed to the nanometric thickness of the central PNMPy layer. Thus, PNMPy chains formed after $\theta = 30$ s onto the internal PEDOT layer are not large enough to avoid the formation of cross-links. Specifically, the roughness of the first PEDOT layer promotes the multidirectional growing of PNMPy chains, facilitating the formation of extensive cross-linking upon consecutive anodic scanning. This explains not only the poor electrochemical stability of the three-layered film produced in absence of agitation, which was previously reported for nanometric multilayered films^[19], but also the very low stability of the three-layered film obtained under stirring. Thus, application of

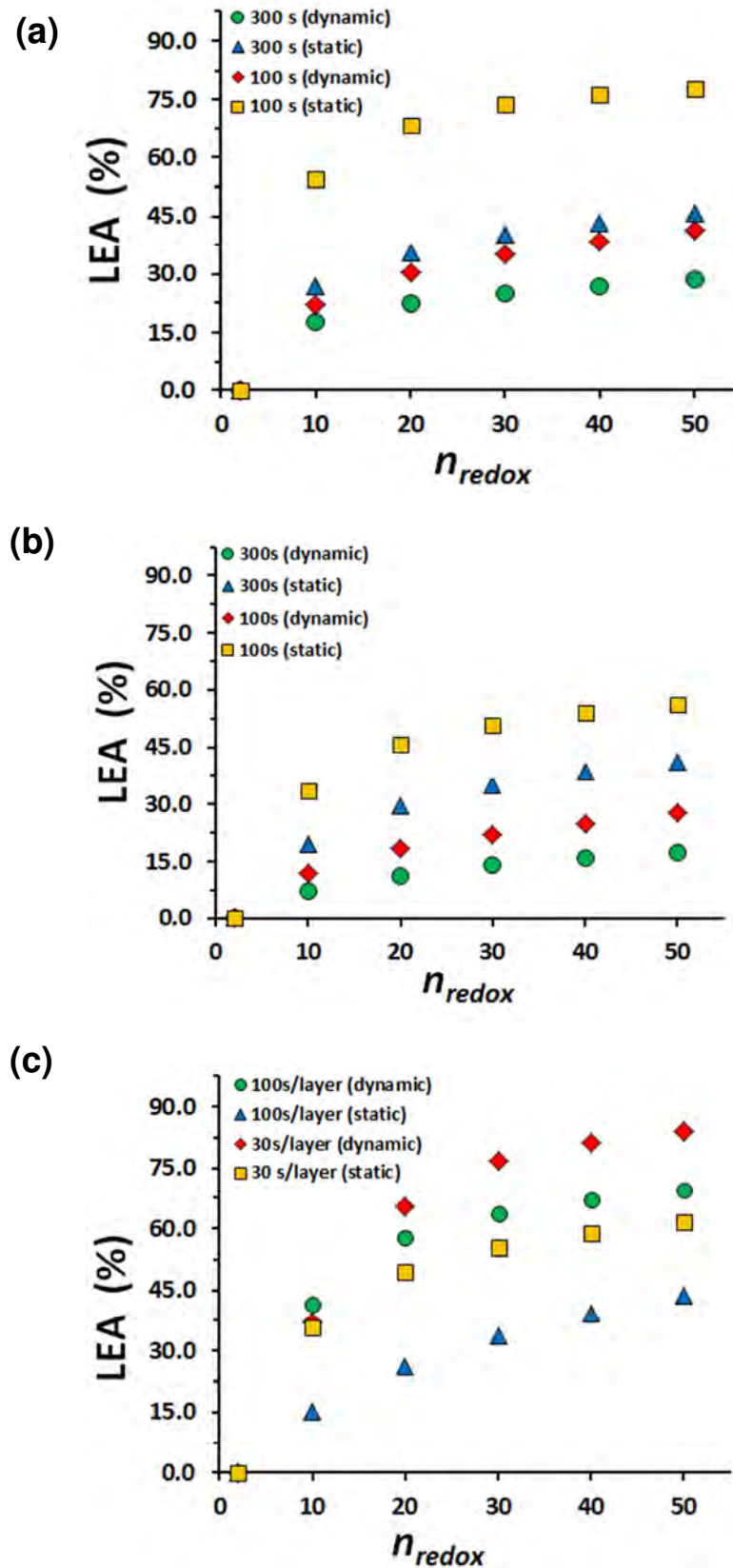


Fig. 3.7. Variation of the loss of electrochemical stability (LEA) against the number of consecutive oxidation–reduction cycles (n_{redox}) for (a) PNMPy, (b) PEDOT, and (c) three-layered films.

dynamic conditions for only 30 s does not permit to overcome the unfavorable situation induced by the internal PEDOT layer.

In contrast the behavior of three-layered films produced using $\theta = 100$ s per layer is in fully concordance with the expected results. Thus, films generated under dynamic and static conditions present a significant electrochemical stability, even though that of the former is ~31% higher than that of the latter. In these systems the thickness of the central PNMPy is large enough to reduce the templating effect of the internal PEDOT layer, which leads to reduce the extension of the cross-linking effects upon consecutive anodic scans. Moreover, the latter effect also decreases significantly when the length of the PNMPy chains increases by the stirring. The electroactivity of the three-layered films ($\theta = 100$ s per layer) electrogenerated under dynamic and static conditions decreases 44% and 69%, respectively, after $n_{\text{redox}} = 50$ cycles.

Charge-Transfer Conductivity

The Nyquist plots for the EIS spectra recorded PEDOT ($\theta = 300$ s), PNMPy ($\theta = 300$ s), and three-layered ($\theta = 100$ s per layer) films are displayed in Fig. 3.8a–c, respectively. As it can be seen, all systems show three well-defined regions. A capacitive semicircle related to the polymer-electrolyte interface, which is better defined for the PEDOT and three-layered films than for the PNMPy ones, is obtained at the high frequencies. At intermediate frequencies, a linear region with a slope around 45° is observed, reflecting Warburg behavior. Finally, a nearly vertical line is found at low frequencies, which is related with the faradic pseudo-capacitance of the films. In all cases such behavior, which increases with the slope of the line, is more pronounced in films obtained using dynamic conditions than in static films, especially for PEDOT and three-layered systems.

The semicircle at the high frequency region defines the electrolyte resistance (R_s) and the charge-transfer resistance at the polymer-electrolyte interface (R_{ct}). More specifically, R_s and R_{ct} correspond to the intercept of the semicircle with the real axis (Z') at high frequencies and the diameter of the semicircle along the Z' , respectively. Table 3.4, which lists the conductivity ($\sigma_{\text{ct}} = 1/R_{\text{ct}}$) of PEDOT, PNMPy, and three-layered films at the interface, reflects the improvement produced by agitation. Thus, the σ_{ct} of samples obtained dynamically is one and, even in the case of PNMPy, two orders of magnitude higher than that of samples produced without stirring. This behavior should be attributed to the fact that, as was discussed above, films produced under agitation are more porous, which facilitates the mobility of ions between the polymer and the electrolyte.

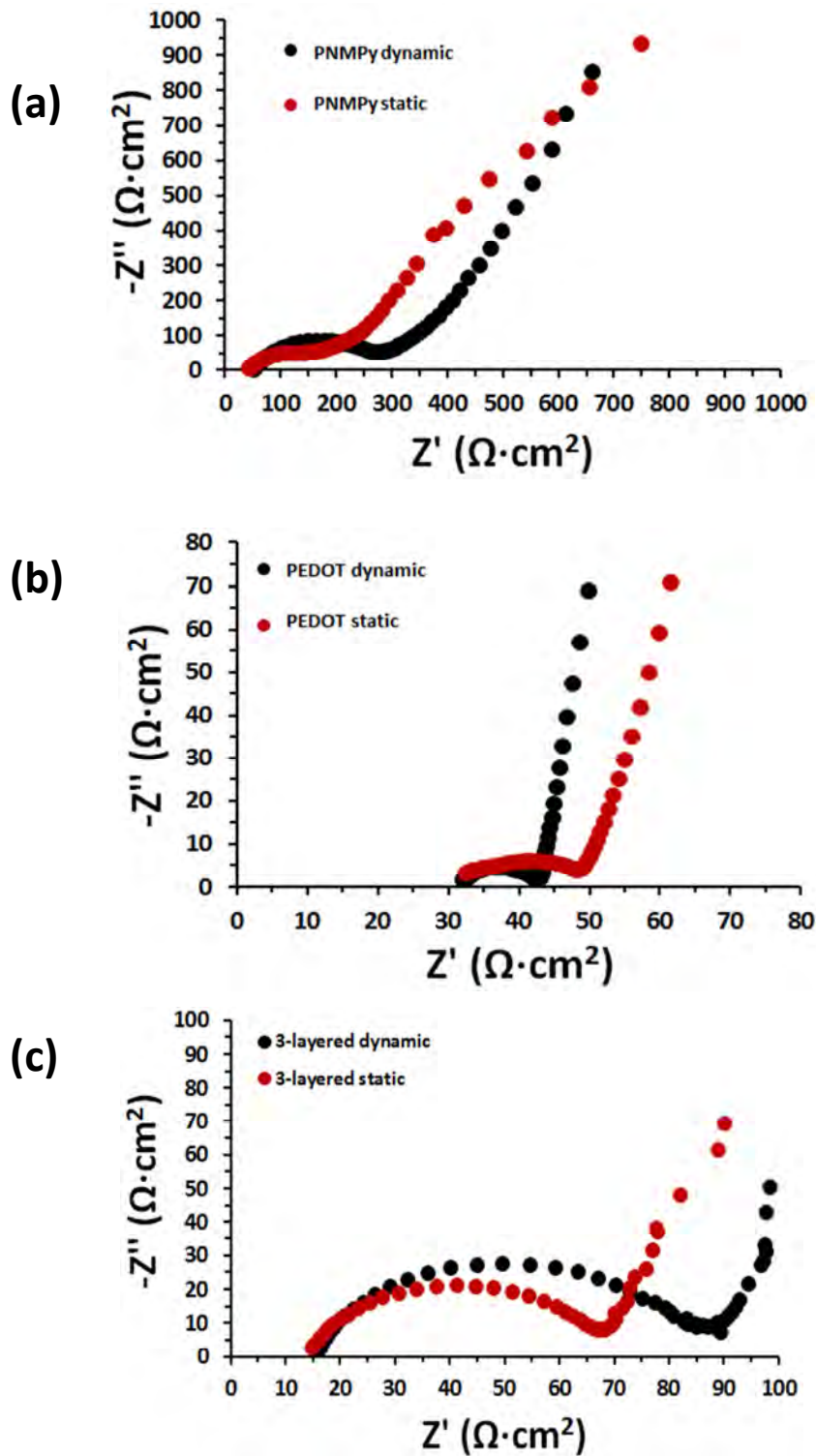


Fig. 3.8. Nyquist plots for (a) PEDOT ($\theta = 300$ s), (b) PNMPy ($\theta = 300$ s), and (c) three-layered ($\theta = 100$ s per layer) films produced using dynamic and static conditions.

3.1.1. Conclusions

PEDOT, PNMPy and three-layered PEDOT/PNMPy/PEDOT films have been prepared using static and dynamic conditions, and considering different polymerization

Table 3.4. Charge transfer conductivity (σ_{ct} , in 10^3 S/cm) obtained by electrochemical impedance spectroscopy for PEDOT ($\theta = 300$ s), PNMPy ($\theta = 300$ s) and three-layered films ($\theta = 100$ s per layer) electrogenerated under dynamic and static conditions.

	Static	Dynamic
PEDOT	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-2}$
PNMPy	$6.6 \cdot 10^{-6}$	$6.3 \cdot 10^{-4}$
3-layered ^a	$9.5 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$

^aThree-Layered films prepared under dynamic conditions refer to those in which only the central PNMPy layer was generated under dynamic conditions.

times. Dynamic conditions consisted on controlled agitation of the generation solution with a magnetic bar at a stirring speed of 400 rpm. Chronoamperograms recorded for the oxidation of 2 mM monomer solutions in acetonitrile with 0.1 M LiClO₄ indicated that the flow of EDOT becomes constant after a given time while the flow of NMPy decreases gradually with increasing polymerization time, such different behavior being observed in both stirred and quiescent solutions. Agitation has been found to increase the transport rate of reactants, favoring the generation of more polymer weight at equal charge consumed. In the case of PNMPy, agitation reduces considerably the cross-linking, improving this typically reticulated material. Moreover, dynamic conditions produce a better utilization of the monomers in the polymerization of PEDOT from dilute solutions.

Structural properties, like the thickness and the roughness, are drastically affected by stirring, increasing significantly with respect to materials obtained from quiescent solutions. The effect of dynamic conditions on the three-layered films is particularly noticeable. Thus, although the central PNMPy layer is the only produced under stirring, the increment in its roughness affects drastically to the thickness of the external PEDOT layer that is directly deposited onto it. However, agitation transforms the compact morphology of PNMPy into globular, and the cavernous morphology of PEDOT into spongy.

Agitation of the generation medium improves considerably both the electroactivity and electrochemical stability of PNMPy, PEDOT and three-layered films. This behavior is fully consistent with the increment in the porosity of the samples derived from stirred solutions with respect to those obtained from quiescent solutions. The only exception to this behavior was found for the three-layered film prepared using $\theta = 30$ s per layer, in which reticulation was not avoided because of the ultra-thin nature of the PNMPy layer. In

summary, agitation of the generation solution is a very efficient procedure to prepare monolayered and multilayered films of PEDOT and PNMP in electrolytic cells. Furthermore, this method allows the use of very low monomer concentrations optimizing the yielding of the polymerization reaction and improving the properties of the polymers.

3.1.2. References

- [1] T.A. Skotheim and J.R. Reynolds, “*Handbook of Conducting Polymers*” 3rd ed., in *Conjugated Polymers*, Vol. 1: *Theory, synthesis, properties, and characterization*. Vol. 2: *Processing and Applications*, CRC Press, Boca Raton (2007).
- [2] G.G. Wallace, G.M. Spinks, L.A.P. Kane-Maguire and P.R. Teasdale, “*Conductive Electroactive Polymers*”. CRC Press, Boca Raton (2009).
- [3] M.S. Freund and B. Deore. “*Self-Doped Conducting Polymers*”. Wiley, West Sussex, England (2007).
- [4] P. M. Beaujuge and J.R. Reynolds. ***Chem. Rev.***, 2010, **110**, 268-320.
- [5] S.S. Zade, N. Zamoshchik, and M. Bendikov. ***Accounts Chem. Res.***, 2011, **44**, 14-24.
- [6] I. Osaka and R.D. McCullough. ***Accounts Chem. Res.***, 2008, **41**, 1202-1214.
- [7] F. Garnier. ***Accounts Chem. Res.***, 1999, **32**, 209-215.
- [8] N.K. Guimard, N. Gomez, and C.E. Schmidt. ***Prog. Polym. Sci.***, 2007, **32**, 876-921.
- [9] J.D. Stenger-Smith. ***Prog. Polym. Sci.***, 1998, **23**, 57-79.
- [10] Y. P. Qin, M. A. Uddin, Y. Chen, B. Jang, K. Zhao, Z. Zheng, R. N. Yu, T. J. Shin, H. Y. Woo and J. H. Hou. ***Adv. Mater.***, 2016, **28**, 9416-9422.
- [11] K. Lota, V. Khomenko, and E. Frackowiak. ***J. Phys. Chem. Solids.***, 2004, **65**, 295-301.
- [12] K.S. Ryu, Y-G. Lee, Y-S. Hong, Y.J. Park, X. Wu, K.M. Kim, M.G. Kang, N-G. Park, and S.H. Chang. ***Electrochim. Acta***, 2004, **50**, 843-847.
- [13] S. Ghosh and O. Inganäs. ***Electrochem. Solid St.***, 2000, **3**, 213-215.
- [14] L.J. del Valle, D. Aradilla, R. Oliver, F. Sepulcre, A. Gamez, E. Armelin, C. Alemán, and F. Estrany. ***Eur. Polym. J.***, 2007, **43**, 2342-2349.
- [15] E. Tamburri, S. Orlanducci, F. Toschi, M.L. Terranova, and D. Passeri. ***Synthetic Met.***, 2009, **159**, 406-414.
- [16] C. Ocampo, R. Oliver, E. Armelin, C. Alemán, and F. Estrany. ***J. Polym. Res.***, 2006, **13**, 193-200.
- [17] D. Aradilla, F. Estrany, and C. Alemán. ***J. Phys. Chem. C.***, 2011, **115**, 8430-8438.
- [18] F. Estrany, D. Aradilla, R. Oliver, and C. Alemán. ***Eur. Polym. J.***, 2007, **43**, 1876-1882.

- [19] F. Estrany, D. Aradilla, R. Oliver, E. Armelin, and C. Alemán. *Eur. Polym. J.*, 2008, **44**, 1323-1330.
- [20] D. Aradilla, F. Estrany, E. Armelin, and C. Alemán. *Thin Solid Films*, 2010, **518**, 4203-4210.
- [21] A. Cambra, M.I. Redondo, and M.J. González-Tejero. *Synthetic Met.*, 2003, **139**, 21-27.
- [22] E. Sánchez de la Blanca, M.I. Redondo, M.V. García, M.A. Raso, J. Tortajada, and M.J. González-Tejera. *Synthetic Met.*, 2003, **139**, 145-150.
- [23] B. Teixeria-Dias, C. Alemán, F. Estrany, D.S. Azambuja, and E. Armelin, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 5836-5843.
- [24] R. Oliver, A. Muñoz, C. Ocampo, C. Alemán, E. Armelin and F. Estrany. *Chem. Phys.*, 2006, **328**, 299-306.
- [25] D. Aradilla, F. Estrany, R. Oliver, and C. Alemán. *Eur. Polym. J.*, 2010, **46**, 2222-2228.
- [26] E. Brillas, J. Carrasco, R. Oliver, F. Estrany, J. Vilar, and J.M. Morlans. *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 4049-4057.
- [27] F. Estrany, R. Oliver, E. Garcia, E. Gualba, P.L. Cabot, and E. Brillas. *Collect. Czech. Chem. C.*, 2003, **68**, 1326-1343.
- [28] J. Tietje-Girault, C. Ponce de León, and F.C. Walsh. *Surf. Coat. Tech.*, 2007, **201**, 6025-6034.
- [29] M. Schirmeisen, and F. Beck. *J. Appl. Electrochem.*, 1989, **19**, 401-409.
- [30] E. Brillas, R. Oliver, F. Estrany, E. Rodríguez and S. Tejero. *Electrochim. Acta*, 2002, **47**, 1623-1631.
- [31] D. Aradilla, D. Azambuja, F. Estrany, M.T. Casas, C.A. Ferreira, and C. Alemán. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 13110-13122.
- [32] C. Alemán, J. Casanovas, J. Torras, O. Bertran, E. Armelin, R. Oliver, and F. Estrany. *Polymer*, 2008, **49**, 1066-1075.
- [33] G. Fabregat, C. Alemán, M.T. Casas, and E. Armelin. *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 5064-5070.
- [34] D. Aradilla, F. Estrany, E. Armelin, R. Oliver, J.I. Iribarren, and C. Alemán. *Macromol. Chem. Physic.*, 2010, **211**, 1663-1672.

3.2. Improving the fabrication of all-polythiophene supercapacitor*

Abstract

The influence of the preparation method in the properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) electrodes used to manufacture organic energy storage devices, as for example supercapacitors, have been examined by considering a reduction of both monomer and supporting electrolyte concentrations during the anodic polymerization reaction. Thus, the excellent electrochemical properties of PEDOT films prepared using quiescent solutions have been preserved by applying controlled agitation to the polymerization process, even though the concentration of monomer and supporting electrolyte were reduced 5 and 2 times, respectively. For example, the charge stored for reversible exchange in a redox process, the electrochemical stability and the current productivity of films achieved using quiescent solutions have been preserved using a dynamic reaction medium in which the concentrations of monomer and supporting electrolyte are several times lower. The excellent properties of PEDOT electrodes prepared using optimized dynamic conditions have also been proved by constructing a symmetric supercapacitor. This energy storage device, which has been used as power source for a LED bulb, is rechargeable and exhibits higher charge-discharge capacities than supercapacitors prepared with electrodes derived from quiescent solutions. In addition of bring an efficacious procedure for preparing cost-effective PEDOT films with excellent properties, the proposed dynamic conditions reduce the environmental hazards of depleted reaction media.

* Results described in this section previously appeared in *Polym. Sci. Series B*, 2017, 59, 194-201.

3.2.1. Introduction

Nowadays, with the increasing use of portable electronic devices, electric vehicles and other electronic products, research has been focused on energy storage. Within this context, supercapacitors based on Faradaic electron-transfer processes are considered a promising kind of energy storage devices owing to their high power capability and long cycle life^[1,2]. Thus, many recent efforts have been oriented to improve the performance of supercapacitors from materials and devices perspectives^[3-5]. Electroactive conducting polymers (ECPs) are typical examples of supercapacitor materials because they can be readily charged and discharged by converting between different redox states^[6]. This

conversion process is associated with the dopant ions diffusion into / out of the ECP matrix to keep the electroneutrality. Thus, in order to achieve high power at high charge/discharge rate, the fast conversion rate of the redox states, which is governed by dopant ion diffusion, has to be preserved.

Among commercially available ECPs, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) is the most important due to its high electrical conductivity (even higher than $5 \cdot 10^3$ S/cm), good transparency, excellent electrochemical and thermal stabilities, fast doping-dedoping processes and biocompatibility [7-14]. PEDOT can be synthesized by electrochemical polymerization using an active supporting electrolyte or by oxidative chemical polymerization to obtain aqueous dispersions stabilized by a water-soluble poly(styrene sulfonate) [15-17]. In last years, PEDOT and its derivatives have been widely applied in the energy field, as for example to fabricate the cathode and anode in all-organic supercapacitors [18, 19], electrochemical microactuators [20], and catalysts for polymer electrolyte fuel cells [21, 22]. Furthermore, in a very recent study, solid-state organic electrochemical supercapacitors have been fabricated combining PEDOT electrodes, a biohydrogel as electrolyte system, and polyaniline fibres as redox additive [23].

On the other hand, we recently examined the effects of controlled dynamical conditions (*i.e.* stirring the generation solution with a magnetic bar) in the anodic polymerization process and in the properties of PEDOT [24]. For this purpose, PEDOT films were prepared in presence and absence of solution agitation (*i.e.* stirred and quiescent solutions, respectively) using a minimal concentration of monomer. Thus, the increase in the transport rate produced by controlled agitation, which accelerates the electropolymerization, allowed us to optimize the yielding by reducing significantly the concentration of monomer in the generation medium. It should be remarked that until such study the information reported in the literature about the influence of dynamical stirring in the polymerization and properties of ECPs was very scarce [25-27]. This was an amazing feature since we found that controlled agitation improves significantly the flow of monomer at the electrode surface and affects the organization of polymer chains in the resulting films [24]. More specifically, our results indicated that the increase in transport rate of reactants slightly favours the generation of more polymer weight at equal charge consumed. Consequently, the thickness of the materials prepared under stirring increases considerably with respect to those obtained from quiescent solutions. Moreover, the porosity of PEDOT films also increases upon agitation, facilitating the dopant ions diffusion into / out of the ECP matrix upon reduction and oxidation processes.

In this work we go a step further improving the preparation methods of PEDOT electrodes for organic supercapacitors and batteries by considering, besides a decrease in the concentration of monomer, a reduction of the concentration of supporting electrolyte during the anodic polymerization reaction. For this purpose, we will investigate the electrochemical and topographic properties of electrodes derived from stirred and quiescent solutions with different supporting electrolyte concentrations. Furthermore, the impact of this modification in the performance of organic supercapacitors has been also evaluated. Results provide not only an effective procedure for preparing PEDOT electrodes for energy applications, reducing considerably their cost by minimizing the concentration of both monomer and electrolyte without any detriment in the capabilities of the energy storage devices, but also to reduce the environmental hazards of depleted reaction media.

3.2.2. Experimental

Anodic polymerization

PEDOT films were prepared by chronoamperometry (CA) under a constant potential of 1.40 V ^[16] with a PGSTAT101 AUTOLAB potentiostat-galvanostat connected to a PC computer and controlled through the NOVA 1.6 software. All electrochemical experiments were conducted as described in section 2.1.4 (called “Condiciones de aplicación de las técnicas electroquímicas”).

The polymerization time was 100 or 300 s in all cases.

The working and counter electrodes consisted of steel AISI 316 sheets of area 1×1 cm². In order to avoid interferences during the electrochemical analyses, the working and counter electrodes were cleaned as explained in section 2.1.5 (called “Limpieza de material”). The reference electrode is described in section 2.1.4.2 (called “Electrodos utilizados”, p. 116)

PEDOT films were prepared in presence and absence of solution agitation, hereafter denoted as dynamic and static conditions, respectively. A magnetic bar and a stirrer SBS were used for the dynamical conditions. The rotation speed was fixed at 400 rpm, which was found to provide the most stable and highest value of the current density ^[24].

The electrochemical activity and stability (electroactivity and electrostability, respectively) of the prepared PEDOT films were determined by cyclic voltammetry (CV).

Moreover, the conditions applied were indicated in section 2.1.2.1 (called “Ciclovoltamperometria de control”). The electroactivity (see section 2.5 part a), was defined as the maximum voltammetric stored charge per surface unit (Q , in $C \cdot cm^{-2}$) in the second oxidation-reduction cycle. The electrostability (see section 2.5 part a), was evaluated as the variation of Q with consecutive oxidation-reduction cycles.

Atomic force microscopy (AFM)

Topographic AFM images were obtained as described in section 2.2.2 (called “Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)”). AFM measurements were performed on various parts of the films, which produced reproducible images similar to those displayed in this work. The root-mean-square roughness (R_q), arithmetic average roughness (R_a) and the maximum roughness value (R_{max}) were determined as explained in section 2.2.2.

3.2.3. Results and discussion

Influence of the supporting electrolyte concentration using quiescent solutions.

Figure 3.9 represents the electroactivity and electrostability of PEDOT films prepared under static conditions considering different monomer (10 and 2 mM EDOT) and supporting electrolyte (50, 100 and 200 mM $LiClO_4$) concentrations. As it can be seen, the ability to store charge of films derived from quiescent solutions clearly increases with the monomer concentration, even though for each EDOT concentration both the role exerted by the supporting electrolyte concentration is also relevant. For films produced using 10 mM EDOT, the electroactivity and electrostability were very similar for 100 and 200 mM $LiClO_4$, decreasing around 30% for 50 mM $LiClO_4$. In contrast, both electrochemical properties decrease with increasing $LiClO_4$ concentration for ECP films obtained using 2 mM EDOT (Fig. 3.9 inset).

These results clearly indicate that the electrochemical properties of ECP films obtained in absence of stirring depend on the concentrations of supporting electrolyte and, specially, of monomer in the generation medium. Regarding to the supporting electrolyte, electrochemical properties do not improve after surpass a given threshold concentration (*optimum* value). Indeed, such properties become even worse for the case with the lowest monomer concentration, which is the most appropriated when dynamic conditions are used (see below).

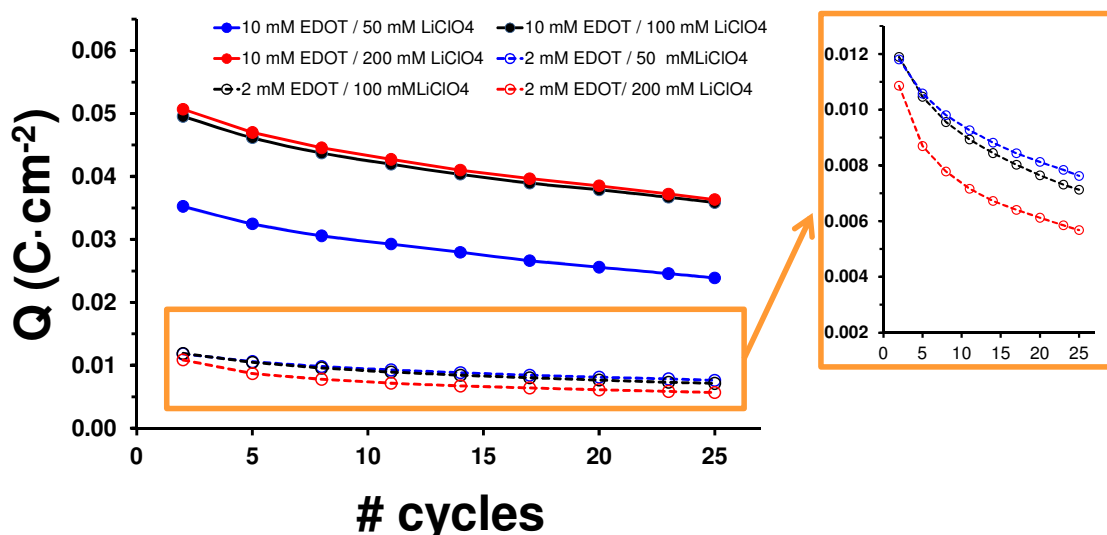


Fig. 3.9. Electroactivity and electrostability (see section 2.5) of PEDOT films prepared in absence of solution agitation (static conditions) using different monomer (EDOT) and supporting electrolyte (LiClO_4) concentrations. In all cases, electroactivity measurements are expressed as voltammetric charge per surface unit (Q).

Influence of the supporting electrolyte concentration using dynamic conditions

Figure 3.10a displays the electroactivity and electrostability of PEDOT films obtained using dynamic conditions and a polymerization time of 100 s. The concentration of monomer in the reaction medium was 2 mM in all cases, which was identified as the optimum value in our previous study ^[24], while the following LiClO_4 concentrations were considered: 100, 50 and 20 mM. As it can be seen, the electroactivity increases with the concentration of supporting electrolyte, even though the charged stored in PEDOT films prepared using 100 and 50 mM LiClO_4 is relatively similar (*i.e.* 46 and 34 mC/cm^2 , respectively). On the other hand, the loss of electroactivity is similar (*i.e.* $\sim 30\%$ after 25 redox cycles) for all PEDOT films prepared using dynamic conditions, independently of the electrolyte concentration.

The electrochemical properties of the films obtained using dynamic conditions are very similar, or even better, than those obtained using static conditions and a higher concentration of monomer and/or supporting electrolyte (Fig. 3.10a). The most striking example refers to films prepared using a 2 mM EDOT concentration: those derived from 50 mM LiClO_4 quiescent solutions are 30% and 65% less electroactive than films obtained using 20 and 50 mM LiClO_4 stirred solutions, respectively.

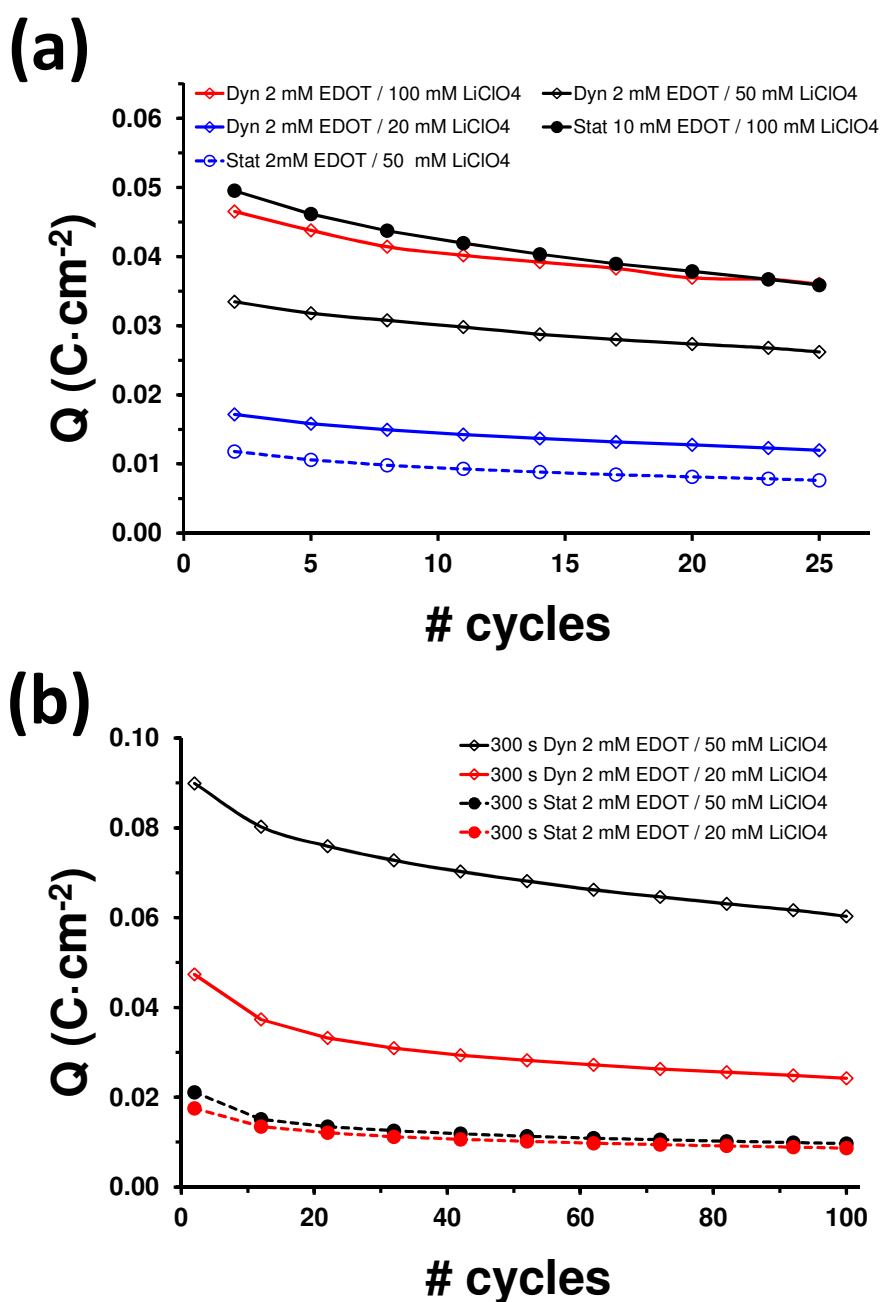


Fig. 3.10. Electroactivity and electrostability of PEDOT films prepared in presence of solution agitation (dynamic conditions) using a 2 mM EDOT concentration and different supporting electrolyte (LiClO_4) concentrations. Results for selected PEDOT films prepared using static conditions have been included for comparison. The polymerization time was 100 s in all cases. (b) Electroactivity and electrostability of PEDOT films prepared in absence and presence of solution agitation (static and dynamic conditions) using a 2 mM EDOT concentration and different supporting electrolyte (LiClO_4) concentrations. The polymerization time was 300 s in all cases. In both (a) and (b), electroactivity measurements are expressed as voltammetric stored charge per surface unit (Q).

In order to further improve the electrochemical properties of PEDOT films prepared using dynamic conditions, the polymerization time was enlarged from 100 to 300 s to increase their thickness. Electroactivity and electrostability results, which have been extended to 100 redox cycles, are summarized Figure 3.10b. Comparison with results displayed in Figure 3.10a indicates that charge stored by PEDOT films prepared using dynamic conditions and 2 mM EDOT concentrations increased significantly with the polymerization time for both 20 and 50 mM LiClO₄ concentrations. More specifically, the electroactivity increment is 180% for both electrolyte concentrations. In contrast, the electroactivity of PEDOT films using static conditions increases ~80% only when the polymerization time is enlarged from 100 and 300 s. Indeed, the electroactivity of PEDOT is significantly higher for films prepared under dynamic conditions than under static ones (Fig. 3.10b). In terms of electrostability the benefit is apparently lower, even though after 100 redox cycles the electroactivity of PEDOT is 180% and 520% higher for films derived from stirred solutions than from quiescent solutions for 20 and 50 mM LiClO₄ concentrations, respectively.

Current productivity

The influence of the concentration of electrolyte on the kinetics for the oxidation-polymerization of EDOT was studied by generating films under fixed experimental conditions (*i.e.* constant potential of 1.40 V, 2 mM monomer concentration, 50 or 20 mM LiClO₄, and stirred or quiescent solutions) and considering different polymerization times. Graphical representation of the film weight (W_{ox}), which was reproducible for polymerization times lower than 500 s, against the charge (Q_{pol}) consumed in the polymerization process, which was derived from the registered chronoamperograms, is displayed in Figure 3.11. Linear correlations were obtained for all dynamic and static conditions (*i.e.* R^2 comprised between 0.9553 and 0.9940), reflecting that these are Faradaic processes. However, this consistency is more pronounced for films prepared under dynamic conditions, as prove the fact that $R^2 > 0.97$ for both LiClO₄ concentrations.

The slope of the adjusted equation, $Q_{pol} = a \cdot W_{ox}$, corresponds to the current productivity, which is expressed as milligrams of PEDOT electrogenerated per Coulomb (C) of charge consumed during the anodic polymerization. It is worth noting that, for the two LiClO₄ concentrations, the current productivity is higher for films derived from stirred solutions than from quiescent ones. That difference is higher than 20% for films prepared using 50 mM LiClO₄. Moreover, for the two dynamic conditions displayed in Figure 3.11, the mass–charge ratio is close to the standard value of 0.8 mg/C obtained using 10 mM EDOT and 100 mM LiClO₄ [16].

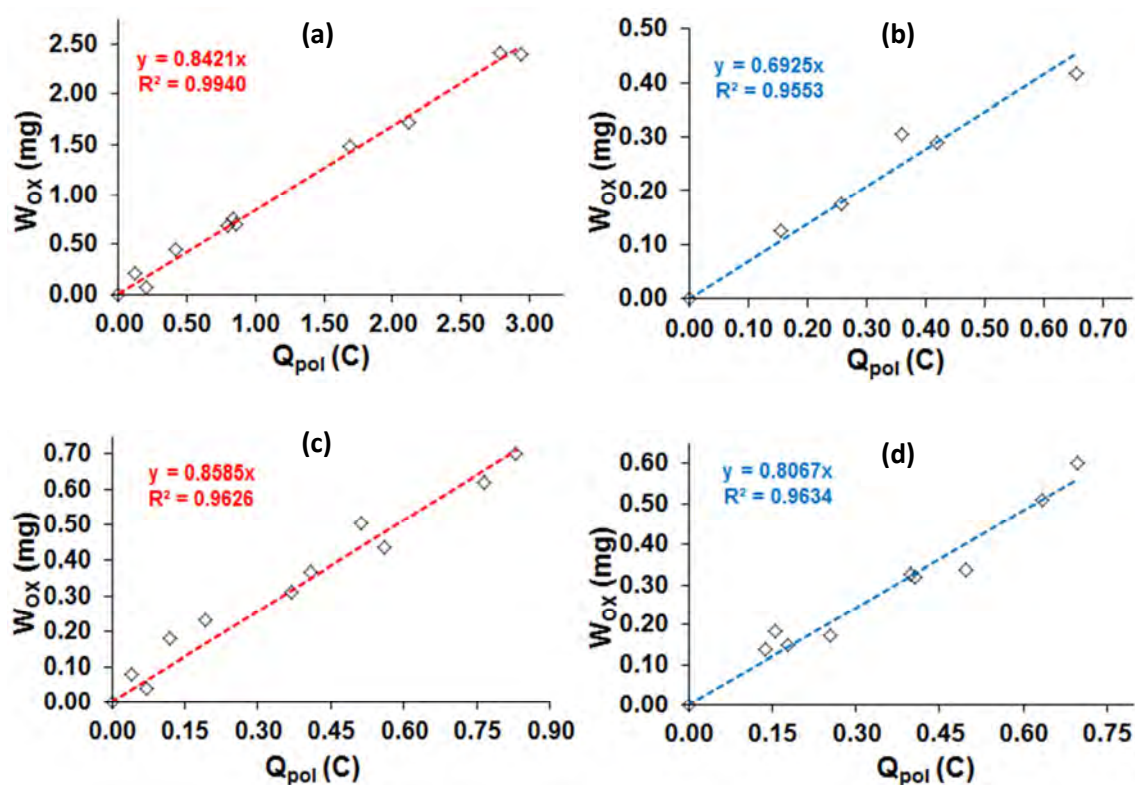


Fig. 3.11. Variation of the weight of PEDOT films (W_{ox}) deposited onto steel from a 2 mM EDOT solution in acetonitrile with 50 or 20 mM $LiClO_4$ at a constant potential of 1.40 V under static and dynamic conditions against the polymerization charge (Q_{pol}) consumed. Temperature: 25 °C. The current productivity (mg of PEDOT per Coulomb of charge consumed during the electropolymerization) for each condition corresponds to the slope of the linear equation displayed for each plot.

Surface topography

Representative 3D topographic AFM images of PEDOT films prepared using 2 mM EDOT, a polymerization time of 100 s and different concentrations of $LiClO_4$ (20, 50 and 100 mM) under both dynamic and static conditions, are displayed in Figure 3.12.

The surface topography of films prepared using dynamic conditions exhibit rounded and relatively high peaks, independently of the $LiClO_4$ concentration. The latter essentially affects to the abundance and height of the peaks, as is clearly reflected by the R_q , R_a and R_{max} values listed in Table 3.5. More specifically, the surfaces of films obtained using the two lower concentrations of supporting electrolyte are dominated by deep valleys, which separate rounded peaks grouped in small clusters. When the concentration of $LiClO_4$ increases from 20 to 50 mM, the depth of the valley decreases, which explains the reduction of the roughness. Thus, the enlargement of electrolyte

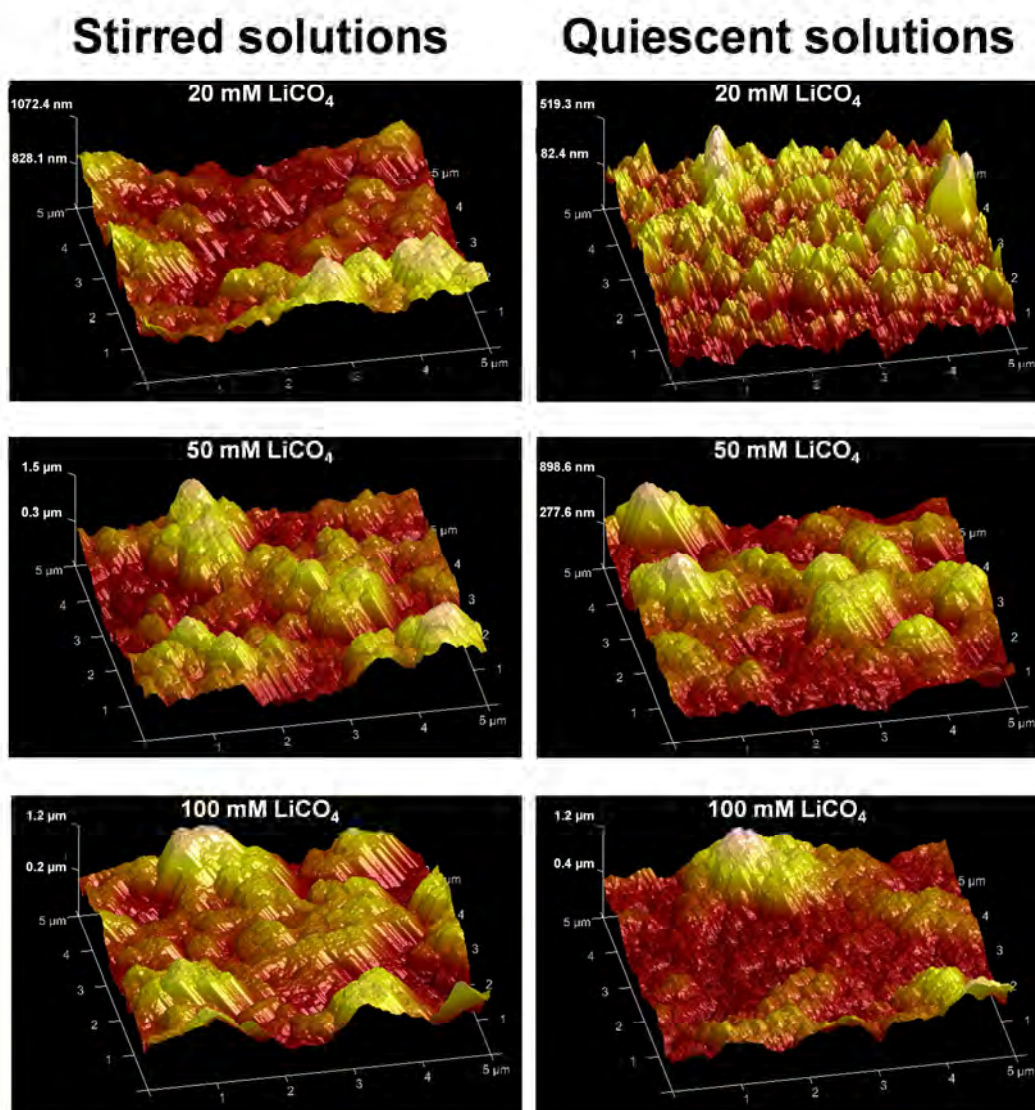


Fig. 3.12. 3D AFM topographic images of PEDOT films prepared using dynamic (left) and static (right) conditions. The concentration of EDOT monomer in the reaction medium was kept at 2 mM EDOT in all cases, while the concentration of supporting electrolyte was varied as is indicated.

concentration induces the incorporation of EDOT monomers to shorter polymer chains, leveling the surface of the film. However, this effect is moderate, as is shown by the fact that the different values of roughness decreases by only 10-20%. The influence of the supporting electrolyte is slightly more pronounced when its concentration increases from 50 to 100 mM since the height of the peaks and, specially, the size of the clusters increases considerably. Consequently, R_{max} increases 47% while the increment of both R_q and R_a is around 30%. In this case the addition of electrolyte induces the elimination of some valleys giving place to apparition of new rounded and very high peaks.

In spite of the discussed differences, it should be remarked that the three films obtained using dynamic conditions exhibit similar topographical trends. This has been

Table 3.5. Root-mean-squared roughness (R_q), arithmetic average roughness (R_a) and the maximum roughness value (R_{max}) of PEDOT films obtained by CA at a constant potential of 1.40 V using a 2mM EDOT acetonitrile solution, a polymerization time of 100 s and different $LiClO_4$ concentrations (20, 50 and 100 mM) and agitation conditions (dynamic and static).

[$LiClO_4$]	Stirred / Quiescent	R_q (nm)	R_a (nm)	R_{max} (nm)
20 mM	Dynamic	280	225	1603
	Static	93.4	74.1	641
50 mM	Dynamic	251	203	1388
	Static	263	211	1545
100 mM	Dynamic	325	259	2036
	Static	202	157	1272

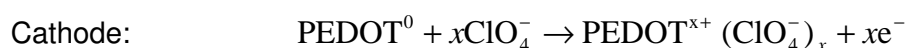
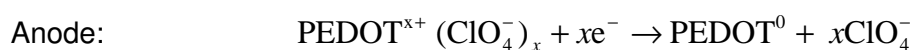
attributed to the fact that the diffusion of electrolyte ions is considerable enhanced by the agitation and, therefore, the concentration of perchlorate ions at the polymer / medium interphase is in all cases significantly higher than expected for the corresponding quiescent solutions (see below). Consequently, the impact of the concentration of supporting electrolyte on the surface topography is moderate when polymer films are obtained under dynamic conditions.

In opposition, topographic features of films derived from quiescent solutions greatly depend on the $LiClO_4$ concentration (Fig. 3.12). In films derived from the lowest supporting electrolyte concentration (20 mM), polymer chains tend to organize forming a dense distribution of relatively sharp, narrow and low peaks. Consequently, measured roughness values are ~65% lower than those of films obtained using stirred solutions with the same $LiClO_4$ concentration. Although the width and height of the clustered peaks in films from quiescent solutions increases with the $LiClO_4$ concentration, which is due the grouping of the sharp and narrow peaks observed for 20 mM $LiClO_4$, these parameters as well as their abundance are considerably lower than those observed for films obtained using dynamic conditions. More specifically, the size and abundance of valleys increases and decreases, respectively, with increasing concentration of electrolyte, while the height and size of the clusters decreases and increases, respectively. Consequently, the structure becomes less uneven and more closed with increasing $LiClO_4$ concentration. These topographies is less favorable to the exchange of ions between the polymeric matrix and the medium during redox processes than the ones observed for films obtained using dynamic conditions.

Comparison of all-PEDOT supercapacitors prepared using static and dynamic conditions

On the basis of the above discussed results, symmetric supercapacitors were fabricated by combining an oxidized PEDOT electrode (anode) with a reduced PEDOT

electrode (cathode). PEDOT electrodes were prepared using stirred acetonitrile solution with 2 mM EDOT and 50 mM LiClO₄ and quiescent solution with 10 mM EDOT and 100 mM LiClO₄. Oxidized and reduced PEDOT electrodes were obtained by applying a current of +1.0 mA during 280 s (doping process) and a current of -1.0 mA during 190 s (dedoping process), respectively. The half-reactions upon discharge of supercapacitors fabricated using PEDOT electrodes derived from dynamic and static conditions, hereafter denoted SC/D and SC/S, respectively, are:



For each supercapacitor two cells were assembled in series (Fig. 3.13a), reaching a voltage window of ~3.8 V and ~2.2 V for SC/D and SC/S, respectively. The assembled systems were connected to a red LED bulb (Fig. 3.13a), which required a voltage of ~1.5 V to power on. PEDOT supercapacitors fabricated with electrodes obtained using static and dynamic conditions allowed us to maintain the power of the LED bulb during intervals of time of ~1 min and ~2.5 min, respectively, a discharge cutoff potential of 1.5 V being reached after that time. Recharging of the supercapacitors was carried out by coupling a power supply of 12 V and a resistance of 10 kΩ. Such two elements were retired after complete the recharge, which took ~250 and ~65 s for SC/D and SC/S, respectively. These recharge-power processes were repeated by more than 10 times without detriment in the performance of the supercapacitors.

The discharge curves of the supercapacitors are provided in Fig. 3.13b, which represents the voltage dropping of charged devices against the discharge time. A resistance of 1 kΩ was used for the discharge process, measures being performed every 5 s. The values displayed in Figure 3.13b correspond to the average of three independent experiments for each supercapacitor. The voltage of SC/D is higher than that of the SC/S during the first ~2 min, after such time the drop is practically the same for the two devices. Finally, the stability of the SC/D devices was proved by applying ten consecutive charge-discharge processes, in which the LED bulb was kept powered during the charging processes. Figure 3.13c, which shows the curves for the first and tenth charge-discharge process, reflects that the performance of the device remains practically unaltered.

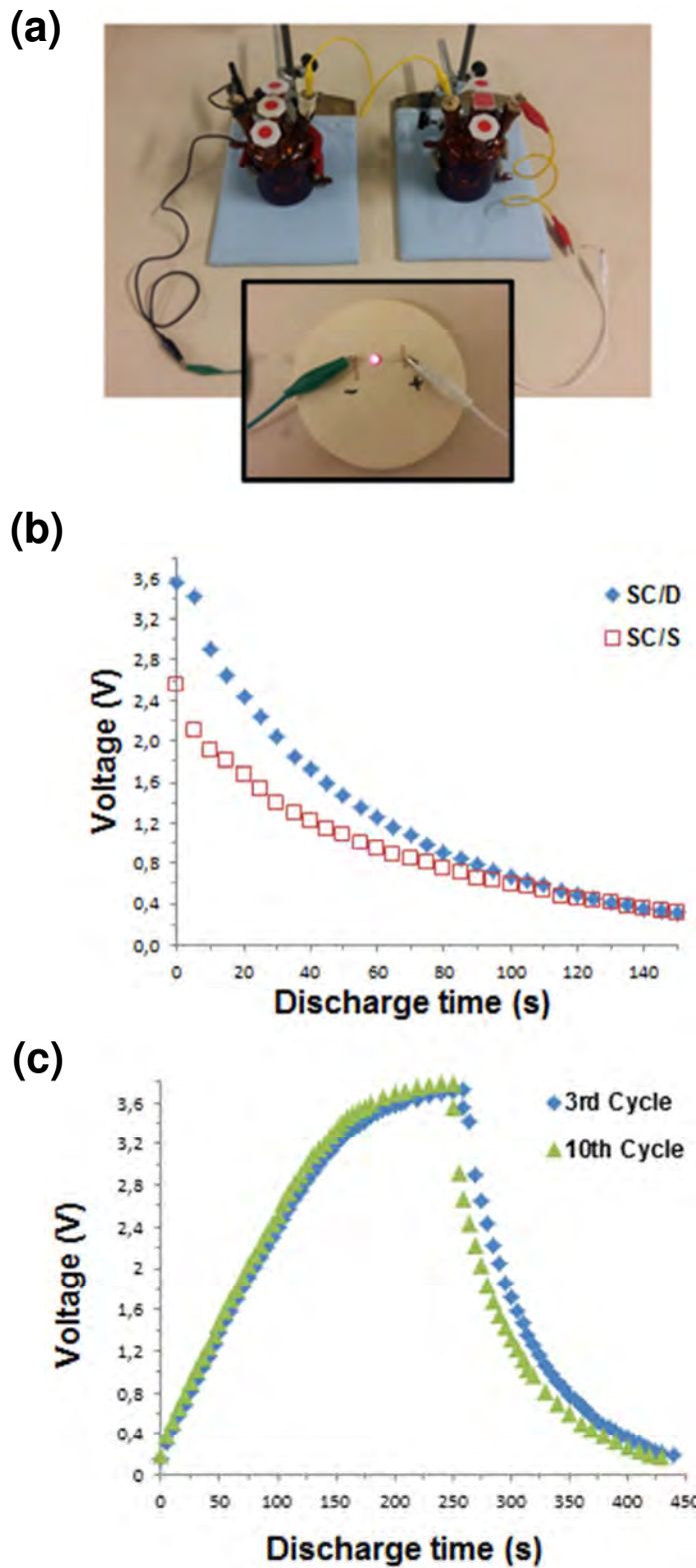


Fig. 3.13. (a) Photographs of the all-PEDOT SC/D device constructed using PEDOT electrodes that were obtained using agitated acetonitrile solutions with 2 mM EDOT and 50 mM LiClO₄. The SC/D device was used to power the LED bulb for more than ~2.5 min (a video is available upon request to the authors). (b) Discharge profile for the SC/D and SC/S devices using a resistance of 1 k Ω . (c) First and tenth charge-discharge cycles for the SC/D device (the LED bulb was kept powered during the whole charge-discharge process).

3.2.4. Conclusions

Results obtained in this work clearly indicates that PEDOT films prepared using agitated reaction media, in which the concentrations of both the monomer and the supporting electrolyte are considerably lower than those used in typical quiescent solutions, exhibit excellent electrochemical properties. Interestingly, the topography of PEDOT films achieved using dynamic conditions is relatively independent of the supporting electrolyte concentration because the diffusional effects provoked by the agitation ensures a relative high concentration of ions at the polymer / medium interphase. Fabrication of all-PEDOT supercapacitors by assembling two cells made with films prepared using dynamic conditions evidence that such topography favors significantly the mobility of ions. Thus, the performance (*i.e.* reached voltage window, powering of a LED bulb, discharge rate and re-chargeability) of supercapacitors fabricated using dynamic conditions is higher than that of devices obtained using quiescent solutions with much higher monomer and supporting electrolyte concentrations. This investigation is relevant not only for improvement of the PEDOT electrodes but also for the environmental impact of their fabrication. Thus, reduction of the reactants concentrations provokes a favorable effect in the environmental hazards of depleted reaction media.

3.2.5. References

- [1] K. Naoi, S. Ishimoto, J. Miyamoto and W. Naoi. *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 9393-9373.
- [2] S.A. Sherrill, P. Banerjee, G.W. Rubloff and S.B. Lee. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 20714-20723..
- [3] K. Fic, G. Lota, M. Meller and E. Frackowiak. *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 5842-5860.
- [4] J. Shen, A. Liu, Y. Tu, G. Foo, C. Yeo, M.B. Chan-Park, R. Jiang and Y. Chen. *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 4220-4229.
- [5] C. Peng, S. Zhang, D. Jewell and G.Z. Chen. *Prog. Nat. Sci.*, 2008, **18**, 777-788.
- [6] H-K. Song and G.T.R. Palmore. *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 1764-1768.
- [7] H. Okuzaki, H. Suzuki and T. Ito. *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 11378-11383.
- [8] R.H. Karlsson, A. Herland, M. Hamed, J.A. Wiggenius, A. Åslund, X. Liu, M. Fahlman, O. Inganäs and P. Konradsson. *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 1815-1821.
- [9] M.V. Fabretto, D.R. Evans, M. Mueller, K. Zuber, P. Hojati-Talemi, R.D. Short, G.G. Wallace and P.J. Murphy., *Chem. Mater.*, 2012, **24**, 3998-4003.
- [10] M. Mueller, M. Fabretto, D. Evans, P. Hojati-Talemi, C. Gruber and P. Murphy. *Polymer*, 2012, **53**, 2146-2151.

- [11] L. Groenendaal, G. Zotti, P.H. Aubert, S.M. Waybright and J.R. Reynolds. **Adv. Mater.**, 2003, **15**, 855-879.
- [12] L.J. Del Valle, F. Estrany, E. Armelin, R. Oliver and C. Alemán. **Macromol. Biosci.**, 2008, **8**, 1144-1151.
- [13] W. Loevenich. **Polym. Sci. Ser C+**, 2014, **56**, 135-143.
- [14] M. N. Gueye, A. Carella, N. Massonnet, E. Yvenou, S. Brenet, J. Faure-Vincent, S. Pouget, F. Rieutord, H. Okuno, A. Benayad, R. Demadrille, and J-P. Simonato, **Chem. Mater.**, 2016, **28**, 3462-3468.
- [15] J. Liu, B. Wei, J.D. Sloppy, L. Ouyang, C. Ni and D.C. Martin. **ACS Macro Lett.**, 2015, **4**, 897-900.
- [16] C. Ocampo, R. Oliver, E. Armelin, C. Alemán and F. Estrany. **J. Polym. Res.**, 2006, **13**, 193-200.
- [17] M. Lefebvre, Z. Qi, D. Rana and P.G. Pickup. **Chem. Mater.**, 1999, **11**, 262-268.
- [18] Y. Xuan, M. Sandberg, M. Berggren and X. Crispin. **Org. Electron.**, 2012, **13**, 632-637.
- [19] D. Aradilla, F. Estrany, F. Casellas, J. I. Iribarren and C. Alemán. **Org. Electron.**, 2014, **15**, 40-46.
- [20] S. Taccola, F. Greco, B. Mazzolai, V. Mattoli and E.W.H. Jager. **J. Micromech. Microeng.**, 2013, **23**, 117004.
- [21] J.A. Vigil, T.N. Lambert and K. Eldred. **ACS Appl. Mater. Inter.**, 2015, **7**, 22745-22750.
- [22] K.K. Tintula, A. Jalajakshi, A.K. Sahu, S. Pitchumani, P. Sridhar and A.K. Shukla. **Fuel Cells**, 2013, **13**, 158-166.
- [23] M.M. Pérez-Madrigal, F. Estrany, E. Armelin, D. Díaz Díaz and C. Alemán. **J. Mater. Chem. A**, 2016, **4**, 1792.
- [24] M. Sánchez-Jiménez, C. Alemán and F. Estrany. **Polym. Eng. Sci.**, 2014, **54**, 2121-2131.
- [25] E. Brillas, J. Carrasco, R. Oliver, F. Estrany, J. Vilar and J.M. Morlans. **Electrochim. Acta**, 2000, **45**, 4049-4057.
- [26] F. Estrany, R. Oliver, E. Garcia, E. Gualba, P.L. Cabot and E. Brillas. **Collect. Czech. Chem. Commun.**, 2003, **68**, 1326-1344.
- [27] J. Tietje-Girault, C. Ponce de León and F.C. Walsh. **Surf. Coat. Tech.**, 2007, **201**, 6025-6034.

Capítulo 4

Incorporación de partículas de metal y óxido metálico

4.1. Properties of Cu nanoparticles-poly(N-methyl pyrrole) composites*

Abstract

Spherical copper nanoparticles (Cu-NPs) have been immobilized on the compact surface of potentiostatically generated poly(N-methylpyrrole) (PNMPy) films by applying a reduction potential of -0.60 V to a deionized water solution of CuCl_2 . Although the number density of Cu-NPs obtained using this procedure is not very high ($4 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$), the average diameter is relatively high ($\sim 50 \text{ nm}$). The surface topology and roughness of films with Cu-NPs-PNMPy are intermediate between those obtained for as prepared PNMPy and reduced PNMPy. Analysis of the electrochemical properties indicates that Cu-NPs promote the electroactivity of the PNMPy, this effect being more evident for composites made with the thinnest PNMPy films. In opposition, the electrostability and electrical conductivity are not enhanced by deposited Cu-NPs. Similar findings are obtained for bilayered PNMPy-Cu-NPs-PNMPy films.

*Results described in this section previously appeared in *Polym. Composite.*, 2016, **37**, p. 594-601.

4.1.1. Introduction

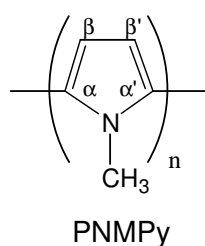
The study of novel materials at the nanometric scale is one of the most challenging tasks in modern materials science, particularly with respect to nanoparticles (NPs) [1]. Among various types of NPs of different sizes and compositions, metallic NPs exhibit excellent conductivity and catalytic properties, being successfully used to enhance electron transfer and catalytic processes of electrochemical reactions [2, 3]. Within this field, great attention has been devoted to composite materials consisting of a mixture of metal NPs and organic polymers prepared by different methods, as for example introducing or mixing metal NPs into the organic phase. Within this context, polymer nanocomposites containing well-dispersed metallic NPs have shown to present excellent properties (e.g. high conductivity and stretchability) [4-11], especially when combined with conducting polymer (CPs) [6-11].

Another popular approach for the preparation of metal-NPs-CP composites consists on the chemical or physical immobilization of metallic NPs onto the surface of the CP films. Chemical immobilization is typically achieved through the formation of covalent bonds between the metal and the top of functionalized CP films [12], whereas physical immobilization can be obtained by dropping of a colloidal solution of already synthesized NPs onto the surface [13, 14] or by reducing metal ions onto the surface [11, 15, 16]. Among

nanostructured metals, copper, with a filled 3d band, is a transition metal of fundamental interest as metallic conductor and nanomagnetic material. Indeed, Cu-NPs have been physically immobilized onto the surface of different CP films, as for example polyaniline (PAni) [17, 18], poly(3-methylthiophene) (P3MT) [19] and polypyrrole (PPy) [16, 20-22]. Although the interest of some of these hybrid materials has been focused in detection applications [17, 19], in general these studies have been oriented towards the mechanism of metallic NPs deposition rather than to improvement of CP properties [16, 18, 20-22].

In relation with Cu-NPs-PPy composites, Cioffi *et al.* [22] deposited clusters of Cu₂O on PPy thin films from a slightly acidic (pH ~ 5) CuCl₂ solution. The dimensions of the clusters, which grew with the amount of Cu deposited, reached values of ~160 nm when the Cu loading was 44 mC/cm². Moreover, these authors found atomically dispersed Cu in the form of stabilized Cu(I)-N complexes [22]. Similar conclusions were reached by Liu *et al.* [21], who reported the interaction between the Cu atom and the pyrrolylium nitrogen through the electron transfer from the former to the latter. These authors proposed a mechanism to illustrate the metallization process by following the electrochemical deposition of Cu on PPy at a constant cathodic potential [21]. More recently, Sarkar *et al.* [16] described the growth mechanism of Cu nanocrystals on thin PPy films obtained by electropolymerization on a gold electrode. Interestingly, a variety of Cu nanostructures, including fractals, nanowires and cubic nanocrystals, was observed when Cu was electrodeposited in galvanostatic (constant current) mode whereas electrodeposition in potentiostatic mode (constant potential) led to a single predominant type of nanostructures. Similarly, Zhou *et al.* [20] examined the morphology and growth of uniformly sized and geometrically cubic Cu nanocrystals electrochemically deposited on PPy ultrathin films.

In this work we have examined the influence of Cu-NPs on the properties of poly(N-methylpyrrole) (PNMPy; Scheme 4.1), a N-methylated PPy derivative recently used for the detection of dopamine concentrations lower than that estimated for the synapse [13] and the fabrication of supercapacitor [23] and bateries [24] based on multilayered CPs.



Scheme 4.1. Chemical structure of poly(N-methylpyrrole).

Despite of these successful applications, the electrochemical and electrical properties of PNMPy were found to be very poor ^[25], which was attributed to the frequent formation of cross-links during the polymerization process ^[26]. Thus, PPy forms linear chains with some irregularities in the inter-ring linkages, whereas PNMPy tends to stabilize branched molecules with many irregularities, cross-linking being significantly higher for the latter than CP for the former one ^[26]. The immobilization of Cu-NPs on the surface of PNMPy films to form Cu-NPs-PNMPy composites is expected to improve the electrochemical and electric properties of the CP and, therefore, to enhance its potential use in technological applications. It should be remarked that the only antecedent combining metallic NPs and PNMPy refers to the recent study of Raso *et al.* ^[27], in which PNMPy was electrochemically deposited on a previously formed layer of copper oxalates. Thus, that work, which was exclusively focused on the nucleation and growth mechanisms (*i.e.* properties of the composite were omitted), consisted on the coating of a metallic layer with the CP rather than on the coating of a CP with a metallic layer, as we propose.

4.1.2. Methods

Materials

N-Methylpyrrole (NMPy), acetonitrile, anhydrous lithium perchlorate (LiClO₄), and copper(II) chloride (CuCl₂) were purchased from Sigma-Aldrich (Spain) and used as received.

Synthesis of PNMPy

PNMPy films were prepared as described in sections 2.1.4.1 (called “Celdas electroquímicas”), 2.1.4.2 (called “Electrodos utilizados”), 2.1.4.3 (called “Procedimiento operativo general”) ^[25] and 2.1.4.4 (called “Potenciostato-galvanostato”). Two polymerization times, $\theta_p = 120$ and 180 s, were considered for the different studies involved in this work.

Synthesis of Cu-NPs-PNMPy

Copper was deposited electrochemically onto the PNMPy films in a deionized water solution of 0.01M CuCl₂ and 0.1 M LiClO₄ under a potential of -0.60 V (vs Ag|AgCl standard potential) that was applied during a time $\theta_{Cu} = 60$ or 120 s. Immediately after being prepared, Cu-NPs-PNMPy films were washed with distilled water and subjected to ex situ characterization. Reduced PNMPy films, hereafter denoted PNMPy^{red}, were prepared as blanks for comparative purposes. PNMPy^{red} films were obtained by applying

a reduction potential of -0.60 V during a time θ_{red} , which was identical to θ_{Cu} ($\theta_{red} = \theta_{Cu}$), to PNMPy films in a 0.1 M LiClO₄ deionized water solution.

Synthesis of PNMPy-Cu-NPs-PNMPy

Bilayered systems were prepared by depositing a new PNMPy layer onto the Cu-NPs-PNMPy film. This was achieved by immersing the steel electrode coated with the Cu-NPs-PNMPy composite in a 10 mM NMPy acetonitrile solution containing 0.1 M LiClO₄, and applying a potential of 1.40 V during $\theta_p = 180$ s.

Thickness

The thickness was estimated from the mass of polymer deposited in the electrode (m_{pol}) with the procedure reported by Schirmeisen and Beck (*i.e.* considering the polymerization charge consumed in the generation of PNMPy films and the current productivity)^[28]. The volume of polymer deposited in the electrode (V_{pol}) was obtained with the values of m_{pol} and the density of each Cu-NPs-PNMPy composite, which was determined by flotation (see section 2.4.1 called “Densidad”).

Scanning electron microscopy and Energy dispersive X-ray spectroscopy

Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy studies were performed to examine the surface morphology and composition, respectively, of PNMPy and Cu-NPs-PNMPy. Dried samples placed scanning electron microscope operating at 3 kV as indicated in section 2.2.1 (called “Microscopia electronica de barrido (SEM)”). Samples were mounted on a double-side adhesive carbon disc and sputter-coated with a thin layer of carbon to prevent sample charging problems.

Atomic Force Microscopy (AFM)

Topographic atomic force microscopy (AFM) images were obtained as reported in section 2.2.2 (called “Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)”). AFM measurements were performed on various parts of the films, which produced reproducible images similar to those displayed in this work. The scan window size was 5 x 5 μm^2 .

Electrochemical properties

The electrochemical properties such as electroactivity and electrostability of the studied systems were determined as reported in section 2.1.4.3 (called “Procedimiento

operativo general”). The electroactivity increases with the similarity between the anodic and cathodic areas of the first control voltammogram, whereas the electrostability decreases with the oxidation and reduction areas of consecutive control voltammograms. Specifically, the electrostability was expressed as the loss of electroactivity (LEA; in %) using the Eq. 2.33.

Electrical conductivity

The electrical conductivity was determined using the sheet resistance method with a previously described procedure in Section 2.4.2 (called “Conductividad eléctrica”) [29].

4.1.3. Results and discussion

The density of Cu-NPs-PNMPy composites obtained using $\theta_{Cu} = 60$ and 120 s, which was determined by flotation using mixtures of tetrachloroethylene and carbon tetrachloride, is 1.622 and 1.639 g·cm⁻³, respectively. These values, which are consistent with the fact that the amount of Cu-NPs deposited on the surface of PNMPy grows with θ_{Cu} , were used to estimate the thicknesses of the films using the procedure described in the Methods section. The thickness of the Cu-NPs-PNMPy films prepared in this work, which depends on θ_P and θ_{Cu} , are: 0.84 μm for $\theta_P = 120$ s and $\theta_{Cu} = 60$ s; 0.99 μm for $\theta_P = 180$ s and $\theta_{Cu} = 60$ s; and 1.01 μm for $\theta_P = 120$ s and $\theta_{Cu} = 120$ s.

Figure 4.1. displays high and low (inset) resolution SEM micrographs of the materials prepared in this work. PNMPy films (Fig. 4.1.a) present a very compact globular surface morphology formed by a homogeneous distribution of pseudo-spherical particles of different sizes (*i.e.* from ~100 to ~400 nm). Many of such globular particles are fused, the absence of pores providing a very dense and compact aspect. This morphology, which is independent of the polymerization time θ_P , undergoes small changes upon application of a reduction potential of -0.60 V. More specifically, the discontinuities between grouped globular particles are slightly larger in PNMPy^{red} films (Fig. 4.1.b) than in PNMPy, which has been attributed to the escape of the perchlorate anions from the polymeric matrix upon reduction.

Inspection of the micrographs of Cu-NPs-PNMPy films (Fig. 4.1.c) reveals the presence of thin cracks, which are clearly oriented following a preferential direction (Fig. 4.1.c, inset). In addition of such cracks and small discontinuities between groups of globular particles, which are similar to those observed for PNMPy^{red}, micrographs reveal the presence of a few spherical-like particles onto the surface of the film that have

attributed to potentiostatically deposited Cu-NPs. The abundance of the Cu-NPs (number density of $4 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$) is significantly lower than that observed for Cu-NPs potentiostatically deposited onto PPy by applying a reduction potential of -1.20 V to a water solution of 0.05 M CuSO_4 and 0.1 M NaClO_4 (number density $\sim 4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$) [20].

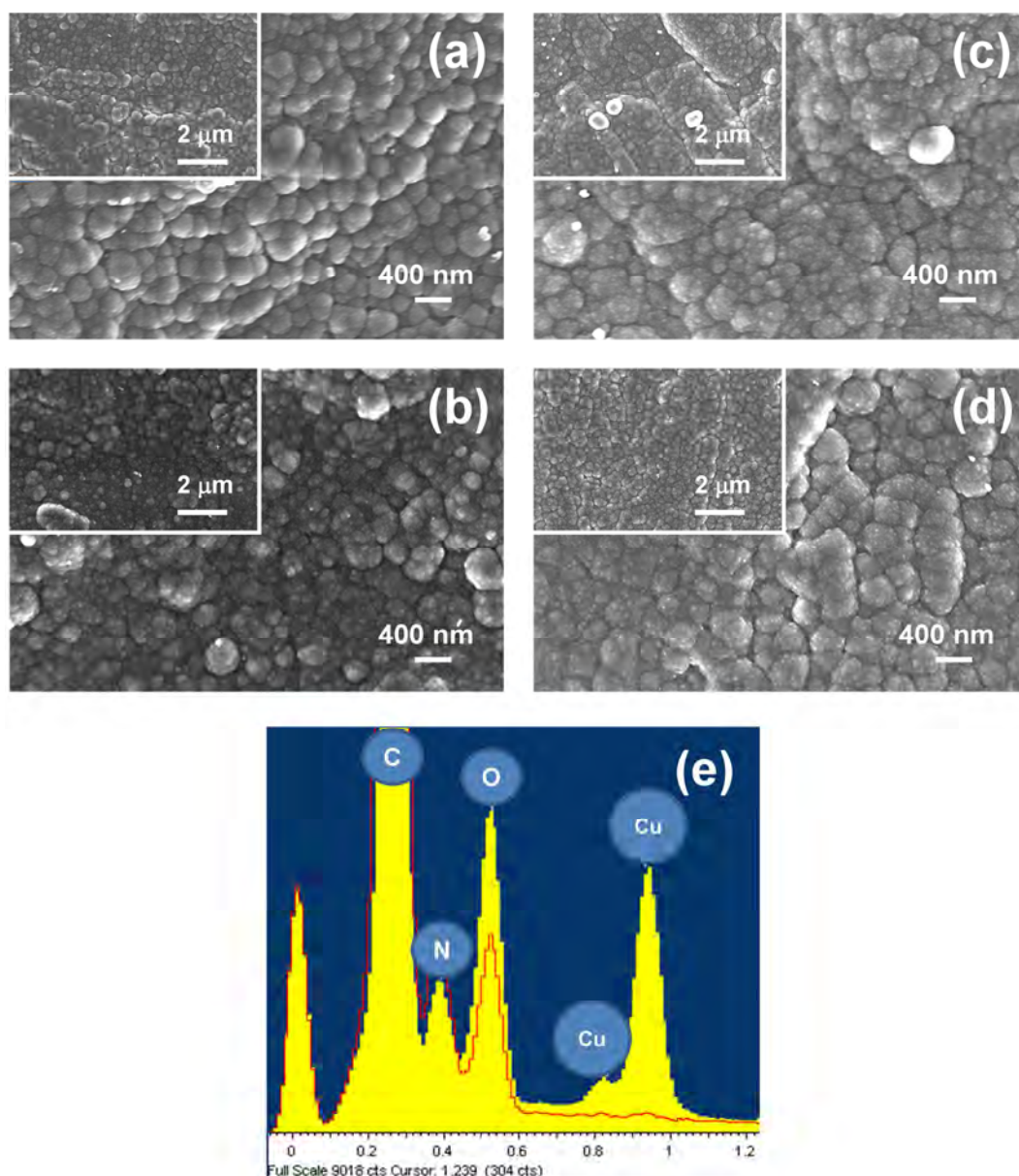


Fig. 4.1. High and low (inset) resolution SEM micrographs of: (a) PNMPy ($\theta_p = 180 \text{ s}$); (b) PNMPy^{red} ($\theta_p = 180 \text{ s}$ and $\theta_{red} = 60 \text{ s}$); (c) Cu-NPs-PNMPy ($\theta_p = 180 \text{ s}$ and $\theta_{Cu} = 60 \text{ s}$); and (d) PNMPy-Cu-NPs-PNMPy ($\theta_p = 180 \text{ s}$ and $\theta_{Cu} = 60 \text{ s}$) films. (e) EDX analysis of PNMPy (red line) and Cu-NPs-PNMPy (yellow surface).

However, the average diameter is significantly larger for the copper particles produced in this work ($\sim 500 \text{ nm}$) than for those deposited onto the surface of PPy using the above mentioned conditions ($50\text{-}100 \text{ nm}$). As it was expected, deposition of a PNMPy layer on the Cu-NPs-PNMPy films results in a very compact globular morphology (Fig. 4.1.d)

practically identical to that obtained for PNMPy. Semi-quantitative EDX analyses were carried out for PNMPy and Cu-NPs-PNMPy films. These elemental analyses (Fig. 4.1.e) corroborated that the spherical-like particles detected at the surface of Cu-NPs-PNMPy films correspond to Cu-NPs.

The influence of Cu-NPs on surface topology and topography was examined using AFM. 2D and 3D AFM images of PNMPy, PNMPy^{red}, Cu-NPs-PNMPy and PNMPy-Cu-NPs-PNMPy films are displayed in Fig. 4.2. PNMPy films prepared using $\theta_p = 180$ s show multiple featured little grain boundaries with a fairly uniform surface (Fig. 4.2a). Reduction of PNMPy to produce PNMPy^{red} provokes the apparition of relatively large surface protuberances (Fig. 4.2b), which have been attributed to the enlargement of grain boundaries. This size increment is accompanied of a significant reduction (~50%) of the roughness. Thus, the roughness of PNMPy ($R_q = 186$ nm) decreases to $R_q = 91$ nm when the dopant ions escape from the polymeric matrix. Deposition of Cu-NPs onto PNMPy results in a topography for the CP that is intermediate between those of PNMPy and PNMPy^{red} films. Thus, Cu-NPs-PNMPy (Fig. 4.2c) shows many polygonal grain boundaries directionally arranged in a relatively uniform surface. Similarly, the roughness of Cu-NPs-PNMPy ($R_q = 155$ nm) is comprised between those of oxidized and reduced PNMPy films. Finally, Fig. 4.2d evidences that the grain boundaries observed for Cu-NPs-PNMPy are flattened in PNMPy-Cu-NPs-PNMPy because of the covering effects of the second CP layer. This feature provokes a drastic reduction of the surface roughness, which decreases to $R_q = 39$ nm.

Figure 4.3a compares the control voltammograms of PNMPy^{red} and Cu-NPs-PNMPy prepared using $\theta_p = 180$ s and $\theta_{red} = \theta_{Cu} = 60$ s. The Cu-NPs-PNMPy voltammogram shows a well-defined oxidation peak, O_1 , with anodic peak potential $E_p^a(O_1) = 0.140$ V, which has been attributed to the oxidation of metallic copper at the surface to Cu^{2+} . A second intense oxidation peak, O_2 , with anodic peak potential $E_p^a(O_2) = 1.45$ V appears overlapping another oxidation peak, O_3 , whose peak potential is higher than the reverse potential. The peaks O_2 and O_3 should be interpreted as the formation of abundant polarons and bipolarons, respectively, in the polymeric structure. The cathodic scan shows two poorly defined reduction shoulders, R_1 and R_2 , with cathodic peak potentials $E_p^c(R_1) = 0.40$ V and $E_p^c(R_2) = -0.20$ V, which corresponds to the reduction of polarons. As the oxidized Cu^{2+} cations undergo a diffusive phenomenon away from the electrode

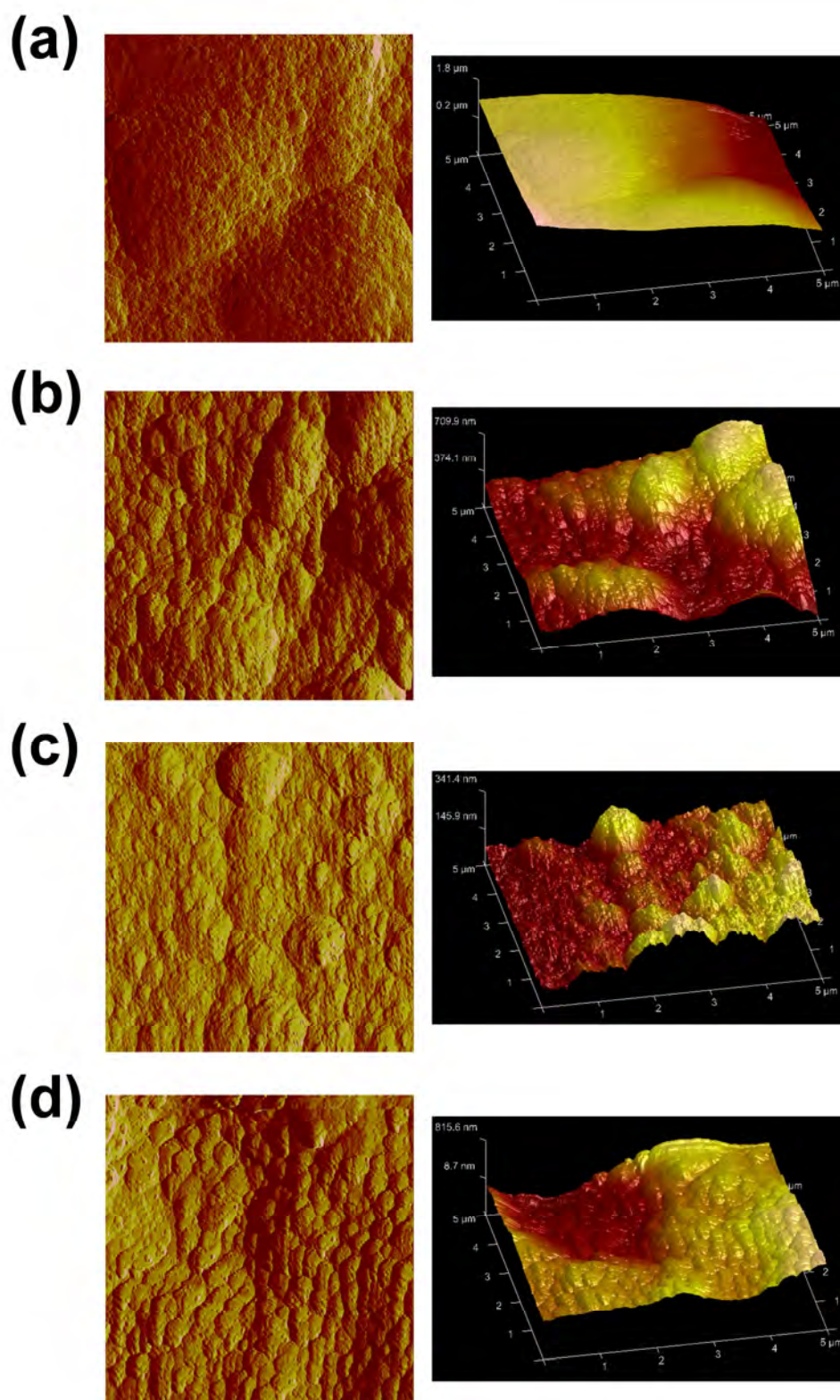


Fig. 4.2. Two-dimensional and 3D (left and right, respectively) AFM images of (a) PNMPy ($\theta_P = 180$ s), (b) PNMPy^{ed} ($\theta_P = 180$ s and $\theta_{Cu} = 60$ s), (c) Cu-NPs-PNMPy ($\theta_P = 180$ s and $\theta_{Cu} = 60$ s), and (d) PNMPy-Cu-NPs-PNMPy ($\theta_P = 180$ s and $\theta_{Cu} = 60$ s) films.

surface, no reduction peak is expected for the $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ process. These results evidence the low reduction ability of Cu-NPs-PNMPy. As it was expected, the voltammogram recorded for $\text{PNMPy}^{\text{red}}$ was very similar, with the obvious exception of O_1 that is not detected, showing also poor redox capacity. However, the oxidation peaks identified in the $\text{PNMPy}^{\text{red}}$ voltammogram are not only less pronounced but also lower in terms of anodic intensity than the oxidation peaks found for Cu-NPs-PNMPy, which clearly indicates that Cu-NPs enhances the electroactive response of PNMPy at the anodic scan.

The effect of the thickness in the electrochemical characteristics of $\text{PNMPy}^{\text{red}}$ and Cu-NPs-PNMPy films is displayed in Fig. 4.3b, which represent the control voltammograms of films prepared using $\theta_p = 120$ s and $\theta_{\text{red}} = \theta_{\text{Cu}} = 60$ s. The most remarkable difference with respect to the voltammograms displayed in Fig. 4.3a refers to the reduction process R_2 (with $E_p^c(R_2) = -0.35$ and -0.14 V for $\text{PNMPy}^{\text{red}}$ and Cu-NPs-PNMPy, respectively), which is better defined and more intense than those found in the voltammograms of films prepared using $\theta_p = 180$ s. This feature clearly indicates that the redox capability of $\text{PNMPy}^{\text{red}}$ and Cu-NPs-PNMPy films improves with decreasing thickness, which has been attributed to the fact that undesirable cross-linking increases with the polymerization time [26]. Thus, the mobility of dopant ions at the interface polymer-electrolyte solution upon oxidation and reduction processes is higher for films generated using $\theta_p = 120$ s than for those using $\theta_p = 180$ s. Furthermore, it is worth noting that cathodic and anodic areas are higher for Cu-NPs-PNMPy voltammograms than for $\text{PNMPy}^{\text{red}}$ ones (Fig. 4.3a and b), evidencing that Cu-NPs promotes the electroactivity of PNMPy, independently of θ_p .

The voltammogram of the Cu-NPs-PNMPy sample prepared using $\theta_p = 120$ s and $\theta_{\text{Cu}} = 120$ s, which is displayed in Fig. 4.3c, shows a loss of definition in the anodic scan as compared with that displayed in Fig. 4.3b while the reduction peaks in the cathodic are more clearly defined, especially R_2 with $E_p^c(R_2) = -0.27$ V. In contrast the voltammogram obtained for the $\text{PNMPy}^{\text{red}}$ film prepared using these conditions is very similar to that displayed in Fig. 4.3b, indicating that the reduction time has a negligible effect in absence of CuCl_2 . The overall of the results displayed in Fig. 4.3 allow us to conclude that, as expected, the electroactivity of PNMPy films increases upon deposition of Cu-NPs and, in addition, the redox capability of Cu-NPs-PNMPy films increases by decreasing θ_p . However, the cathodic is the only electrochemical response of Cu-NPs-PNMPy that is improved by increasing θ_{Cu} .

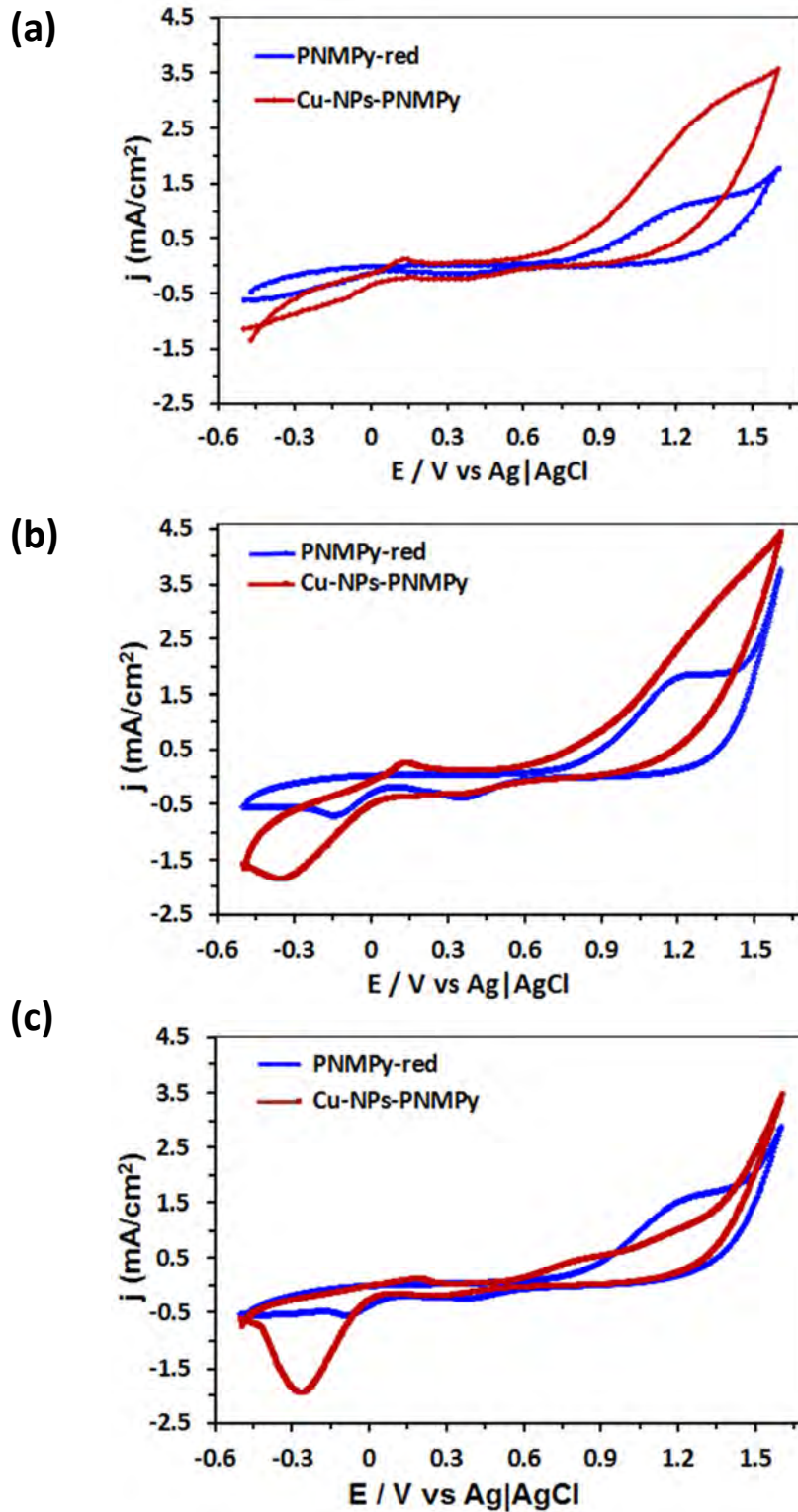


Fig. 4.3. Cyclic voltammograms of Cu-NPs-PNMPy (red) and PNMPy^{red} (blue) films prepared using: (a) $\theta_P = 180$ s and $\theta_{Cu} = \theta_{red} = 60$ s; (b) $\theta_P = 120$ s and $\theta_{Cu} = \theta_{red} = 60$ s; and (c) $\theta_P = 120$ s and $\theta_{Cu} = \theta_{red} = 120$ s. Voltammograms were recorded in acetonitrile solution with 0.1 M LiClO₄ using a scan rate of 100 mV·s⁻¹.

The variation of the electroactivity with the number of consecutive oxidation-reduction cycles (Eq. 2.33) is represented in Fig. 4.4a, measured voltammetric charge

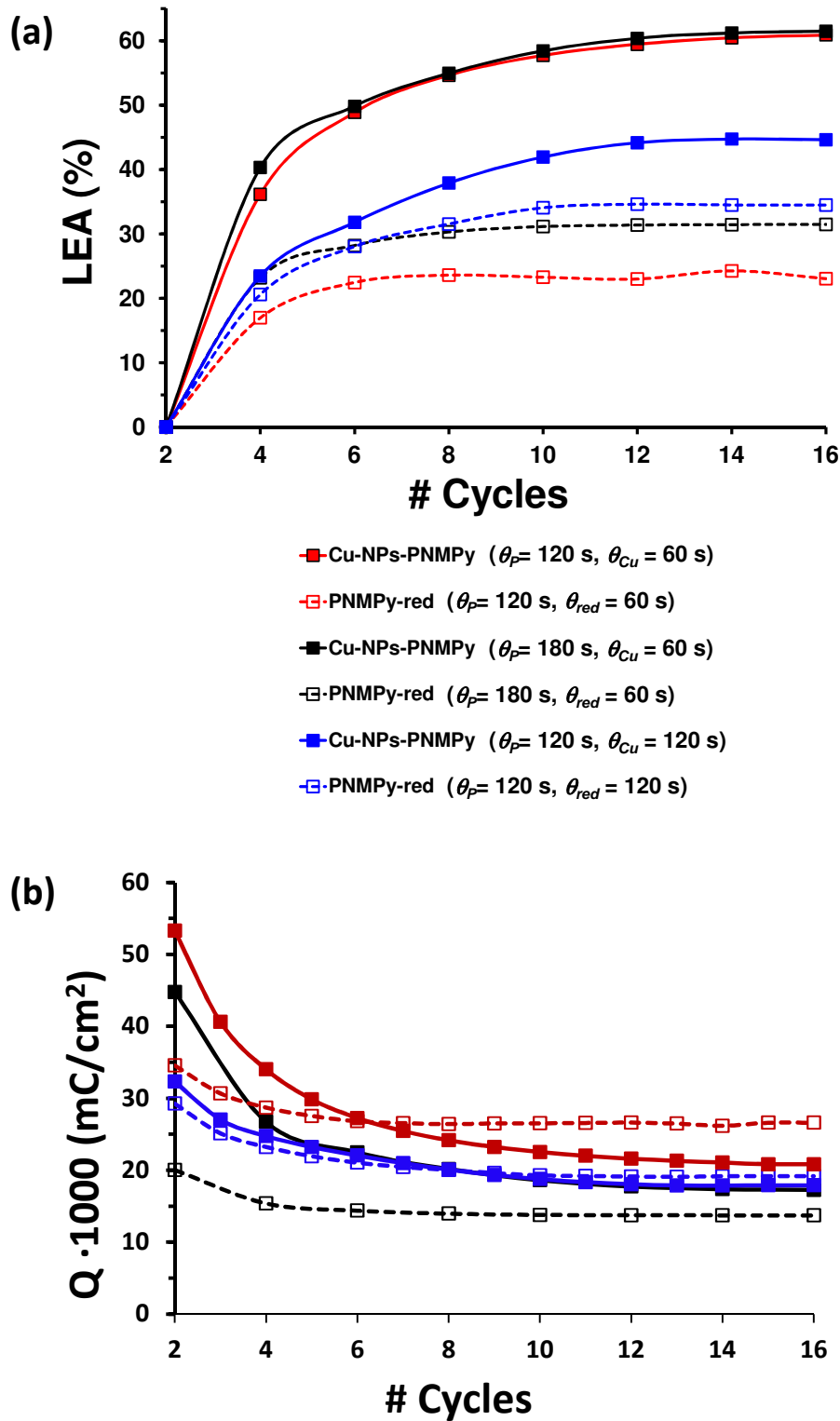


Fig. 4.4. Variation of (a) the loss of electroactivity (LEA, in %) and (b) the measured voltammetric charge (Q , in mC/cm^2) against the number of consecutive oxidation-reduction cycles for Cu-NPs-PNMPy and $PNMPy^{red}$ films prepared by using different polymerization (θ_p), deposition (θ_{Cu}) and reduction (θ_{red}) times.

being displayed in Fig. 4.4b. For films prepared using identical polymerization conditions, the loss of electroactivity is in all cases higher for Cu-NPs-PNMPy than for $PNMPy^{red}$.

Furthermore, it is worth noting that the electrostability of Cu-NPs-PNMPy films is independent of θ_P , whereas electrochemical stability clearly grows with $\theta_{Cu} = 120$ s. For example, after 15 cycles the loss of electroactivity of the films prepared using $\theta_{Cu} = 60$ and 120 s (both with $\theta_P = 180$ s) is 61% and 44%, respectively. These results are consistent with the enhancement of the cathodic response that, as showed above (Fig. 4.3), increases with θ_{Cu} . The overall of the results displayed in Fig. 4.4 allow us to conclude that the deposition of Cu-NPs does not provide any benefit in terms of electrochemical stability. On the other hand, systematic EDX analyses (not shown) revealed that the amount of Cu-NPs decreases progressively with increasing number of redox cycles. Despite this, compositions obtained by EDX clearly showed that Cu-NPs are still present on the surface of all samples after 16 cycles.

In recent studies we found that multilayered films prepared using a multiple polymerization steps strategy show better electrochemical properties than films made using a single polymerization step ^[23, 30, 31]. This improvement is due to the synergistic effect produced by favorable interactions at the interfaces. Within this context, properties of bilayered PNMPy-Cu-NPs-PNMPy and PNMPy-PNMPy^{red} are compared in Fig. 4.5. Voltamograms displayed in Fig. 4.5a reflect that the electroactivity of PNMPy-Cu-NPs-PNMPy is significantly higher (~300%) than that of PNMPy-PNMPy^{red}. Thus, the favorable impact of Cu-NPs in the capability of PNMPy to exchange charge reversibly is magnified in bilayered systems, indicating that Cu-NPs enhance the above mentioned synergistic effect. However, the electrochemical stability of PNMPy-Cu-NPs-PNMPy films is, unfortunately, lower than those determined for PNMPy-PNMPy^{red} (Fig. 4.5b and c), this behavior being similar to that observed for monolayered systems (Fig. 4.4).

The electrical conductivities (κ) measured at room temperature for PNMPy-Cu-NPs-PNMPy and PNMPy-PNMPy^{red} films are $\kappa = 3.8 \cdot 10^{-3}$ and $4.2 \cdot 10^{-3}$ S·cm⁻¹, these values being practically identical to that obtained for PNMPy films prepared using $\theta_P = 360$ s (*i.e.* $\kappa = 5.2 \cdot 10^{-3}$ S/cm). This observation is qualitatively similar to that found for PPy films with Cu-NPs deposited onto the surface ^[32]. More specifically, the incorporation of Cu-NPs onto PPy films does not promote an increment of the electrical conductivity, even though PPy is reported to be more conducting than PNMPy ^[32]. After 24h the electrical conductivity of these PNMPy-Cu-NPs-PNMPy, PNMPy-PNMPy^{red} and PNMPy films decreased to $\kappa = 9.3 \cdot 10^{-4}$, $2.1 \cdot 10^{-3}$ and $3.3 \cdot 10^{-3}$ S·cm⁻¹, respectively, and after 48 h $\kappa = 8.0 \cdot 10^{-4}$, $1.9 \cdot 10^{-3}$ and $2.8 \cdot 10^{-3}$ S·cm⁻¹, respectively. These results indicate that Cu-NPs do

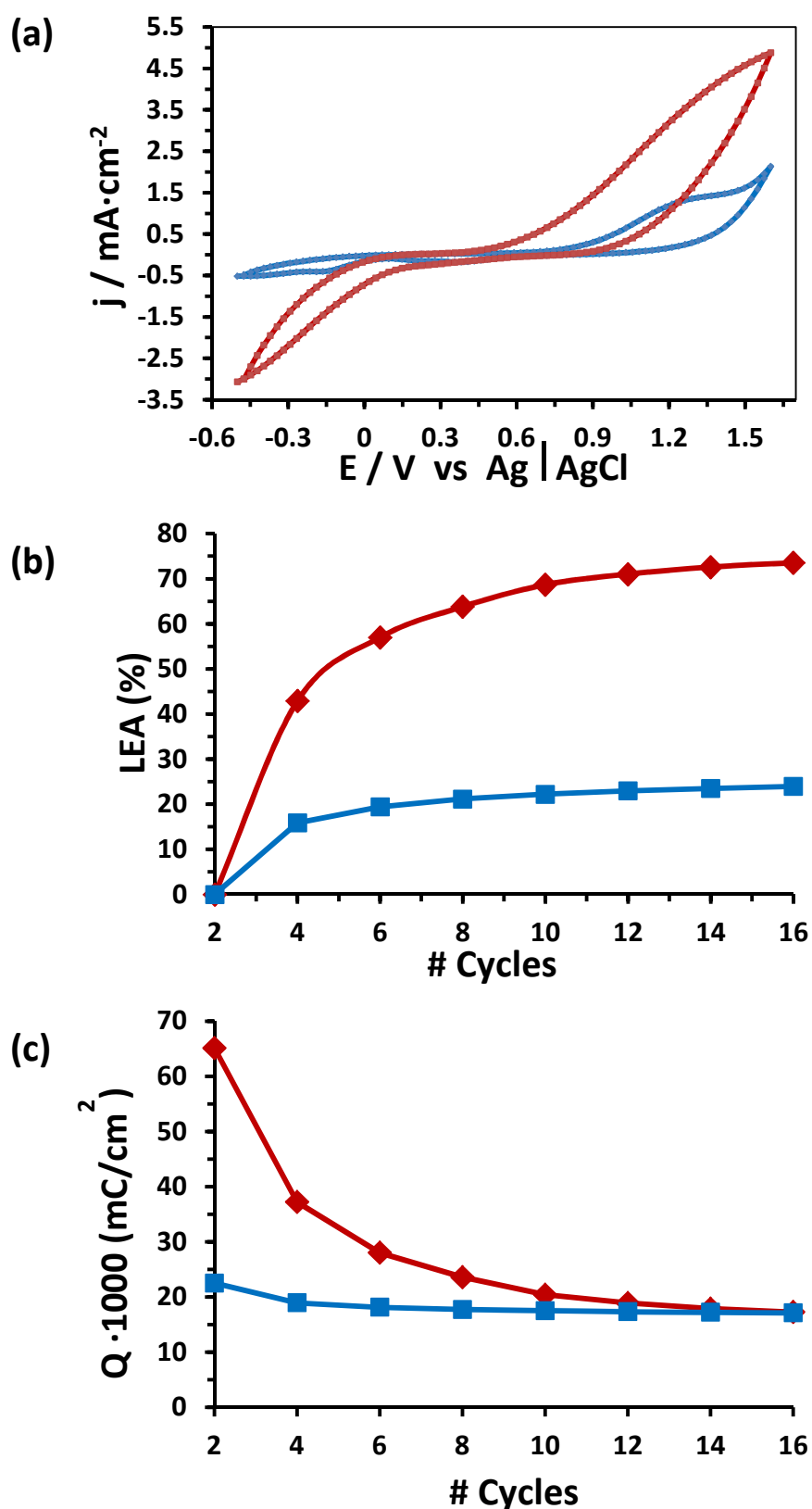


Fig. 4.5. (a) Cyclic voltammograms and variation of (b) the loss of electroactivity (LEA, in %) and (c) the measured voltammetric charge (Q , in $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$) against the number of consecutive oxidation-reduction cycles for PNMPy-Cu-NPs-PNMPy (red) and PNMPy-PNMPy^{red} (blue) bilayered films. Voltammograms were recorded in acetonitrile solution with 0.1 M LiClO₄ using a scan rate of 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

not affect the electrical conductivity of the CP. However, these NPs slightly accelerate the electrical degradation of the material, which is consistent with the electrostability results discussed above.

4.1.4. Conclusions

Spherical Cu-NPs have been deposited onto the surface of PNMPy films by applying a reduction potential of -0.60 V to a deionized water solution of CuCl_2 and LiClO_4 . Apparently, deposition of Cu-NPs did not provoke significant changes on the surface compactness and morphology of PNMPy. SEM micrographs have indicated that the number density and diameter of Cu-NPs obtained through the experimental conditions used in this work are lower and higher, respectively, than those immobilized on PPy using a reduction potential of -1.20 V. On the other hand, the surface topography and roughness of Cu-NPs-PNMPy films are intermediate between those obtained for as prepared PNMPy and $\text{PNMPy}^{\text{red}}$. Thus, although the reduction potential applied for the deposition of Cu-NPs enlarges the grain boundaries of PNMPy, this increment is significantly smaller than that observed for $\text{PNMPy}^{\text{red}}$. Analysis of the electrochemical properties indicates that Cu-NPs promote the electroactivity of PNMPy, this effect increasing with decreasing thickness of the CP film. Interestingly, θ_{Cu} does not affect to the anodic response of the composites but only to the cathodic one, which increases with θ_{Cu} . The latter behavior is fully consistent with the variation of the electrochemical stability in Cu-NPs-PNMPy composites, which increases with θ_{Cu} . On the other hand, the influence of Cu-NPs on the electrical conductivity is practically null, values obtained for Cu-NPs-PNMPy and $\text{PNMPy}^{\text{red}}$ being practically identical.

4.1.5. References

- [1] F.W. Campbell, and R.G. Compton. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, **396**, 241-259.
- [2] L. Rassaei, M. Amiri, C.M. Cirtiu, M. Sillanpää, F. Marken, and M. Sillanpää. *Trends Anal. Chem.*, 2011, **30 (11)**, 1704-1715.
- [3] Z. He, D. Liu, R. Li, Z. Zhou, and P. Wang. *Anal. Chim. Acta*, 2012, **747**, 29-35.
- [4] Y. Kim, J. Zhu, B. Yeom, M. Di Prima, X. Su, J-G. Kim, S.J. Yoo, C. Uher, and N.A. Kotov. *Nature*, 2013, **500**, 59-64.
- [5] P.H. Hu, Y. Shen, Y.H. Guan, X.H. Zhang, Y.H. Lin, Q.M. Zhang, and C.W. Nan. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**, 3172-3178.
- [6] R. Gangopadhyay, and A. De. *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 608-622.
- [7] M.A. Breimer, G. Yevgeny, S. Sy, and O.A. Sadik. *Nano Lett.*, 2001, **1**, 305-308.

- [8] D.C. Schnitzler, M.S. Meruvia, I.A. Hümmelgen, and A.J.G. Zarbin. *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 4658-4665.
- [9] M-C. Daniel, and D. Astruc. *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 293-346.
- [10] L. Zhai, and R.D. McCullough, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 141-143.
- [11] A.P. O'Mullane, S.E. Dale, J.V. Macpherson, and P.R. Unwin. *Chem. Commun.*, 2004, **14**, 1606-1607.
- [12] S. Vaddiraju, K. Seneca, and K.K. Gleason. *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**, 1929-1938.
- [13] M. Martí, G. Fabregat, F. Estrany, C. Alemán, and E. Armelin. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 10652-10660.
- [14] G. Fabregat, E. Córdova-Mateo, E. Armelin, O. Bertran, and C. Alemán. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 14933-14941.
- [15] H-H. Shih, D. Williams, N.H. Mack, and H-L. Wang. *Macromolecules*, 2009, **42**, 14-16.
- [16] D.K. Sarkar, X.J. Zhou, A. Tannous, and K.T. Leung. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 2879-2881.
- [17] Y. Zhang, J. Yin, K. Wang, P. Chen, and L. Ji. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, **128**, 2971-2976.
- [18] V. Tsakova, D. Borissov, B. Ranguelov, C. Stromberg, and J.W. Schultze. *Electrochim. Acta*, 2001, **46**, 4213-4222.
- [19] C. Malitesta, M.R. Guascito, E. Mazzotta, T. Siciliano, and A. Tepore. *Sensor Actuat. B-Chem.*, 2013, **184**, 70-77.
- [20] X.J. Zhou, A.J. Harmer, N.F. Heinig, and K.T. Leung. *Langmuir*, 2004, **20**, 5109-5113.
- [21] Y-C. Liu, K-H. Yang, and M-D. Ger. *Synthetic Met.*, 2002, **126**, 337-345.
- [22] N. Cioffi, L. Torsi, I. Losito, C. Di Franco, I. De Bari, L. Chiavarone, G. Scamarcio, V. Tsakova, L. Sabbatini, and P.G. Zambonin. *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 1434-1440.
- [23] D. Aradilla, F. Estrany, and C. Alemán. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 8430-8438.
- [24] D. Aradilla, F. Estrany, F. Casellas, J.I. Iribarren, and C. Alemán. *Org. Electr.*, 2014, **15**, 40-46.
- [25] R. Oliver, A. Muñoz, C. Ocampo, C. Alemán, E. Armelin, and F. Estrany. *Chem. Phys.*, 2006, **328**, 299-306.
- [26] C. Alemán, J. Casanovas, J. Torras, O. Bertrán, E. Armelin, R. Oliver, and F. Estrany. *Polymer*, 2008, **49**, 1066-1075.
- [27] M.A. Raso, M.J. González-Tejera, I. Carrillo, E. Sanchez de la Blanca, M.V. García, and M.I. Redondo. *Thin Solid Films*, 2011, **519**, 2387-2392.
- [28] M. Schirmeisen, and F.J. Beck. *J. Appl. Electrochem.*, 1989, **19**, 401-409.

- [29] J. Carrasco, E. Brillas, V. Fernández, P.L. Cabot, J.A. Garrido, F. Centellas, and R. M. Rodríguez. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148** (1), E19-E25.
- [30] F. Estrany, D. Aradilla, R. Oliver, E. Armelin, and C. Alemán. *Eur. Polym. J.*, 2008, **44**, 1323-1330.
- [31] D. Aradilla, F. Estrany, and C. Alemán. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, **121**, 1982-1991.
- [32] T.F. Otero, S.O. Costa, M.J. Ariza, and M. Marquez. *J. Mater. Chem.*, 2005. **15**, 1662-1667.

4.2. Preparation and characterization of poly(N-methylpyrrole)/MoO₃ hybrid composites*

Abstract

Poly(N-methylpyrrole)(PNMPy) / MoO₃ composites have been prepared by *in situ* anodic polymerization using a 75:25 acetonitrile:water monomer solution, exfoliated MoO₃ particles and supporting electrolyte as reaction medium. The incorporation of MoO₃ increases the ability of PNMPy to exchange charge reversibly (*i.e.* the electroactivity) by 47%. This has been attributed to the structural changes induced by the MoO₃, which transforms the uniform and compact surface morphology of PNMPy into a more open structure with distinctive topographic features at different levels. These trends facilitate the access and escape of dopant ions during oxidation and reduction processes, respectively, with respect PNMPy.

*Results described in this section have been accepted for publication in *Polym-Plast Technol.*

4.2.1. Introduction

Although poly(N-methylpyrrole) (PNMPy) and polypyrrole (PPy) only differ in the N-methylation, their properties are remarkably different. For example, the oxidation potential of the former is higher than that of the latter ^[1]. Furthermore, the electrochemical and electrical properties of PNMPy are very poor with respect to those of PPy ^[1-3], which have been attributed to the higher cross-linking of the former ^[3]. Although PPy displays some irregularities in the inter-ring linkages, PNMPy tends to stabilize branched molecules with abundant irregularities. In spite of these limitations, some potential application for PNMPy have been explored during the last years, results evidencing their excellent capacity to detect neurotransmitters and narcotic drugs ^[4,5]. Regarding to energy storage applications, the more successful results have been achieved when PNMPy is combined with more electroactive materials, as for example copper nanoparticles ^[6] or layers of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) ^[7], a conducting polymer (CP) with outstanding properties ^[8-12]. Amazingly, the electrochemical and capacitive properties of electrodes made of alternated layers of PEDOT and PNMPy (PEDOT/PNMPy/PEDOT) were significantly better than those of PEDOT alone and PEDOT/PPy/PEDOT layers ^[7,13].

Among inorganic electrode materials, molybdenum trioxide (MoO₃) particles have been subject of increasing interest due to their high electrochemical activity and eco-

friendly nature ^[14,15]. Apart from their potential use in technological applications such as optical devices, catalysis and sensors ^[16,20], nanostructured MoO₃ has also been proved as electrode material for energy storage devices, such as batteries ^[21,22] and electrochemical capacitors ^[23]. In practice, the utilization of MoO₃ particles alone is hindered by their poor electric conductivity, which limits the specific capacitance, cyclic stability and faradaic redox reaction kinetics. Nanocomposites with graphene ^[24] or carbon nanotubes ^[25] have been found to overcome such shortcoming, enhancing the conductivity and improving the electrochemical performance of MoO₃-based electrodes.

Another recently explored strategy is the hybridization of MoO₃ with CPs, which act as the conductive support. Within this context, MoO₃/PPy hybrid nanocomposites have been prepared by wrapping homogeneous CP layers around MoO₃ nanobelts to improve the capacitance of the inorganic material ^[26, 28]. Similarly, nanocomposites with PEDOT ^[29-31] and polyaniline ^[32, 33] (PAni) were prepared using different approaches. More specifically, MoO₃/PEDOT ^[29-31] nanocomposites were obtained by *in situ* intercalative polymerization methods, which interleaved PEDOT nanosheets between the inorganic layers, to enhance the capacitance of pristine MoO₃ ^[29-31], while branched MoO₃/PAni heteronanostructures were constructed by perpendicularly growing PAni nanorods from the surface of inorganic nanorods ^[32, 33].

The aim of this work is the opposite of the works previously reported for MoO₃/CP nanocomposites ^[26, 33]. Thus, the main objective of this study is not to improve the electrical properties of MoO₃ but to promote the use of PNMPy as electrode material for energy storage devices adding a small amount of MoO₃ particles to improve the electrochemical properties of the CP. For this purpose, PNMPy/MoO₃ composites have been prepared by *in situ* anodic polymerization, and their electrical, electrochemical, and morphological properties have been characterized. Results indicate that the incorporation of 10% w/w MoO₃, after exfoliation, to the reaction medium improves significantly the electrochemical activity PNMPy. Inorganic particles, which are mainly located inside the polymeric matrix, alter the very uniform and compact structure of the CP, facilitating the exchange of ions with the environment during redox processes.

4.2.2. Methods

Materials

N-Methylpyrrole (NMPy) and acetonitrile were purchased from Aldrich and used as received. Anhydrous LiClO₄, analytical reagent grade from Aldrich, was stored as

described in section 2.1.4.3 (called “Procedimiento operativo”). Powdered molybdenum (VI) oxide (MoO_3) also were purchased from Aldrich and exfoliated as indicated in section 2.4.6. Deionized water was used in all synthetic processes.

Preparation of PNMPy films

All systems studied in this work were prepared with the first potentiostat-galvanostat indicated in section 2.1.4.4 (called “Potenciostato-galvanostato”), and using a operating procedure described in section 2.1.4.3.

PNMPy films were also prepared as explained in section 2.1.4.3 by chronoamperometry (CA). Steel AISI 316 sheets of 4 cm^2 area were employed as working and counter electrodes (see section 2.1.4.2 called “Electrodos utilizados”). The polymerization time, θ , was kept fixed at 180 s.

Preparation of MoO_3 -PNMPy films

The procedure and general conditions used to prepare the composite films were identical to those described for CP films with the obvious exception that MoO_3 was added to the generation medium after exfoliation. For this purpose, a suspension of 10% w/w MoO_3 (dry weight referred to the NMPy monomer concentration in the generation medium) in 25 mL of 75:25 acetonitrile:water was stirred during 1 h with a magnetic bar. After this, the exfoliated MoO_3 suspension was added to 25 mL of the generation medium (*i.e.* 10 mM NMPy and 0.1 M LiClO_4 in 75:25 acetonitrile:water). The suspension and the solution were mixed in the cell and stirred 10 min before the start of electrochemical polymerization.

Electropolymerization kinetics

The kinetics of the anodic polymerization processes was investigated considering different polymerization times. The operating procedure was described in section 2.4.3 (called “Productividad de la corriente”). The slope of linear plot representing the variation of m against the charge consumed in the polymerization processes (Q_{pol} , in C) corresponds to the current productivity, which expressed as milligrams of electrogenerated polymer per coulomb of charge consumed during the anodic polymerization.

Characterization

The density of PNMPy and PNMPy/MoO₃ samples was determined by the flotation method using CCl₄:C₂H₅I mixtures, in which they are insoluble. This method is explained in section 2.4.1 (called “Densidad”).

The diameter of exfoliated MoO₃ particles in 75:25 acetonitrile:water was determined at room temperature by dynamic light scattering (DLS). Measurements were performed as explained in section 2.4.7 (called “Dispersión dinámica de la luz”).

Electrochemical properties were determined by cyclic voltammetry (CV) using conditions described in section 2.1.2.1 (called “Ciclovoltamperometría de control”). For all samples, the number of oxidation-reduction cycles applied was over 100. The ratio between the charge passed through the sample for every CV cycle and the mass the film obtained during the polymerization process was expressed as ^[34, 35]:

$$\frac{\text{charge CV cycle (C)}}{\text{polymerization charge (C)}} \times \frac{\text{polymerization charge (C)}}{\text{PEDOT mass (mg)}} = \frac{Q_i}{Q_{pol}} \times \left(\frac{Q_{pol}}{m} \right) \left(\frac{C}{mg} \right) \quad (4.1)$$

where Q_i is the voltammetric charge corresponding to the cycle i (in C), Q_{pol} is the voltammetric charge in the polymerization process (in C) and (Q_{pol}/m) is the inverse of current productivity in the polymerization process (in C/mg).

The thickness of the films was estimated from the mass of polymer deposited in the electrode using the procedure reported by Schirmeisen and Beck (*i.e.* considering the polymerization charge consumed in the generation of the films and the current productivity) ^[36] and explained in section 2.5 (called “Cálculos realizados”). The electrical conductivity was obtained using the sheet resistance method (see section 2.4.2. called “Conductividad eléctrica”).

Atomic force microscopy (AFM) images were obtained with a Molecular Imaging PicoSPM using a NanoScope IV controller under ambient conditions. More details of this technique as described in section 2.2.2 (called “Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)”). Scanning electron microscopy (SEM) studies were performed to examine the surface morphology of PNMPy and PNMPy/ MoO₃ films. Dried samples were placed in a scanning electron microscope operating at 3 kV as indicated in section 2.2.1 (called “Microscopia electronica de barrido (SEM)”).

4.2.3. Results and discussion

After trials with different solvents and ratios, we found that MoO₃ forms stable suspensions in 75:25 acetonitrile:water mixtures, avoiding fast or even moderately fast (≤ 15 min) sedimentation of the inorganic particles. The average effective diameter (D_{eff}) of exfoliated MoO₃ particles, as determined by DLS, was around 385 nm, even though particles with diameter ranging from 290 to 525 nm were detected (Figure 4.6).

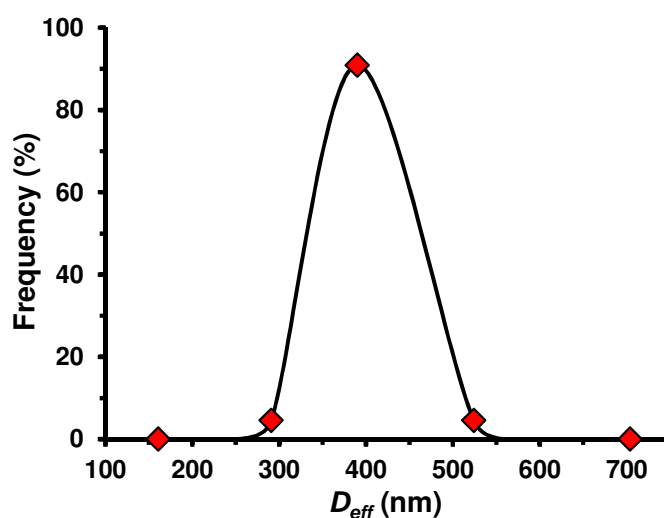


Fig. 4.6. Effective diameter (D_{eff} , in nm) as measured by DLS of exfoliated MoO₃ particles in 75:25 acetonitrile:water.

The kinetics for the oxidation and subsequent polymerization of NMPy in absence and presence of exfoliated MnO₃ particles was studied by generating films under a constant potential of 1.40 V onto steel AISI 316 electrodes. Reproducible film weights, m (in mg), were always obtained for polymerization times comprised between 60 and 1000 s for PNMPy and between 120 and 420 s for PNMPy/MoO₃. The polymerization charge consumed in the process, Q_{pol} (in C), was calculated for each chronoamperogram. Figure 4.7., which represents m against Q_{pol} , provides a linear profile with a correlation coefficient higher than 0.95 for the two systems. This linearity reflects a Faradic behaviour. The current productivity, which corresponds to the slope of the m - Q_{pol} plot, increases from 0.513 mg/C for PNMPy to 0.669 mg/C for PNMPy/MoO₃ (*i.e.* 30.4%). This increment indicates that the electrogenerated mass increases when exfoliated MoO₃ particles are introduced in the generation medium, even though the polymerization charge injected to the polymer is the same. Thus, MoO₃ particles reduce the formation of linkages between polymer chains (*i.e.* the degree cross-linking decreases), explaining the structural differences between PNMPy and PNMPy/MoO₃ (see below).

Table 4.1 displays the density, thickness and electrical conductivity of PNMPy and PNMPy/MoO₃ films. Density values, which were obtained by flotation using mixtures of CCl₄ and C₂H₅I, reflect the incorporation of the inorganic particles in PNMPy/MoO₃ films, which caused an increment of 5.4% in the density of PNMPy. Considering the densities of the two components (1.595 and 4.69 g/cm³ for PNMPy and MoO₃, respectively), the weight composition of PNMPy/MoO₃ corresponds to 97.2% PNMPy and 2.8% MoO₃. As the content of MoO₃ in the composite is very low, the thickness of PNMPy and

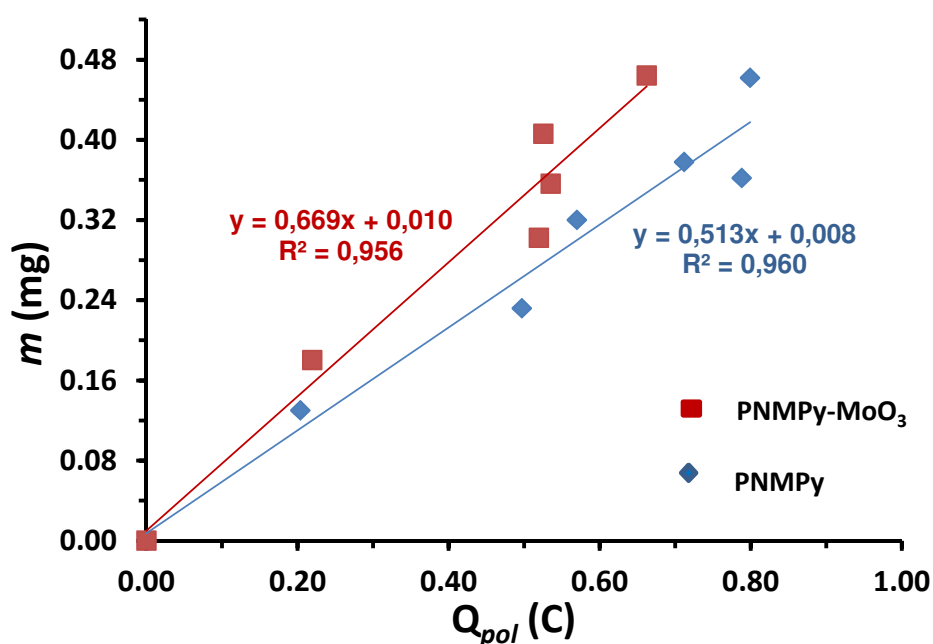


Fig. 4.7. Variation of weight (m) of the PNMPy/MoO₃ or PNMPy films deposited on 4 cm² steel electrodes from 10 mM monomer in 75:25 acetonitrile:water solutions with 0.1 M LiClO₄ at constant potential of 1.40 V against the consumed polymerization charge (Q_{pol}). The current productivity corresponds to the slope of the fitted straight line.

PNMPy/MoO₃ films are practically the same. In spite of this, important morphological and topographical differences have been identified between the two systems, as discussed below.

The incorporation of MoO₃ particles does not provoke any significant change in the electrical conductivity, values being very similar for PNMPy and PNMPy/MoO₃ (Table 4.1). Although the electric conductivity of pristine MoO₃, $\sim 10^{-5}$ S/cm [29], is two orders of magnitude higher than that of PNMPy, $\sim 10^{-7}$ S/cm, the low concentration of inorganic particles in the composite does not facilitate the formation of conductive pathways. Thus, MoO₃ particles aggregate forming unconnected clusters (see SEM discussion below)

rather than distribute in conduction paths. Consequently, the electrical conductivity measured for PNMPy/MoO₃ must be entirely attributed to the polymeric matrix.

Table 4.1. Density (ρ , in g/cm³), thickness (L , in μm), root mean square roughness (R_q , in nm), average roughness (R_a , in nm), maximum roughness (R_{max} , in nm) and electrical conductivity (S/cm) of PNMPy and PNMPy/MoO₃ films.

	PNMPy	PNMPy/MoO₃
ρ (g/cm ³)	1.595	1.682
L (μm)	0.42±0.02	0.44±0.02
$\sigma \cdot 10^7$ (S/cm)	1.8±0.2	1.2±0.2
R_q (nm)	103±14	148±11
R_a (nm)	80±12	117±11
R_{max} (nm)	659±96	773±68

In spite of MoO₃ particles do not provide any advantage in terms of electrical conductivity, their incorporation improve considerably the electrochemical activity of the PNMPy. Control voltammograms of PNMPy/MoO₃ and PNMPy registered in acetonitrile with 0.1 M LiClO₄ are compared in Figure 4.8a. The electroactivity, which corresponds to the similarity between the cathodic and anodic areas (*i.e.* the ratio between the reduction and oxidation charges), is 47% higher for the former than for the latter. Although this difference decreases to 31% when charges normalized per unit of produced film mass are considered (*i.e.* 44.14 and 33.81 C/g, respectively), results indicate that the ability of PNMPy to exchange charge reversibly improves significantly upon the incorporation of a small amount of MoO₃. This observation is fully consistent with the fact that the amount of cross-links is lower in PNMPy/MoO₃ and PNMPy. The variation of the ratio between the charge passed through the film and its mass (Q/m , Eq. 4.1) against the number of oxidation-reduction cycles is displayed in Figure 4.8b. Initially, the capacitive behaviour is significantly higher for PNMPy/MoO₃ than for PNMPy, which is consistent with the increment of electroactivity induced by the inorganic particles (Figure 4.8a). However, this synergistic effect becomes less pronounced with increasing number of cycles, the Q/m ratio for the two systems being similar after 60 cycles. Thus, although for both systems the Q/m ratio decreases with increasing number of cycles, such reduction is more marked for PNMPy/MoO₃ (43%) than for PNMPy (28%). This feature suggests that MoO₃ particles affect the structure PNMPy, facilitating the degradative effects typically produced by the application of consecutive oxidation-reduction cycles.

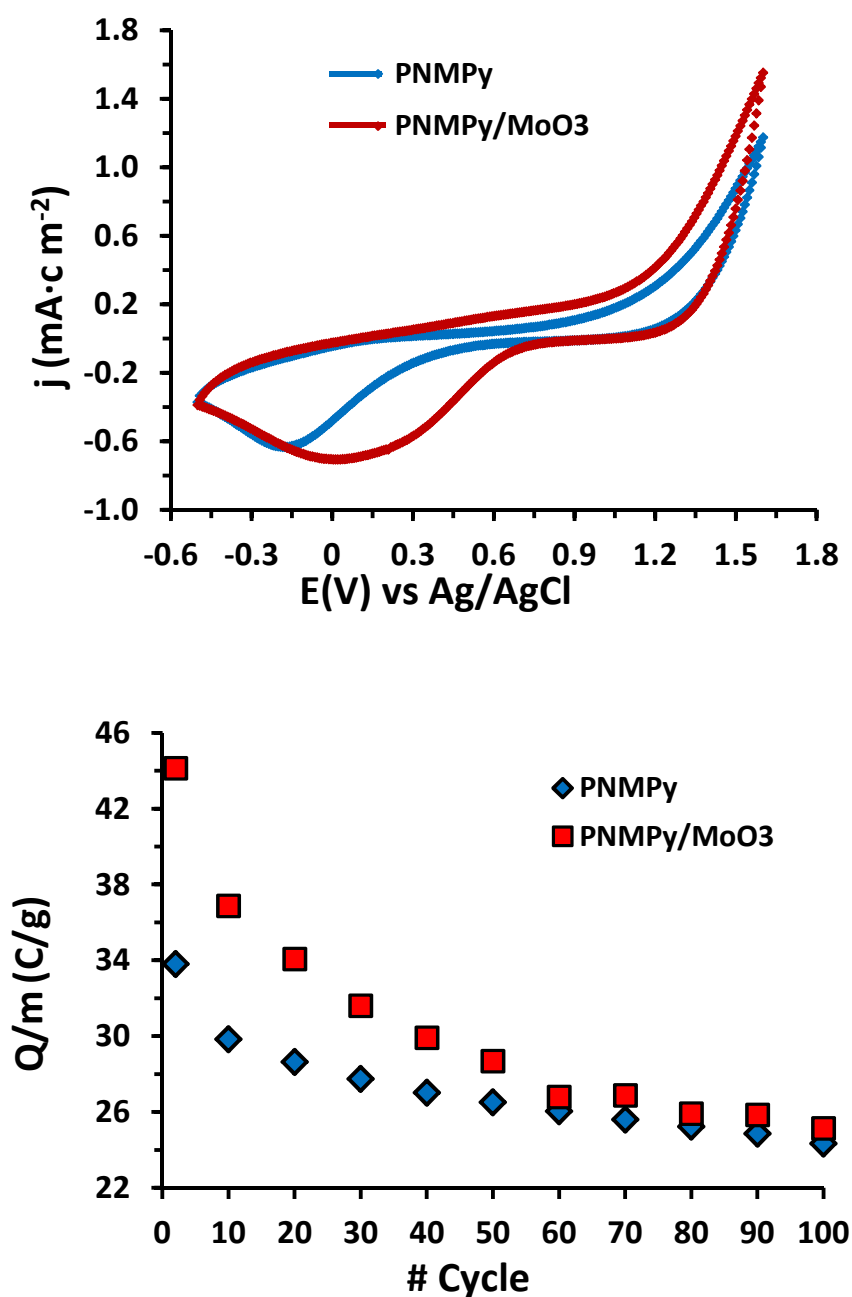


Figure 4.8. For PNMPy and PNMPy/MoO₃ films: (a) Control voltammograms registered at 25 °C in a 0.1 M LiClO₄ acetonitrile solution; and (b) Variation of the ratio between the charge passed through the film and its mass (Q/m Eqn 1) against the number of consecutive oxidation–reduction cycles in a 0.1 M LiClO₄ acetonitrile. Voltammograms were conducted using the following parameters: scan rate of 100 mV·s⁻¹; initial and final potentials of -0.50 V; and reversal potential of 1.60 V.

Figure 4.9 displays representative AFM images and SEM micrographs for both PNMPy and PNMPy/MoO₃. As it can be seen, PNMPy films exhibit a uniform, globular (also named cauliflower-like morphology) and very compact surface morphology. This closed structure is consistent with a homogeneous distribution of the polymer chains. The

incorporation of MoO₃ provokes drastic changes in the topography and surface morphology. Thus, the corpuscles that define the globular morphology of PNMPy are less pronounced at the individual level and tend to organize in groups forming relatively large clusters. Topographic AFM images and SEM micrographs show that such clusters, which tend to present a rounded profile, are bounded by channels of micrometric length that appear to have a preferential orientation (Figure 4.9b). It is worth noting that the roughness (Table 4.1) of PNMPy films should be attributed to the marked individual corpuscles associated to the globular morphology, while the roughness of PNMPy/MoO₃, which is ~45% higher, is mainly due by the apparition of channels separating clusters (*i.e.* different levelling of two distinctive topographic features). Both the increment in the roughness induced by MoO₃ and the apparition of microchannels in the composite with respect to PNMPy are consistent with the higher electroactivity of the former. Accordingly, the distinctive surface features of PNMPy/MoO₃ reflect a structure less closed than the one of PNMPy, which makes easier the access and escape of the ions into the polymeric matrix during the Faradaic processes. The morphologies displayed in Figure 4.9 are fully consistent with the reduction of cross-linking between polymer chains found in the composite.

Inspection of representative AFM phase images for PNMPy and PNMPy/MoO₃ (Figure 4.10a) indicates that, in general, the inorganic particles remain below the surface and are coating by the CP. Although MoO₃ particles are not observed at the surface of the composite phase images, the response of the PNMPy/MoO₃ is clearly different from that of PNMPy in terms of stiffness/softness and adhesion between the tip and the surface. Thus, the phase shifts to higher values in the composite reflecting that the amount of inelastic energy transferred from the tip to the sample surface increases when PNMPy coats MoO₃ aggregates. The internal distribution of inorganic particles is consistent with representative SEM micrographs of PNMPy/MoO₃ films (Figure 4.9), while the tendency of such particles to aggregate in clusters is supported by a few SEM micrographs that display groups of polyhedral particles at the surface of the composite films (Figure 4.10b). It should be remarked that the location of particles onto the surface of the films was relatively infrequent and cannot be considered as a representative structural characteristic of the composite. Semi quantitative EDX analyses were carried out to corroborate that, when detected, such groups of particles correspond to MoO₃, whereas the surface is exclusively formed by PNMPy (*i.e.* the small amount of Mo should be attributed to internal inorganic particles not observed in the micrograph).

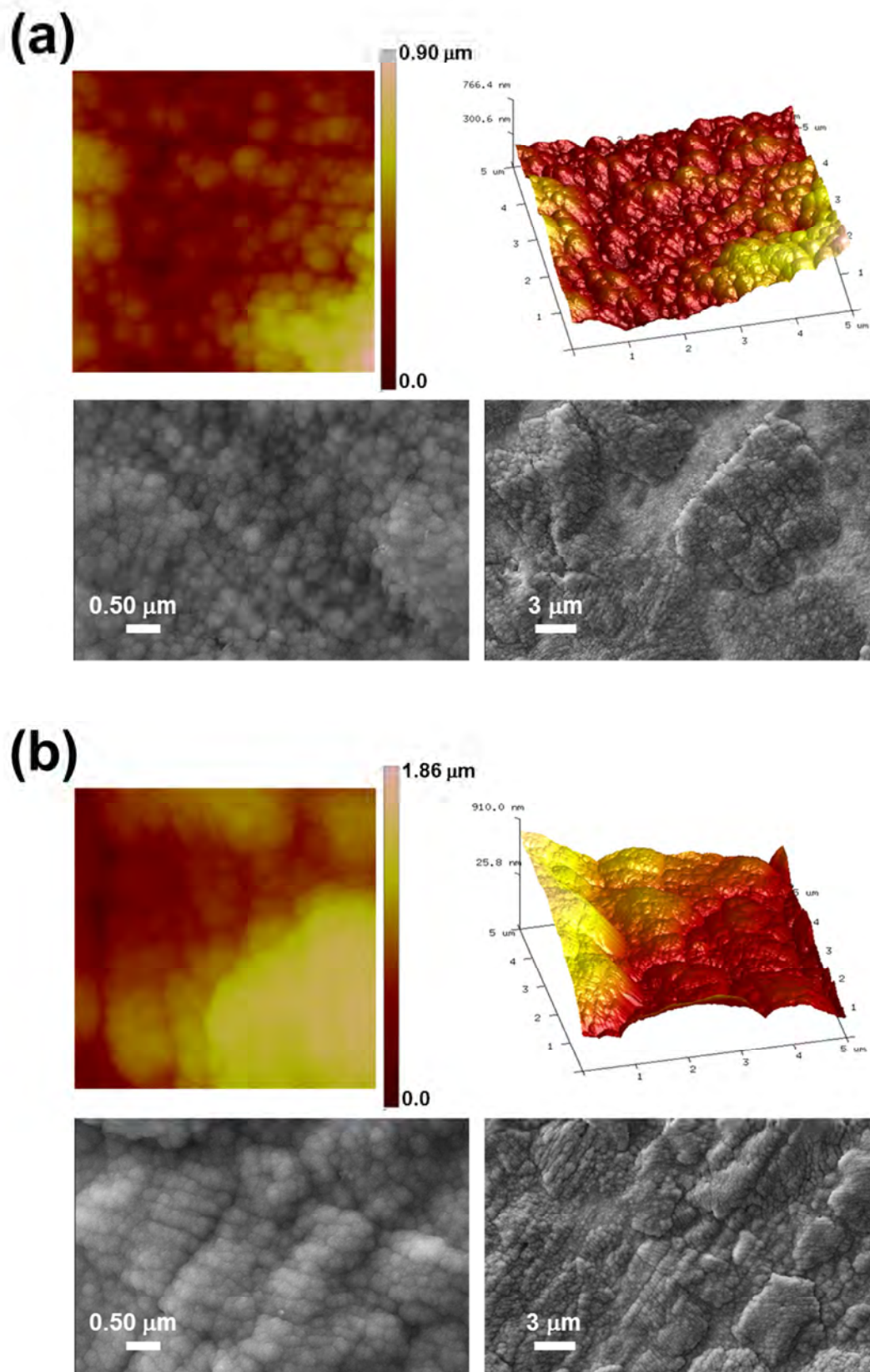


Figure 4.9. Representative 2D height and 3D topographic AFM images (top) and SEM micrographs (bottom) of (a) PNMPy and (b) PNMPy/MoO₃ films. The AFM image windows are 5×5 μm² in all cases.

SEM micrographs of PNMPy and PNMPy/MoO₃ after 100 consecutive oxidation-reduction cycles are provided in Figure 4.11. Comparison of PNMPy micrographs displayed in Figures 4.9a and 4.11a evidences a change in the morphology of the CP. Thus, the compact cauliflower-like morphology of pristine PNMPy transforms into a clustered morphology after apply 100 redox cycles. More specifically, the uniformly distributed globules of PNMPy, which are small (around 100-300 nm) and responsible of the locally homogeneous morphology characteristic of this CP, group forming relatively large clusters (around 2-4 μm) and giving place to locally heterogeneous surfaces. This is reflected not only by the agglomeration of grouped globules but also by the apparition of deep trenches separating the agglomerates of clusters. In spite of this, the surface of

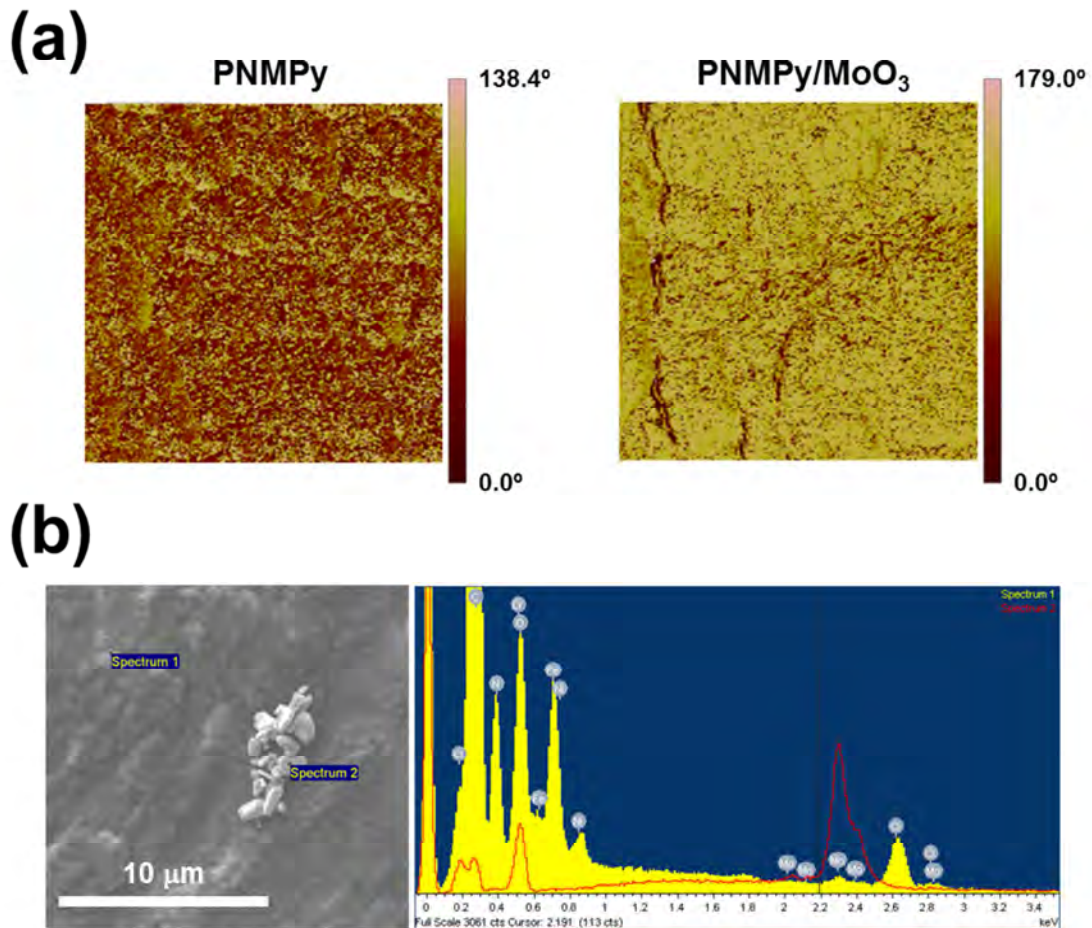


Figure 4.10. (a) 2D phase AFM images of PNMPy and PNMPy/MoO₃ films. Phase images correspond to the height images displayed in Figure 4.9. The AFM image windows are 5×5 μm². (b) SEM micrograph displaying a group of MoO₃ particles, which are rarely detected at the surface, and EDX elemental analysis of the sample at the indicated positions: PNMPy film surface (light gray) and inorganic particles (line).

PNMPy remains apparently compact, explaining the moderate reduction of the electroactivity with the increasing number of redox cycles (*i.e.* Q/m decreases from 34 C/g to 29 and 24 C/g after 1 and 100 redox cycles, respectively; Figure 4.8b).

In addition of a clustering process similar to that described above for PNMPy, another two important structural changes are identified in PNMPy/MoO₃ films after the application of consecutive redox cycles. Firstly, local micrometric cracks appear at the composite surface (white circle and magnified inset in Figure 4.11b), this feature occurring in around 70% of the assayed films. In addition, the surface of the film is abundantly covered of nanoparticles, which are randomly and uniformly distributed onto the surface.

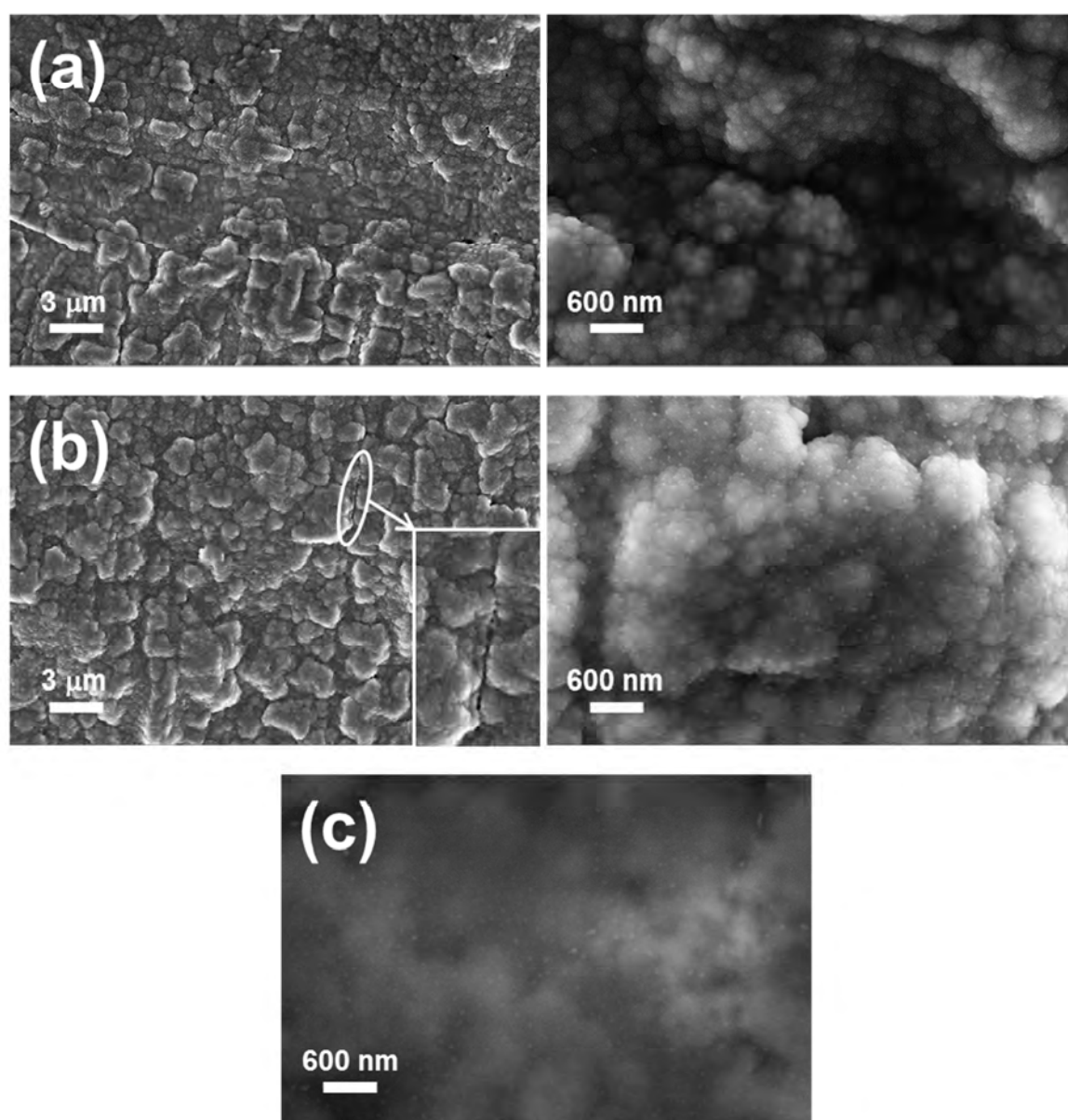


Figure 4.11. SEM micrographs of (a) PNMPy and (b) PNMPy/MoO₃ after 100 consecutive oxidation-reduction cycles. (c) Backscattered micrograph of PNMPy/MoO₃ after 100 consecutive oxidation-reduction cycles.

The D_{eff} of such nanoparticles is around 20 nm, this value being one order of magnitude smaller than that of the exfoliated MoO₃ particles used in the *in situ* polymerization ($D_{eff} = 385$ nm). Overall, these observations suggest that MoO₃ agglomerates formed during the polymerization, which were confined inside the polymeric matrix, break into very small nanoparticles because of the charge transported during voltammetric scans. This process produces cracks at the polymeric films facilitating the segregation of such small nanoparticles towards the surface.

Figure 4.11c displays a high magnification backscattered SEM micrograph of PNMPy/MoO₃ after 100 redox cycles. In this micrograph the presence of different elements is evidenced by the contrast, which increases with the difference between the atomic weights of the elements contained in the material. The contrast of the nanoparticles with respect to the rest of the film confirms that they are constituted of molybdenum, which is the heaviest element of PNMPy/MoO₃, whereas the matrix is made of elements with similar atomic weights (hydrogen, carbon and nitrogen).

4.2.4. Conclusions

In summary, we present an *in situ* polymerization approach to improve the electrochemical properties of PNMPy by preparing a composite with electroactive and eco-friendly MoO₃ particles with $D_{eff} = 385$ nm. The main characteristic of this composite is that MoO₃ particles tend to aggregate inside the CP matrix and reduce the cross-linking between polymer chains. Although the concentration of MoO₃ is too low (2.8% w/w) for the formation of conduction paths, the electrochemical activity of PNMPy/MoO₃ is significantly higher than that of pristine PNMPy due to the favourable synergy between the inorganic particles and the CP matrix. However, this improvement is retained by only ~60 oxidation-reduction cycles, the behaviour of two materials becoming very similar after such amount of redox processes. This limitation is due to the reduced structural stability of MoO₃ particles, which segregate into very small nanoparticles ($D_{eff} \approx 20$ nm) upon the application of voltammetric scans. In spite of such segregation causes the formation of cracks at the surface of the CP film, after 60 cycles the electrochemical stability of PNMPy/MoO₃ is still very similar to that of PNMPy. This feature suggests that the dispersion of such small MoO₃ particles onto the PNMPy surface still exerts the favourable synergy detected for the larger particles embedded into the matrix.

Overall, results indicate that PNMPy/MoO₃ is a promising alternative to pristine PNMPy. This is particularly relevant for applications associated to relatively short cycle life and dominated by the intrinsic electrochemical behaviour of PNMPy, as for example

selective biosensing. However, PNMPy/MoO₃ is not appropriated for applications requiring long term cyclability, as for example the fabrication of energy storage devices.

4.2.5. References

- [1] R. Oliver, A. Muñoz, C. Ocampo, C. Alemán, E. Armelin, and F. Estrany. **Chem. Phys.**, 2006, **328**, 299-306.
- [2] D. Aradilla, F. Estrany, F. Casellas, J. I. Iribarren and C. Alemán. **Org. Electron.**, 2014, **15**, 40-46.
- [3] C. Alemán, J. Casanovas, J. Torras, O. Bertran, E. Armelin, R. Oliver, and F. Estrany. **Polymer**, 2008, **49**, 1066-1075.
- [4] M. Marti, G. Fabregat, F. Estrany, C. Alemán, and E. Armelin. **J. Mater. Chem.**, 2010, **20**, 10652-10660.
- [5] B. Teixeira-Dias, C. Alemán, F. Estrany, D.S. Azambuja, and Armelin, E. **Electrochim. Acta**, 2011, **56**, 5836-5843.
- [6] M. Sánchez-Jiménez, F. Estrany, and C. Alemán. **Polym. Compos.**, 2016, **37**, 594-601.
- [7] D. Aradilla, F. Estrany, and C. Alemán. **J. Phys. Chem. C**, 2011, **115**, 8430-8438.
- [8] H. Okuzaki, H. Suzuki, and T. Ito. **J. Phys. Chem. B**, 2009, **113**, 11378-11383.
- [9] R.H. Karlsson, A. Herland, M. Hamed, J.A. Wiggenius, A. Åslund, X. Liu, M. Fahlman, O. Inganäs, and P. Konradsson. **Chem. Mater.**, 2009, **21**, 1815-1821.
- [10] M.V. Fabretto, D.R. Evans, M. Mueller, K. Zuber, P. Hojati-Talemi, R.D. Short, G.G. Wallace, and P.J. Murphy. **Chem. Mater.**, 2012, **24**, 3998-4003.
- [11] M. Mueller, M. Fabretto, D. Evans, P. Hojati-Talemi, C. Gruber and P. Murphy. **Polymer**, 2012, **53**, 2146-2151.
- [12] L. Groenendaal, G. Zotti, P.H. Aubert, S.M. Waybright and J.R. Reynolds. **Adv. Mater.**, 2003, **15 (11)**, 855-879.
- [13] D. Aradilla, F. Estrany, R. Oliver, and C. Alemán. **Eur. Polym. J.**, 2010, **46**, 2222-2228.
- [14] X.W. Lou, and H.C. Zeng. **Chem. Mater.**, 2002, **14**, 4781-4789.
- [15] D.D. Yao, J.Z. Ou, K. Latham, S. Zhuiykov, A.P. O'Mullane, and K. Kalantar-zadeh. **Cryst. Growth Des.**, 2012, **12**, 1865-1870.
- [16] J. Zhou, N-S. Xu, S-Z. Deng, J. Chen, J-C. She, and Z-L. Wang. **Adv. Mater.**, 2003, **15**, 1835-1840.
- [17] X-L. Li, J-F. Liu, and Y-D. Li. **Appl. Phys. Lett.**, 2002, **81**, 4832-4834.
- [18] M.M.Y.A. Alsaif, K. Latham, M.R. Field, D.D. Yao, N.V. Medehkar, G.A. Beane, R.B. Kaner, S.P. Russo, J.Z. Ou, and K. Kalantar-zadeh. **Adv. Mater.**, 2014, **26**, 3931-3937.

- [19] D. Chen, M. Liu, L. Yin, T. Li, Z. Yang, X. Li, B. Fan, H. Wang, R. Zhang, Z. Li, H. Xu, H. Lu, D. Yang, J. Sun, and L. Gao. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 9332-9342.
- [20] S. Balendhran, S. Walia, M. Alsaif, E.P. Nguyen, J. Zhen, S. Zhuiykov, S. Sriram, M. Bhaskaran, K. Kalantar-zadeh. *ACS Nano*, 2013, **11**, 9753-9760.
- [21] T. Tao, A.M. Glushenkov, C. Zhang, H. Zhang, D. Zhou, Z. Guo, H.K. Liu, Q. Chen, H. Hu, and Y. Chen. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 9350-9355.
- [22] N.A. Chernova, M. Roppolo, A.C. Dillon, and M.S. Whittingham, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 2526-2552.
- [23] T. Brezesinski, J. Wang, S.H. Tolbert, and B. Dunn. *Nat. Mater.*, 2010, **9**, 146-151.
- [24] Q. Tang, L. Wang, K. Zhu, Z. Shan, and X. Qin. *Mater. Lett.*, 2013, **100**, 127-129.
- [25] Q. Mahmood, H.J. Yun, W.S. Kim, and H.S. Park. *J. Power Sources*, 2013, **235**, 187-192.
- [26] Y. Liu, B. Zhang, Y. Yang, Z. Chang, Z. Wen, and Y. Wu. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 13582-13587.
- [27] X. Zhang, X. Zeng, M. Yang, and Y. Qi. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 1125-1130.
- [28] Y. Liu, B.H. Zhang, S.Y. Xiao, L.L. Liu, Z.B. Wen, and Y.P. Wu. *Electrochim. Acta*, 2014, **116**, 512-517.
- [29] A.V. Murugan, A.K. Viswanath, C.S. Gopinath, and K. Vijayamohan. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 243511.
- [30] A.V. Murugan, A.K. Viswanath, C.S. Gopinath, and K. Vijayamohan. *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**, 074319.
- [31] A.V. Murugan. *J. Power Sourc.*, 2006, **159**, 312-318.
- [32] V. Kumar, and P.S. Lee. *J. Phys. Chem. C*. 2015, **19**, 9041-9049.
- [33] Q. Wang, Z. Lei, Y. Chen, Q. Ouyang, P. Gao, L. Qi, C. Zhu, and J. Zhang. *J. Mater. Chem. A*. 2013, **1**, 11795-11801.
- [34] E. Brillas, J. Carrasco, R. Oliver, F. Estrany, J. Vilar, and J. M. Morlans, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 4049-4057.
- [35] C. Ocampo, R. Oliver, E. Armelin, C. Alemán and F. Estrany. *J. Polym. Res.*, 2006, **13**, 193-200.
- [36] M. Schirmeisen, and F. J. Beck. *J. Appl. Electrochem.*, 1989, **19**, 401-409.

Capítulo 5

Desarrollo de aplicaciones para almacenamiento de energía

5.1. Clay incorporation at the dielectric layer of multilayer polymer films for electrochemical activation*

Abstract

The electrochemical properties (*i.e.* electroactivity, electrostability and specific capacitance) of 3-layered films made of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and poly(N-methylpyrrole) (PNMPy) arranged alternatively have been activated by incorporating exfoliated montmorillonite (MMT) at the intermediate layer. 3-Layered films were prepared using the layer-by-layer electropolymerization technique, whereas the previously exfoliated clay was incorporated into PNMPy layer using an *in situ* polymerization procedure. The influence of the clay on the properties has been investigated as function of the thickness of the internal and external PEDOT layers, which has been controlled through the polymerization time. Micrometric PEDOT layers have been found to exert a template effect on the topography and morphology of the intermediate PNMPy or PNMPy-MMT layer, this effect being practically inexistent for films with nanometric PEDOT layers. The ability to exchange charge reversibly (electroactivity) and the electrochemical stability (electrostability) of films with MMT at the intermediate layer are higher than those of films without clay, these effects being more pronounced for films with micrometric PEDOT layers. The influence of the thickness is even more remarkable in the specific capacitance, which decreases rapidly with increasing thickness. The clay at the intermediate layer improves the specific capacitance of micrometric films and, most importantly, protects the capacitive behavior against electrochemical degradation in all cases. In summary, the presence of MMT in the intermediate PNMPy layer makes 3-layered films sensitive to the dielectric breakage, activating their electrochemical and capacitive properties. Such clay-induced effects are more pronounced for films made of micrometric PEDOT layers.

*Results described in this section previously appeared in *Eur. Polym. J.*, 2015, **69**, p. 296-307.

5.1.1. Introduction

Conducting polymers (CPs) have recently attracted considerable scientific and technological interest because of their interesting electrical, electrochemical, optical and magnetic properties^[1-4]. Within this context, the high ability of CPs to store charge (*i.e.* electrical energy) deserves special consideration since such electrochemical activity

(electroactivity) plays an important role in electronic devices, such as capacitors and supercapacitors. The latter are electrochemical capacitors that can be used as charge storage devices to provide higher power density, energy density, and longer life cycle than batteries and conventional capacitors [5-9]. Therefore, improvement of electrode materials to achieve supercapacitors with better electrochemical properties is a challenge.

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), hereafter abbreviated PEDOT, is one of the most important CPs due to its high conductivity (up to 500 S/cm for as prepared films and up to 2000-4000 S/cm after treatment with acids), good thermal and chemical stability, fast doping-dedoping processes, and excellent biocompatibility [10-16]. Moreover, PEDOT presents excellent electrochemical behavior in terms of electroactivity and electrostability [17, 18]. In recent years, significant efforts have been devoted to improve the intrinsic capacitive properties of PEDOT [11, 19]. Within this context, composites based on transition-metal oxides (e.g. MnO₂, NiO, Fe₃O₄ and V₂O₅) embedded into the PEDOT matrix showed better capacitive properties than pure PEDOT [20-23]. Other approaches were based on the preparation of nanocomposites of PEDOT and nanotubes [24-26].

A few years ago we used the layer-by-layer (LbL) electrodeposition technique to prepare multilayered conducting systems based on PEDOT and poly(N-methylpyrrole) (PNMPy) layers arranged alternatively [27, 28], hereafter abbreviated ml-PEDOT/PNMPy. These multilayered materials showed better electrochemical properties and a higher ability to store charge than each of the two individual CPs. Moreover, such improvement increased with the number of layers, which was attributed to a synergistic effect produced by the favorable interaction between the PEDOT and PNMPy layers at the corresponding interfaces. Thus, the coupling between PEDOT and PNMPy was found to be, in terms of enhancement of the electrochemical properties, significantly more positive in multilayered films than the interaction between the two monomers in the corresponding copolymers [29]. In addition, the specific capacitance, SC, of ml-PEDOT/PNMPy (SC = 90 F/g) was found to be significantly higher than that of pure PEDOT (SC = 41 F/g), even though both were lower than those reported for PEDOT-inorganic hybrid nanocomposites [8, 30].

The development of CP-clay nanocomposites is a field of increasing interest due to the important technological applications of these materials [9, 31-35]. Some hybrid PEDOT-clay nanocomposites based on montmorillonite (MMT), which is a smectite group mineral clay that belongs to the general family of 2:1 layered silicates, have been reported in the last few years [9, 33, 36-38]. Since exfoliated CP-MMT nanocomposites usually have better properties (e.g. stiffness, strength and barrier property) than the intercalative ones, it is rationalized that the higher the degree of exfoliation, the greater the enhancement of

these properties^[39]. Unfortunately, PEDOT-MMT nanocomposites prepared by Letaïef *et al.*^[33] and Rajapakse *et al.*^[36] showed an intercalative structure rather than the more desirable exfoliated organization. Han and Lu^[37] reported exfoliated PEDOT-MMT nanocomposites that were obtained *by in situ* polymerization in aqueous media using modified clays. Although the thermal stability of such nanocomposites was better than that of pristine PEDOT, their electrical conductivity was very low (*i.e.* from 10^{-7} to 10^{-2} S/cm)^[37]. More recently, some of us reported an *in situ* electropolymerization procedure to prepare exfoliated PEDOT-MMT nanocomposites using non-modified clays, the electrical conductivity of the produced materials ranging from 1 to 4 S/cm^[37]. Differences in the electrical conductivity of such two classes of PEDOT-MMT nanocomposites were attributed to both the efficiency of the dopant agent (*i.e.* the oxidant power of LiClO_4 is higher than that of the organic dopant agents used in Ref. [37]) and the length of PEDOT chains, which is larger when prepared by anodic polymerization. Also, we extended our *in situ* polymerization procedure to the preparation of PEDOT-MMT nanocomposites with relatively high clay concentrations (*i.e.* of even 50% w/w –dry weight– in the monomer solution)^[9]. The specific capacitance of supercapacitors prepared using an asymmetric PEDOT/PEDOT-MMT configuration (SC = 116 F/g) was found to be 40% higher than that obtained for the symmetric PEDOT/PEDOT configuration (SC = 82 F/g)^[9].

In this work, we explore the structural, electrochemical and capacitive properties of 3-layered films made of two layers of PEDOT and an intermediate layer of PNMPy-MMT. The properties of this clay-containing multilayered system, hereafter denoted PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT have been compared with those of the corresponding free-clay system, denoted PEDOT/PNMPy/PEDOT. The influence of the thickness, which has been controlled through the polymerization time (θ), on the clay-containing and clay-free 3-layered systems has been also investigated. Structure-property relationships have been established using morphological and topographical analyses based on scanning electron microscopy (SEM) and tapping-mode atomic force microscopy (AFM).

5.1.2. Methods

Materials

3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT), N-methylpyrrole (NMPy), acetonitrile, montmorillonite (MMT), and anhydrous lithium perchlorate (LiClO_4) were purchased from Sigma-Aldrich (Spain) and were used as described in section 2.1.4.5 (called “Compuestos químicos y materiales empleados”).

Synthesis of PEDOT films and layers

PEDOT films were prepared as explained in sections 2.1.4.2 (called “Electrodos utilizados”), 2.1.4.3 (called “Procedimiento operativo”), 2.1.4.4 (called “Potenciostato-galvanostato”) and 2.1.5 (called “Limpieza del material”). In order to evaluate the influence of the thickness on the electrochemical properties, PEDOT films were generated using the following polymerization times $\theta_{PEDOT} = 10, 20, 30, 40, 50, 100$ and 300 s.

Synthesis of PNMPy(MMT) and PNMPy films and layers

The amount of MMT in the monomer solution used to prepare PNMPy(MMT) was 100% w/w (dry weight referred to the NMPy monomer concentration). Exfoliation of MMT in de-ionized water was performed by sonication [9, 38]. See section 2.4.6 to know the sonication conditions [38]. The resulting solution was stirred for 3 hours in a frozen environment (ice) using a magnetic stirrer at 500 rpm. After this, a 10 mM NMPy solution in deionized water with 0.1 M LiClO₄ was added to the exfoliated clay solution, and stirred for 5 min. PNMPy(MMT) was deposited by CA using a constant potential of 1.10 V. Three polymerization times were used in this work: $\theta_{PNMPy} = 180, 300$ and 600 s. Films of PNMPy were prepared using identical conditions but without adding MMT to the generation medium.

Synthesis of 3-layered films

The electrochemical LbL technique was used to prepare the PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT and PEDOT/PNMPy/PEDOT films. For the generation of each layer the working electrode was immersed for given polymerization time in the cell with the corresponding generation solution. Accordingly, the total polymerization time (τ) was $\tau = 2 \cdot \theta_{PEDOT} + \theta_{PNMPy}$. It should be noted that the external and internal layers of all 3-layered films were made of PEDOT, PNMPy-MMT or PNMPy being always located at the intermediate layer. The experimental conditions used to produce PEDOT and PNMPy-MMT or PNMPy layers correspond to those described above. Fig. 5.1 illustrates the synthetic procedure used to produce PEDOT-PNMPy(MMT)-PEDOT films. The main novelties of the multilayered systems studied in this work involve not only the incorporation of clay at the intermediate layer but also the combination of layers prepared using different reaction media (*i.e.* organic solution for PEDOT layers and water for PNMPy-MMT and PNMPy).

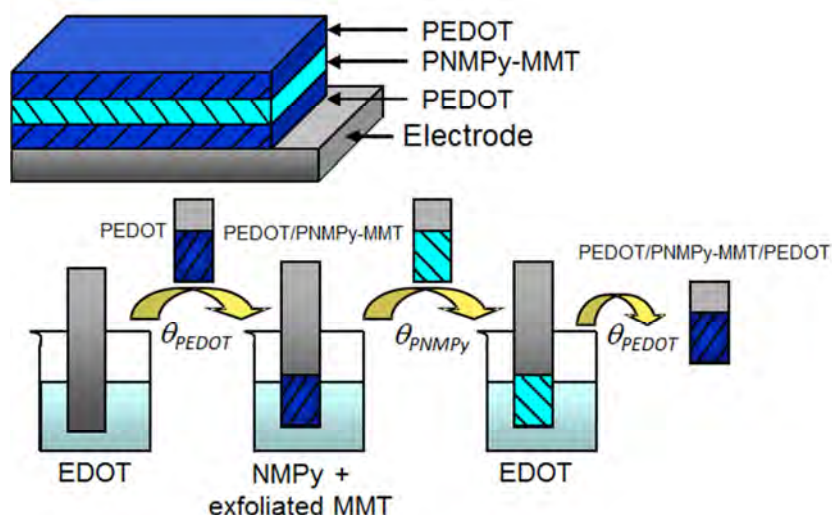


Fig. 5.1. Scheme of the synthetic procedure used to prepare PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT.

Scanning electron microscopy (SEM)

SEM studies were performed to examine the surface morphology. Dried samples were subjected to analyse as explained in section 2.2.1 (called “Microscopía electrónica de barrido (SEM)”). Samples were mounted on a double-side adhesive carbon disk and sputter-coated with a thin layer of carbon to prevent sample charging problems.

Atomic Force Microscopy (AFM)

Topographic AFM images were obtained as reported in section 2.2.2 (called “Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)”). AFM measurements were performed on various parts of the films, which produced reproducible images similar to those displayed in this work.

Electrochemical properties: Cyclic voltammetry (CV) and chronopotentiometry (CP)

The electrochemical properties like electroactivity and electrostability of the studied systems were determined as reported in points a) and b) of section 2.5 (called “Cálculos realizados”).

The specific capacitance (SC in F/g) of the active materials in the electrodes was calculated as explained in point f) of section 2.5 ^[18].

A current of 2mA was applied by CP for 900 s to determine the potential of the maximum resistance of the three-layered system in acetonitrile solution with 0.1 M LiClO₄.

The thickness of the films was estimated from the mass of polymer deposited in the electrode. The latter procedure was detailed in previous works [27, 28]. PEDOT and PNMPy densities were taken from previous studies based on identical experimental conditions (*i.e.* the same potential, solvent and concentration of electrolyte) [18, 29, 40].

5.1.3. Results and discussion

Polymerization time and thickness

In order to determine the minimum value of θ_{PNMPy} required for the preparation of homogeneous intermediate PNMPy or PNMPy-MMT layers in 3-layered systems, preliminary assays on 2-layered films were carried out. The exfoliation of clays in the PNMPy-MMT layer was successful in all cases, as is illustrated in the TEM micrograph displayed in Fig. 5.2. It should be noted that, due to the incorporation of the exfoliated clay, the experimental conditions used in this work to generate the layer based on PNMPy are different from those previously reported for multilayered films (*i.e.* 10 mM NMPy solution in acetonitrile with 0.1 M LiClO₄ at a constant potential of 1.40 V [8, 27, 28, 41]. Initially, 2-layered systems were prepared by depositing a PNMPy or PNMPy-MMT layer generated using $\theta_{\text{PNMPy}} = 180$ s onto a PEDOT layer that was previously deposited onto a

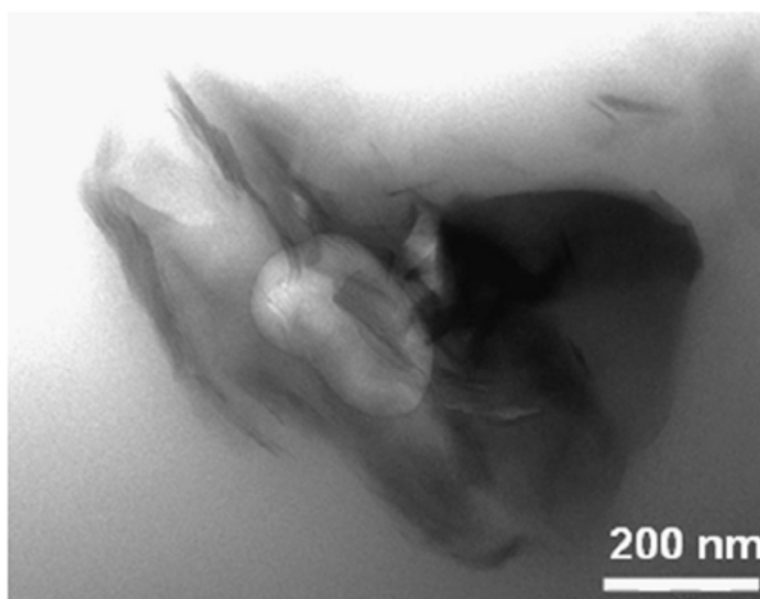


Fig. 5.2. TEM micrograph of PNMPy-MMT generated using $\theta_{\text{PNMPy}} = 180$ s and deposited onto a micrometric PEDOT film.

steel electrode using $\theta_{\text{PEDOT}} = 300$ s. AFM images of such PEDOT/PNMPy and PEDOT/PNMPy-MMT films are displayed in Fig. 5.3a and b, respectively. As it can be seen, the triangular overlapping edges found for the two 2-layered films largely resemble the topography obtained for the underlying PEDOT layer (Fig. 5.4a) [8, 42].

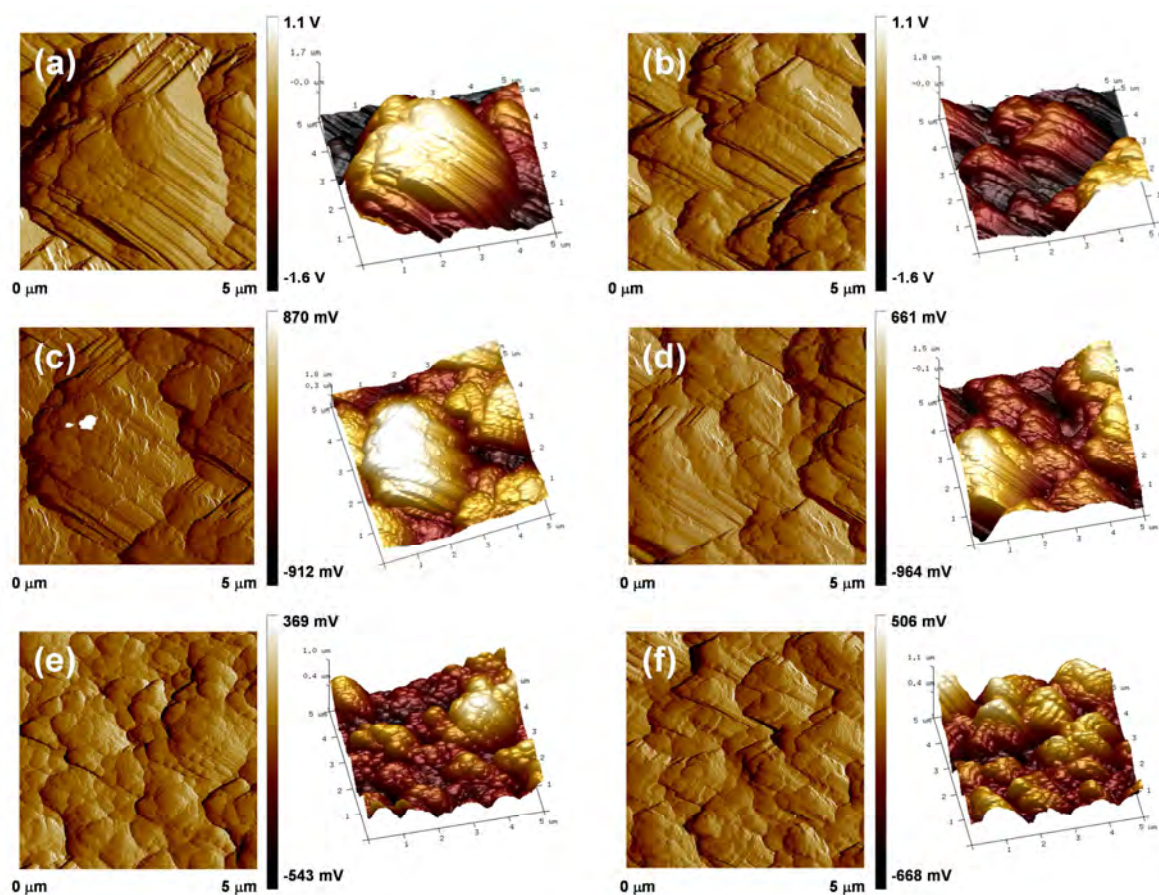


Fig. 5.3. AFM images of: (a) PNMPy and (b) PNMPy-MMT films generated using $\theta_{PNMPy} = 180$ s and deposited onto a micrometric PEDOT film ($\theta_{PEDOT} = 300$ s); (c) PNMPy and (d) PNMPy-MMT films generated using $\theta_{PNMPy} = 600$ s and deposited onto a micrometric PEDOT film ($\theta_{PEDOT} = 300$ s); (e) PNMPy and (f) PNMPy-MMT films generated using $\theta_{PNMPy} = 600$ s and deposited onto a nanometric PEDOT film of $\theta_{PEDOT} = 50$ s. 2D (left) and 3D (right) topographic images.

On the other hand, electrochemical studies on 2-layered films prepared using $\theta_{PEDOT} = 300$ s and $\theta_{PNMPy} = 180$ s suggested an incomplete covering of the internal PEDOT layer by PNMPy or PNMPy-MMT. Thus, the electroactivities determined for different samples of each 2-layered system were found to be very diverse and non-reproducible. This situation is completely different from that found for 2-layered films in which the central PNMPy layer was prepared in acetonitrile solution at a constant potential of 1.40 V [8, 27, 28, 41]. In such case, θ_{PNMPy} values ranging from 10 to 100 s were evaluated, fully reproducible cyclic voltammograms being obtained for all them. The deficient coverage of the internal PEDOT film by the PNMPy or PNMPy-MMT layer prepared in water at 1.10 V precludes the correct dielectric effect of the intermediate layer, which is less conductive than the PEDOT layers. Accordingly, preferential paths of electric current are formed, distorting the results and introducing randomness, which explain the lack of reproducibility of the cyclic voltammograms.

In order to overcome such limitations, θ_{PNMPy} was increased from 180 s to 300 and 600 s. Results derived from 2-layered films prepared using $\theta_{PEDOT} = \theta_{PNMPy} = 300$ s (not shown) reflected the deficiencies mentioned above. AFM height images of 2-layered films prepared using $\theta_{PEDOT} = 300$ s and $\theta_{PNMPy} = 600$ s are displayed in Figs. 5.3c and d. It is worth nothing that the surface topographies of both PNMPy and PNMPy-MMT layers also resemble the topography previously reported for individual PEDOT [11, 42], as occurred above for $\theta_{PNMPy} = 180$ s. However, cyclic voltammograms recorded for PEDOT/PNMPy and PEDOT/PNMPy-MMT films prepared using $\theta_{PEDOT} = 300$ s and $\theta_{PNMPy} = 600$ s (not shown) were fully reproducible. The thickness of the PEDOT layer prepared using $\theta_{PEDOT} = 300$ s was found to be 1.1 ± 0.1 μm , whereas those of PNMPy and PNMPy-MMT layers obtained using $\theta_{PNMPy} = 600$ s was 1.8 ± 0.1 μm . According to these results, PNMPy and PNMPy-MMT prepared using $\theta_{PNMPy} = 600$ s completely cover the internal PEDOT layer, which affects the topography of the formers acting as a structural template (see next sub-section).

Thickness and template effect of the internal PEDOT layer

Once the polymerization time required for the intermediate PNMPy or PNMPy-MMT layer has been determined, the thickness of the PEDOT layer has been modulated to consider different surface topographies and morphologies. Thus, it is expected that the surface roughness, which in PEDOT increases with the thickness of the film [8, 30, 41], affects the topography and morphology of PNMPy or PNMPy-MMT layer. Accordingly, in addition of the $\theta_{PEDOT} = 300$ s employed in the previous sub-section, polymerization times for internal PEDOT layer of 10, 20, 30, 40, 50 and 100 s were also considered. Figs. 5.3e and f display the topographic AFM images of PNMPy and PNMPy-MMT layers, respectively, of 2-layered systems prepared using $\theta_{PEDOT} = 50$ s and $\theta_{PNMPy} = 600$ s, while the AFM image of the underlying PEDOT layer is provided in Fig. 5.4b. As it can be seen, the resulting globular morphology, which is characteristic of PNMPy films directly deposited on steel [42], is completely different from those of 2-layered systems obtained using $\theta_{PEDOT} = 300$ s (Figs. 5.3a-d). These observations suggest that the role of the internal PEDOT layer as structural template of the PNMPy or PNMPy-MMT layer is practically inexistent for $\theta_{PEDOT} \leq 50$ s. This assumption was corroborated through the AFM images (not shown) of 2-layered films prepared using $\theta_{PEDOT} = 10$ s and $\theta_{PNMPy} = 600$ s. The thickness of PEDOT layers obtained using $\theta_{PEDOT} = 10$ and 50 s were 139 and 271 nm, respectively.

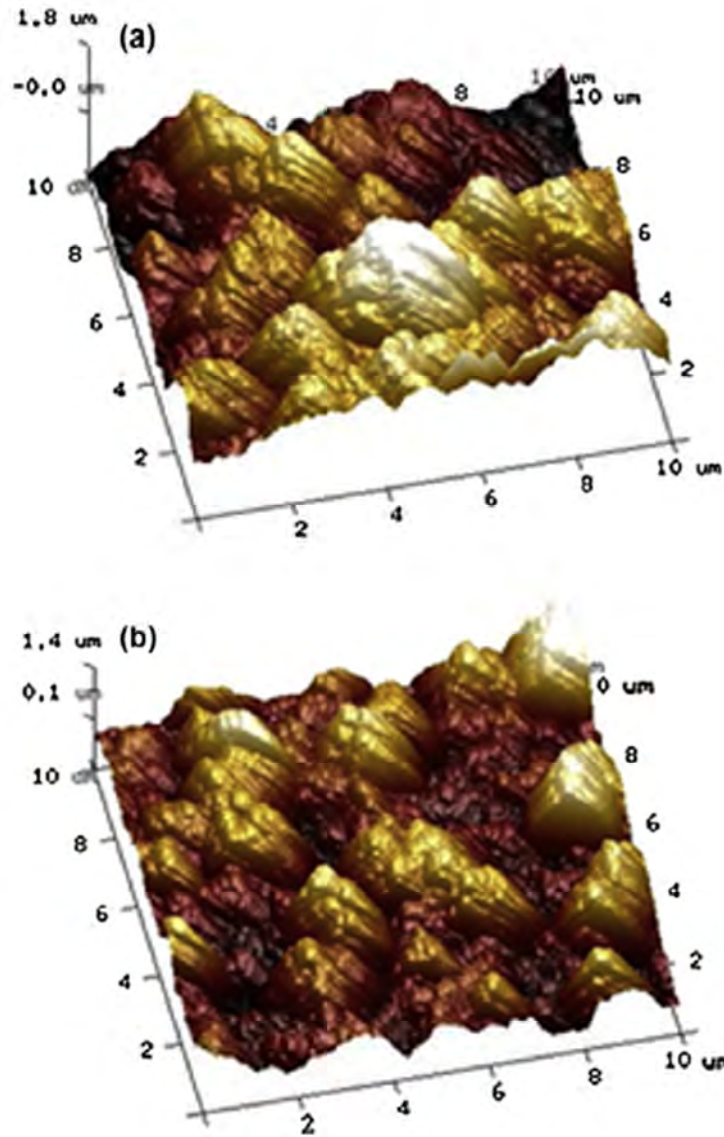


Fig. 5.4. 3D AFM topographic images of the internal PEDOT layer prepared using $\theta_{PEDOT} =$ (a) 300 s and (b) 50 s.

SEM micrographs of PNMPy and PNMPy-MMT films ($\theta_{PNMPy} = 600$ s) deposited onto an internal PEDOT layer of nanometric thickness ($\theta_{PEDOT} = 10$ s) are displayed in Figs. 5.5a and b, respectively. As it can be seen, the internal PEDOT layer is completely coated in both cases, corroborating previous AFM observations. Furthermore, PNMPy and PNMPy-MMT layers present relatively compact globular morphologies similar to that reported for PNMPy films directly electrodeposited onto a steel substrate ^[8]. Accordingly, the template effect of the internal PEDOT layer is practically inexistent. Despite the similarity between PNMPy and PNMPy-MMT morphologies, it should be noted that the diameter of the globules is around 30% larger for the latter than for the former.

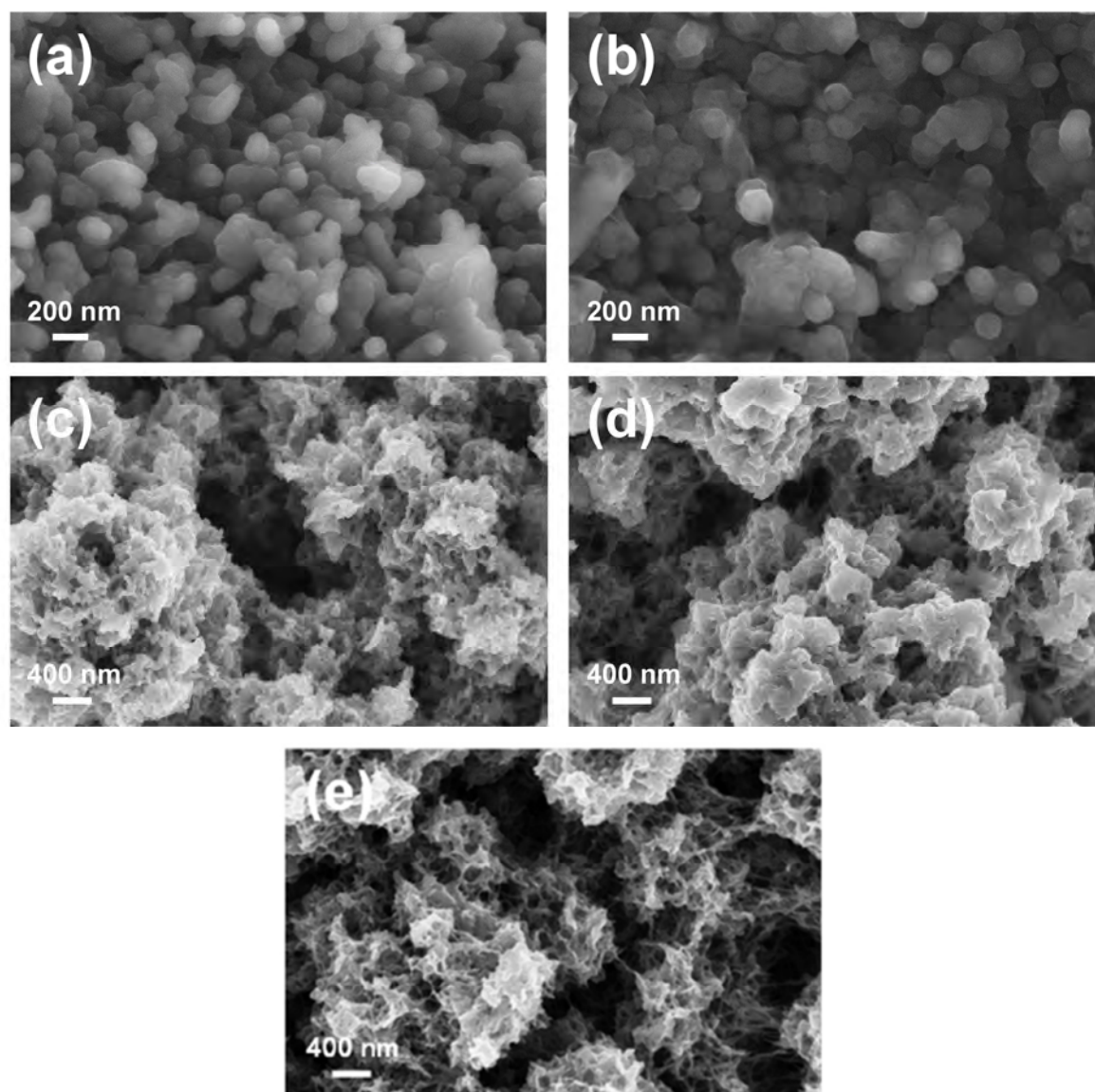


Fig 5.5. SEM micrographs of ((a) and (c)) PNMPy and ((b) and (d)) PNMPy-MMT ($\theta_{PNMPy} = 600$ s) deposited onto an internal ((a) and (b)) nanometric and ((c) and (d)) micrometric PEDOT layer ($\theta_{PEDOT} = 10$ and 300 s, respectively), (e) SEM micrograph of the internal PEDOT layer prepared using $\theta_{PEDOT} = 300$ s.

The morphology of PNMPy and PNMPy-MMT layers, $\theta_{PNMPy} = 600$ s, deposited onto micrometric PEDOT layers obtained using $\theta_{PEDOT} = 300$ s is displayed in Figs. 5.5c and d, respectively, while the surface morphology of the internal PEDOT layer is provided in Fig. 5.5e. As it can be seen, the surface morphologies are completely different to those discussed above for films deposited onto nanometric PEDOT (Figs. 5.5a and b), evidencing the predominant structural role of the internal PEDOT layer, which acts as a soft template. SEM micrograph displayed in Fig. 5.5c reflects a heterogeneous and porous morphology formed by micrometric blocks of grouped nanosheet-like structures. This morphology largely resembles that previously reported for micrometric PEDOT films

(Fig. 5.5e) and, therefore, can be simply interpreted as an ultra-thin PNMPy coating adapted to the structure of the latter. Comparison between Figs. 5.5c and d evidences some morphological differences between PNMPy and PNMPy-MMT deposited onto micrometric PEDOT, which have been ascribed to the incorporated clay. More specifically, MMT provokes an increment in the size of the nanosheet-like structures, this effect being similar to that described above for PNMPy-MMT deposited onto nanometric PEDOT. Despite of the influence of the clay on the morphology, the porosity and heterogeneity of the internal template is reflected in both Figs. 5.5c and d.

According to these results, which are independent of the presence of clay in the intermediate layer, in the next sub-sections we have determined the influence of the template effect induced by the PEDOT layer in the electrochemical and capacitive properties of PEDOT/PNMPy/PEDOT and PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT films. For this purpose, 3-layered films involved PEDOT layers of both nanometric (θ_{PEDOT} ranging from 10 to 50 s) and micrometric ($\theta_{PEDOT} = 100$ and 300 s) thickness were considered.

Electrochemical activity and stability of 3-layered films

The variations of the electroactivity and electrochemical stability of 3-layered films as a function of the thickness of PEDOT layers were evaluated considering $\theta_{PNMPy} = 600$ s in all cases. Fig. 5.6 represents the first control voltammogram of 3-layered films prepared using $\theta_{PEDOT} = 300$ s. The electroactivity, which increases with the similarity of the cathodic and anodic areas, is ~22% higher for PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT (Fig. 5.6a) than for PEDOT/PNMPy/PEDOT (Fig. 5.6b), indicating that the clay facilitates the charge storage. Furthermore, the voltammogram recorded for the MMT-containing 3-layered film shows the nearly rectangular shape characteristic of capacitor devices, which is much less evident in the film without clay at the intermediate layer. Voltammograms recorded for 3-layered films prepared using $\theta_{PEDOT} = 50$ s, which are also displayed in Fig. 5.6, indicate that the electroactivity PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT (Fig. 5.6c) is only ~3% higher than that of PEDOT/PNMPy/PEDOT (Fig. 5.6d).

These results indicate that, although the ability to exchange charge reversibly of MMT-containing 3-layered films is higher than that of films without MMT, differences are only appreciable for films with micrometric PEDOT layers. In general, analysis of the voltammograms recorded from independent experiments using different θ_{PEDOT} values corroborated this feature. However, in some punctual cases (e.g. some 3-layered films prepared using $\theta_{PEDOT} = 10, 40$ and 100 s) the electroactivity of films without MMT was found to be slightly higher than that of the corresponding MMT-containing film, suggesting

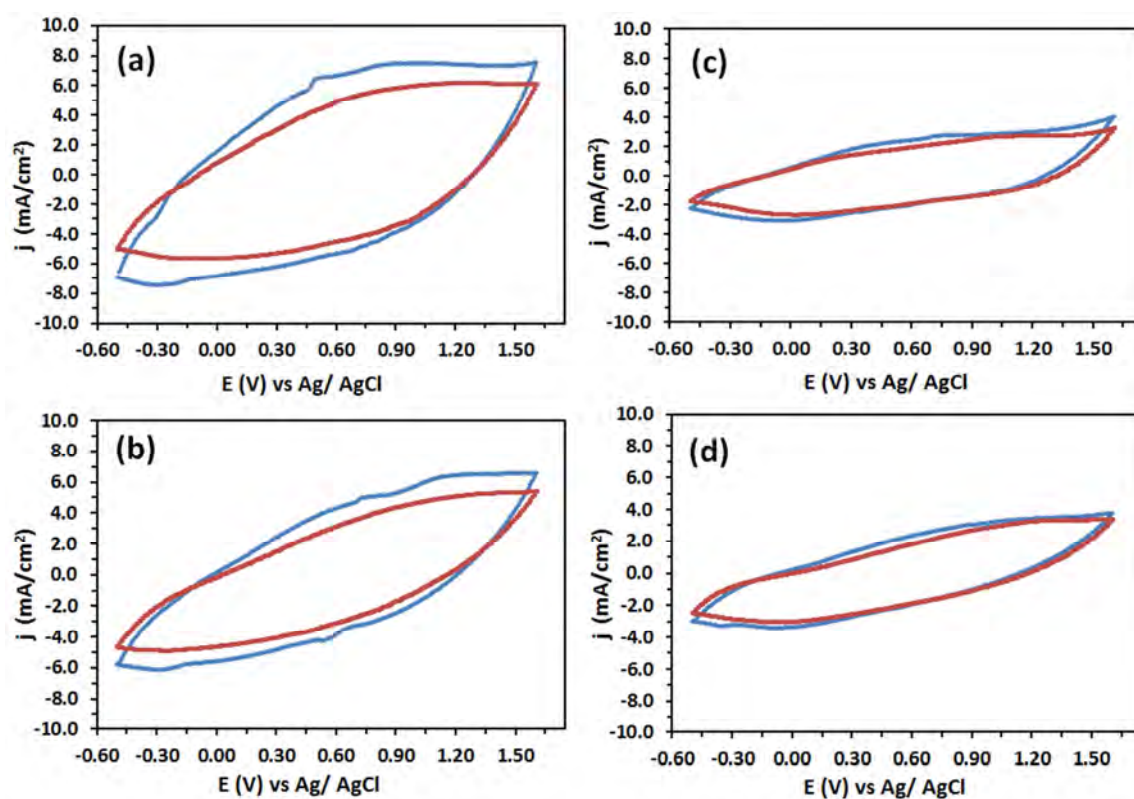


Fig. 5.6. Cyclic voltammograms for representative systems. (a) PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT and (b) PEDOT/PNMPy/PEDOT prepared using $\theta_{PEDOT} = 300$ s and $\theta_{PNMPy} = 600$ s: first control voltammogram (blue line) and voltammogram after 100 consecutive oxidation-reduction cycles (red line). (c) PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT and (d) PEDOT/PNMPy/PEDOT prepared using $\theta_{PEDOT} = 50$ s and $\theta_{PNMPy} = 600$ s: first control voltammogram (blue line) and voltammogram after 10 consecutive oxidation-reduction cycles (red line).

a different distribution of the clay in the intermediate layer or a different structure at the PEDOT/PNMPy-MMT interphase. In spite of this anomalous behavior, we observed that in all such cases the electroactivity of MMT-containing 3-layered films becomes higher than that of the films without clay after a few consecutive oxidation-reduction cycles. This feature is clearly reflected in Fig. 5.7, which represents the evolution of the electroactivity difference between PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT and PEDOT/PNMPy/PEDOT prepared using $\theta_{PEDOT} = 10, 40$ and 100 s. As it can be seen, in all cases the electroactivity of the latter film was slightly higher than that of the former at the beginning, even though this behavior was inverted after only 10 redox cycles. The overall of these observations allow us to state that PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT films are more electroactive than PEDOT/PNMPy/PEDOT films, independently of θ_{PEDOT} .

The electrochemical stability was evaluated through the LEA, which is based on the variation of the oxidation and reduction areas of consecutive control voltammograms (Eq. 2.33, pg.140). Thus, electrostability decreases with increasing LEA. Fig. 5.8

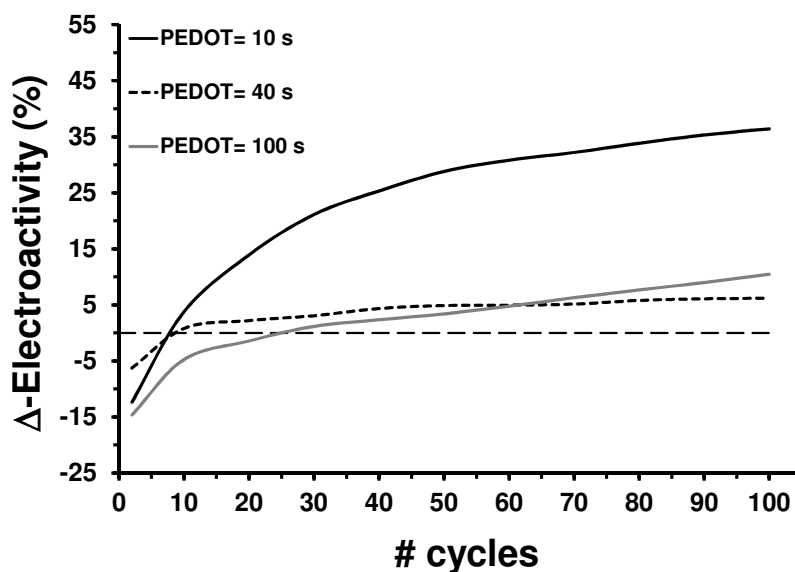


Fig. 5.7. Electroactivity difference (Δ -Electroactivity) between PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT and PEDOT/PNMPy/PEDOT films prepared using the same θ_{PEDOT} (10, 40 or 100 s) and $\theta_{PNMPy} = 600$ s that initially showed an anomalous behavior (i.e. the electroactivity of the latter was higher than that of the former), against the number of consecutive oxidation-reduction cycles. After only 6-7 redox cycles, the electroactivity order is reversed.

compares the variation of the LEA against the number of redox cycles for PEDOT/PNMPy/PEDOT and PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT prepared using θ_{PEDOT} values ranging from 10 to 300 s and $\theta_{PNMPy} = 600$ s. As it can be seen, the LEA of the two 3-layered systems increases with decreasing thickness of the PEDOT layers. Accordingly, the electrochemical stability of 3-layered films with micrometric PEDOT layers is higher than that of films with nanometric PEDOT layers, independently of the presence of clay at the intermediate layer. Comparison between PEDOT/PNMPy/PEDOT and PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT films prepared using identical θ_{PEDOT} reveals that the clay provokes a significantly enhancement of the electrochemical stability for films made of both micrometric and nanometric PEDOT layers. For example, the LEA is 21% and 67% for MMT-containing 3-layered films obtained using $\theta_{PEDOT} = 300$ and 10 s, respectively, increasing to 40% and 82%, respectively, for films without MMT at the intermediate layer. It should be noted that consecutive redox cycles provoke overoxidation and the formation of crosslinks at the PNMPy layer (i.e. PEDOT molecules are exclusively formed by α,α -linkages since the dioxane ring fused onto the thiophene ring occupies the β -positions of the latter), resulting in a significant physical degradation that close the structure. In PNMPy-MMT layers, the clay, which is not susceptible to overoxidation, acts as a physical support holding for more redox cycles an open structure.

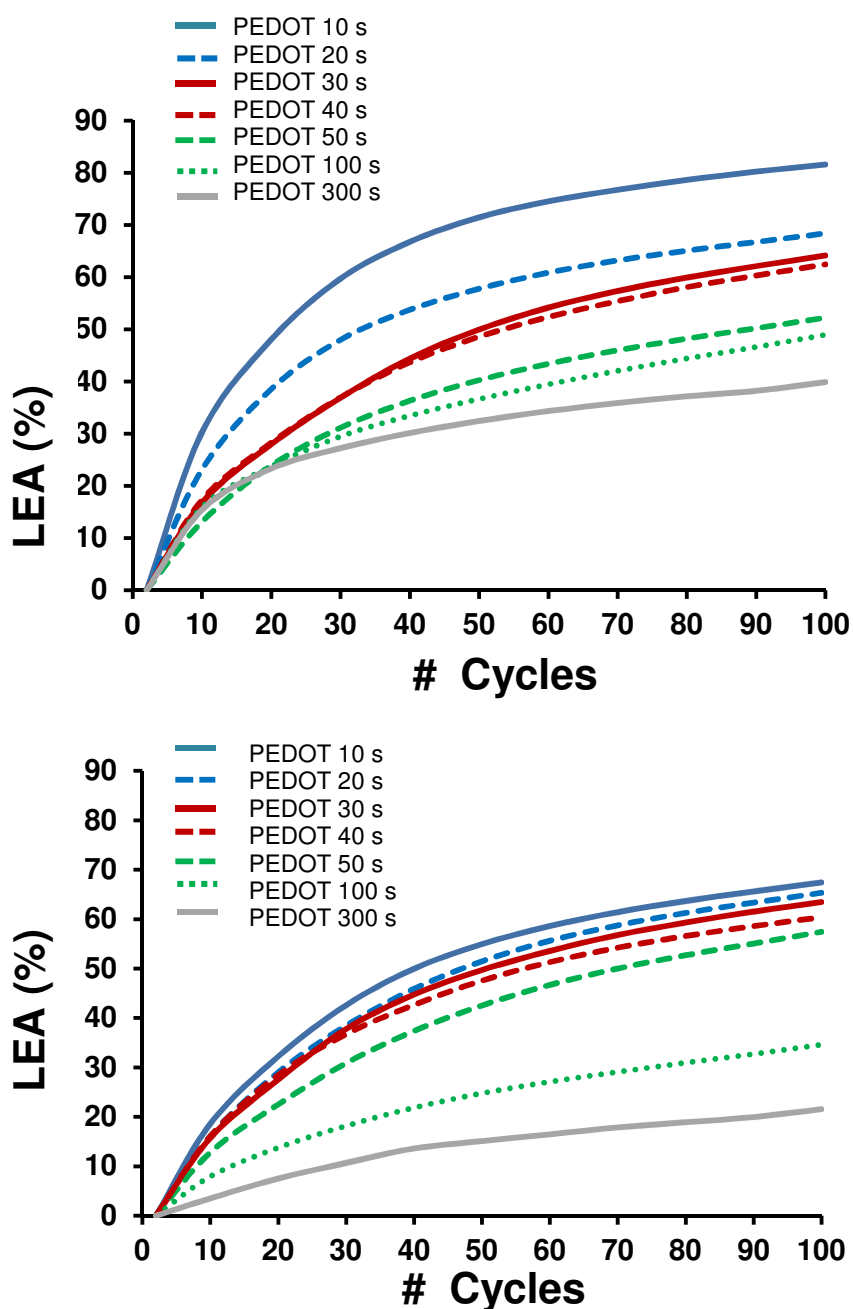


Fig. 5.8. Variation of the loss of electroactivity (LEA, Eq. 2.33) with respect to the number of consecutive oxidation-reduction cycles for (a) PEDOT/PNMPy/PEDOT and (b) PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT films prepared using θ_{PEDOT} ranging from 10 to 300 s and $\theta_{\text{PNMPy}} = 600$ s.

In order to have a better characterization of the electrochemical stability of films made of micrometric and nanometric PEDOT layers, 3-layered films prepared using $\theta_{\text{PEDOT}} = 10$ and 300 s were submitted to 500 consecutive redox cycles. The LEA calculated for PEDOT/PNMPy/PEDOT and PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT prepared using $\theta_{\text{PEDOT}} = 300$ s is 46% and 32%, respectively. Comparison with results obtained for 100 redox cycles

indicates that last 400 redox cycles provoked an electroactivity reduction of only 6% and 11%, respectively. A similar behavior was observed for 3-layered films made of nanometric PEDOT layers, even though the electrochemical stability was considerably lower than those of films with micrometric PEDOT layers. Thus, the LEA of PEDOT/PNMPy/PEDOT and PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT prepared using $\theta_{PEDOT} = 10$ s was 92% and 82%, respectively, after 500 redox cycles. Accordingly, the last 400 redox cycles induces an electroactivity reduction of 10% and 15%, respectively. Despite this detriment is slightly larger for the MMT-containing film, it should be remarked that the electroactivity of the PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT film is 102% higher than that of PEDOT/PNMPy/PEDOT after 500 consecutive redox cycles.

Capacitive behavior of 3-layered films

Fig. 5.9 represents the SC (Eq. 2.40, p. 142) of PEDOT/PNMPy/PEDOT and PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT films as a function of θ_{PEDOT} . As it can be seen, the thickness of the PEDOT layers plays a crucial role in the capacitance of 3-layered films, the SC decreasing rapidly with increasing thickness. More specifically, the remarkably high SC of PEDOT/PNMPy/PEDOT decreases from $445 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ for $\theta_{PEDOT} = 10$ s to $54 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ for $\theta_{PEDOT} = 300$ s. A similar behavior is observed for MMT-containing 3-layered films, the SC decreasing from 333 to $75 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ when θ_{PEDOT} increases from 10 to 300 s. On the other hand, the relative influence of the clay on the SC has been found to depend on the thickness of PEDOT layers also. Thus, the SC of PEDOT/PNMPy/PEDOT is systematically higher than that of PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT for films with nanometric PEDOT layers ($\theta_{PEDOT} \leq 50$ s). For films prepared $\theta_{PEDOT} = 100$ s, the SCs of the two types of 3-layered systems differ in less than 10% (*i.e.* SC = 98 and $106 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ for films with and without MMT). Finally, the SC of PEDOT/PNMPy/PEDOT films obtained using $\theta_{PEDOT} = 300$ s is ~40% lower than that of the corresponding 3-layered films with MMT at the intermediate layer.

The SCs of nanometric PEDOT/PNMPy/PEDOT and PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT films are also considerably larger than those previously reported for individual PEDOT and PEDOT-MMT films of similar thickness (~200 nm) ^[9], which were 350 and $250 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. However, differences between 3-layered and individual micrometric films are practically inexistent. Thus, the SC of PEDOT and PEDOT-MMT individual films prepared using $\theta_{PEDOT} = 300$ s is 56 and $96 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively ^[9]. The SC of PEDOT-inorganic hybrid nanocomposites involving MoO_3 , RuO_2 , carbon nanotubes,

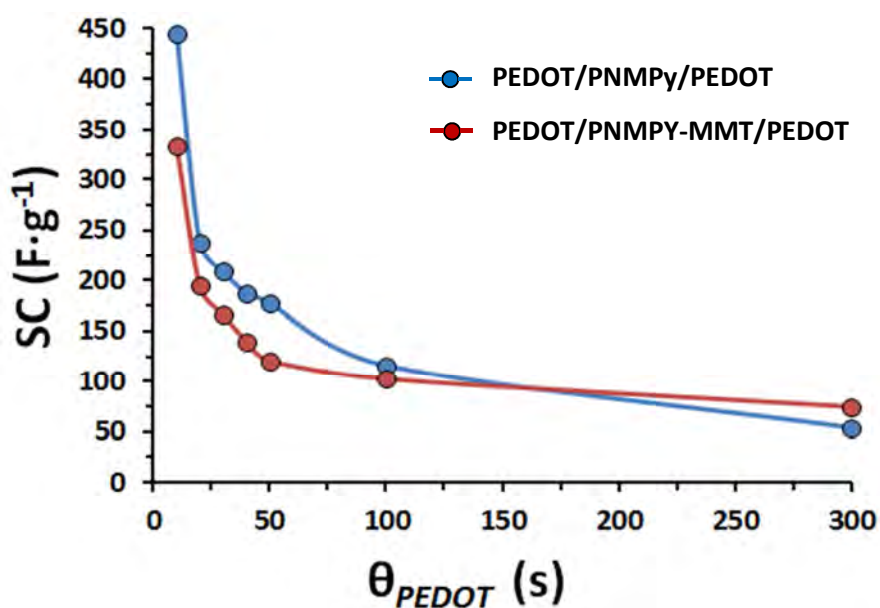


Fig. 5.9. Specific capacitance (SC , Eq. 2.40) of PEDOT/PNMPy/PEDOT and PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT films ($\theta_{PNMPy} = 600$ s) as a function of θ_{PEDOT} .

MnO_2 and $NiFe_2O_4$ varies between 153 and 300 $F \cdot g^{-1}$ [21, 43-47]. These values evidence the enormous interest of nanometric 3-layered films as electrochemical capacitors.

Table 5.1. Specific capacitances (SC , in $F \cdot g^{-1}$) of 3-layered films obtained using $\theta_{PNMPy} = 600$ s and different θ_{PEDOT} values. SC were determined for as prepared fresh samples and for samples submitted to 100 consecutive oxidation-reduction cycles.

Film	θ_{PEDOT} (s)	SC (fresh samples)	SC (100 redox cycles)
PEDOT/PNMPy/PEDOT	10	445	82
	50	172	63
	300	54	34
PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT	10	333	103
	50	121	78
	300	75	58

In order to evaluate the influence of the electrochemical degradation in the capacitive behavior of 3-layered films, SC of PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT and PEDOT/PNMPy/PEDOT films prepared using $\theta_{PEDOT} = 10, 50$ and 300 s were measured after 100 consecutive oxidation-reduction cycles. Results are compared in Table 5.1 with those obtained for fresh samples. MMT offers a protection of the capacitive behavior against electrochemical degradation. Thus, the SC of 3-layered films without MMT at the intermediate layer obtained using $\theta_{PEDOT} = 10, 50$ and 300 s undergoes a reduction of 82%, 63% and 37%, respectively, after 100 redox cycles while the decrease is of only 69%, 41% and 23% for films with PNMPy-MMT at the central layer.

Chronoamperometric behavior of 3-layered films

Fig. 5.10 compares the chronopotentiograms recorded for 3-layered films prepared using $\theta_{PEDOT} = 10, 50$ and 100 s. Results suggest that MMT reduces the resistance of the PNMPy dielectric layer. This effect is more pronounced with decreasing thickness of the PEDOT layers, which is consistent with the capacitive behavior displayed in the previous sub-section. The maximum potential for PEDOT/PNMPy/PEDOT films obtained using $\theta_{PEDOT} = 10, 50$ and 100 s, which is reached after 136, 254 and 395 s, respectively, is 1.91, 1.84 and 1.77 V (average values for three replicas). These values change to 1.66, 1.77 and 1.77 V for PEDOT-PNMPy(MMT)-PEDOT films with $\theta_{PEDOT} = 10, 50$ and 100 s, respectively, while the time required to reach such maximum potential evolves towards 102, 334 and 405 s, respectively. Accordingly, MMT provokes a reduction of 0.25 V in 3-layered films obtained using $\theta_{PEDOT} = 10$ s, indicating that the strength of binding between the adjacent PEDOT-PNMPy layers decreases in presence of the clay. This effect disappears upon increase the thickness of PEDOT layers. Thus, the difference between the maximum potentials measured for 3-layered films with and without

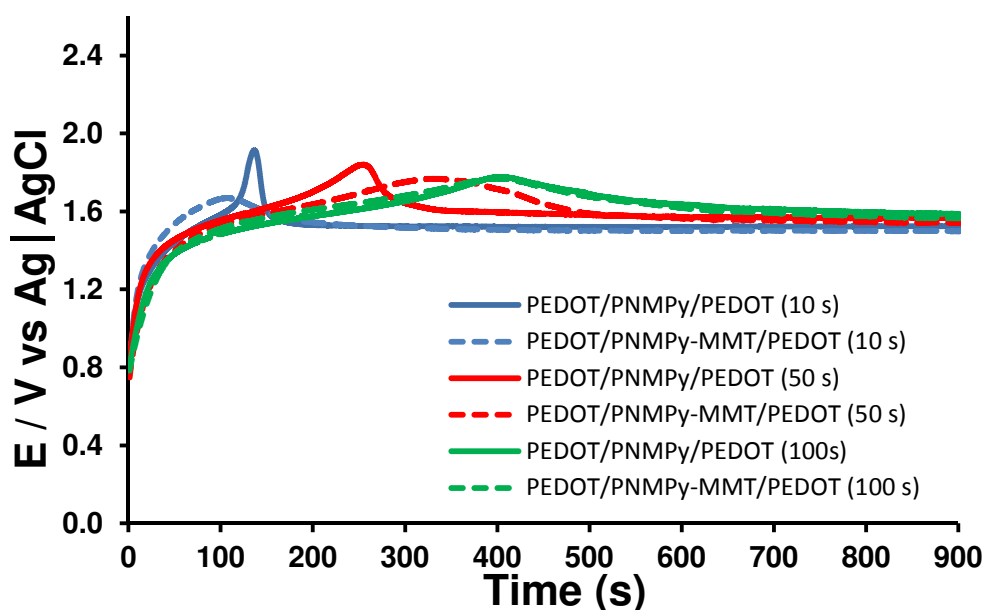


Fig. 5.10. Chronopotentiograms recorded for the oxidation of PEDOT/PNMPy/PEDOT and PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT films prepared using $\theta_{PEDOT} = 10, 50$ or 100 s and $\theta_{PNMPy} = 600$ s in acetonitrile with 0.1 M $LiClO_4$. Applied current density: 2 mA·cm⁻². Temperature: 25 °C.

MMT is of only 0.07 for $\theta_{PEDOT} = 50$ s and practically inexistent for and $\theta_{PEDOT} = 100$ s. This behavior is fully consistent with the ability to exchange charge reversibly of 3-layered films discussed above.

The influence of the clay in the dielectric strength of the PNMPy layer becomes balanced by PEDOT layers when the thickness of the latter is micrometric. This effect can be explained by considering that, when the dielectric blocks the passage of electric current through the capacitor, charge is accumulated in the outer layers of PEDOT increasing the electrical potential between the plates of the capacitor. Accordingly, accumulated charge increases with the thickness of the outer PEDOT layer, which provokes a more gradual increment of the potential. These results allow us to conclude that the presence of MMT in the intermediate PNMPy layer makes the 3-layered system sensitive to the dielectric breakage when the potential increases instantaneously (*i.e.* nanometric PEDOT layers), such negative effect disappearing when the potential increase occurs slowly (*i.e.* micrometric PEDOT layers).

5.1.4. Conclusion

The electrochemical and capacitive properties of PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT films have been compared with those of PEDOT/PNMPy/PEDOT. Independently of the presence of clay, the properties of such 3-layered systems have been found to depend on the thickness of PEDOT layers. Both AFM images and SEM micrographs clearly reflect the template effect exerted by micrometric PEDOT layers onto the topography and morphology of PNMPy or PNMPy-MMT intermediate layer. This template effect, which decreases with the thickness of the PEDOT layer, is practically inexistent for 3-layered films obtained using $\theta_{PEDOT} = 10$ s while it is very remarkable for films prepared using $\theta_{PEDOT} = 300$ s. Thus, morphological changes associated to such template phenomenon have been found to be responsible of the differences between the properties of 3-layered films with different thickness. On the other hand, the minimum polymerization required to obtain a homogeneous and complete PNMPy or PNMPy-MMT layer time in aqueous solution is $\theta_{PNMPy} = 600$ s, electrochemical measures being not reproducible for 3-layered films prepared using $\theta_{PNMPy} < 600$ s.

The electroactivity and electrochemical stability of films with micrometric PEDOT layers are higher than those of films with nanometric layers, independently of the incorporation of clay at the intermediate PNMPy layer. However, for a given thickness of PEDOT layers both the electroactivity and the electrochemical stability increase upon the incorporation of MMT at the intermediate layer. Also, the clay improves the resistance of the capacitive behavior of 3-layered films against electrochemical degradation. All these benefits, which increase with the thickness of the PEDOT layers, have been attributed to the dielectric breakage promoted by the intermediate layer. The overall of these results

clearly indicate that MMT activates the electrochemical properties of PEDOT/PNMPy/PEDOT films, which represents a significant improvement, especially considering that the clay is electrochemically inactive.

5.1.5. References

- [1] J.Heinze, B.A. Frontana-Urbe, and S. Ludwigs. **Chem. Rev.**, 2010, **110**, 4724-4771.
- [2] J.F. Rubinson, and Y.P. Kayinamura, **Chem. Soc. Rev.**, 2009, **38**, 3339-3347.
- [3] C. Li, H. Bai, and G. Shi. **Chem. Soc. Rev.**, 2009, **38**, 2397-2409.
- [4] Y-Z. Long, M-M. Li, C. Gu, M. Wan, J-L. Duvail, Z. Liu, and Z. Fan. **Prog. Polym. Sci.**, 2011, **36**, 1415-1442.
- [5] R. Kotz, and M. Carlen. **Electrochim. Acta**, 2000, **45**, 2483-2498.
- [6] E. Frackowiak and F. Béguin. **Carbon**, 2002, **40**, 1775-1787.
- [7] Y. Wang and X. Zhang. **Electrochim. Acta**, 2004, **49**, 1957-1962.
- [8] D. Aradilla, F. Estrany and C. Alemán. **J. Phys. Chem. C**, 2011, **115**, 8430-8438.
- [9] D. Aradilla, D. Azambuja, F. Estrany, M.T. Casas, C.A. Ferreira and C. Alemán. **J. Mater. Chem.**, 2012, **22**, 13110-13122.
- [10] K. Lota, V. Khomenko and E. Frackowiak. **J. Phys. Chem. Solids**, 2004, **65**, 295-301.
- [11] K.S. Ryu, Y-G. Lee, Y-S. Hong, Y.J. Park, X. Wu, K.M. Kim, M.G. Kang, N-G. Park and S.H. Chang. **Electrochim. Acta**, 2004, **50**, 843-847.
- [12] S. Ghosh, and O. Inganas. **Electrochem. Solid St.**, 2000, **3**, 213-215.
- [13] L.J. del Valle, F. Estrany, E. Armelin, R. Oliver, and C. Alemán. **Macromol. Biosci.** 2008, **8**, 1144-1151.
- [14] G. Fabregat, B.Teixeira-Dias, L.J. del Valle, E. Armelin, F. Estrany, and C. Alemán. **ACS Appl Mater Inter.**, 2014, **6**, 11940-11954.
- [15] D.A. Mengistie, M.A. Ibrahim, P-C. Wang, and C-W. Chu. **ACS Appl. Mater Interf.**, 2014, **6**, 2292–2299.
- [16] N. Kim, S. Kee, S.H. Lee, B.H. Lee, Y.H. Kahng, Y-R. Jo, B-J. Kim, and K. Lee. **Adv. Mater.**, 2014, **26**, 2268–2272.
- [17] E. Tamburri, S. Orlanducci, F. Toschi, M.L. Terranova, and D. Passeri. **Synthetic Met.**, 2009, **159**, 406-414.
- [18] C. Ocampo, R. Oliver, E. Armelin, C. Alemán, and F. Estrany. **J. Polym. Res.**, 2006, **13**, 193-200.
- [19] D. Stenger-Smith, C.K. Webber, N. Anderson, A.P. Chafin, K. Zong, and J.R. Reynolds. **J. Electrochem. Soc.**, 2002, **149**, A973-A977.
- [20] B. Babakhani, and D.G. Ivey. **Electrochim. Acta**, 2010, **55**, 4014-4024.

- [21] P. Sen, and A. De. *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 4677-4684.
- [22] F. Fusalba, H.A. Ho, L. Breau, and D. Bélanger. *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 2581-2589.
- [23] L. Chen, C. Yuan, H. Dou, B. Gao, S. Chen, and X. Zhang. *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 2335-2341.
- [24] C. Peng, G.A. Snook, D.J. Fray, M.S.P. Shaffer, and G.Z. Chen. *Chem. Commun.* 2006; **44**: 4629-4631.
- [25] C. Peng, J. Jin, and G.Z. Chen. *Electrochim. Acta*, 2007, **53**, 525-537.
- [26] A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick, and S. Gottesfeld. *J. Power Sources* 1994, **47**, 89-107.
- [27] F. Estrany, D. Aradilla, R. Oliver, and C. Alemán. *Eur. Polym. J.*, 2007, **43**, 1876-1882.
- [28] F. Estrany, D. Aradilla, R. Oliver, E. Armelin, and C. Alemán. *Eur. Polym. J.*, 2008; **44**, 1323-1330.
- [29] R. Oliver, A. Muñoz, C. Ocampo, C. Alemán, E. Armelin, and F. Estrany. *Chem. Phys.*, 2006, **328**, 299-306.
- [30] D. Aradilla, F. Estrany, E. Armelin and C. Alemán. *Thin Solid Films*, 2012; **520**, 4402-4409.
- [31] H. Van Hoang, and R. Holze. *Chem. Mater.*, 2006, **18 (7)**, 1976-1980.
- [32] Y. Xia, T. Li, C. Ma, C. Gao, and J. Chen. *RSC Adv.*, 2014, **4**, 20516-20520.
- [33] S. Letaïef, P. Aranda, R. Fernández-Saavedra, J.C. Margeson, C. Detellier, and E. Ruiz-Hitzky. *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 2227-2233.
- [34] P. Aranda, M. Darder, R. Fernandez-Saavedra, M. Lopez-Blanco, and E. Ruiz-Hitzky. *Thin Solid Films*, 2006, **495**, 104-112.
- [35] Rajesh, T. Ahuja, and D. Kumar. *Sensor. Actuator. B-Chem.*, 2009, **136**, 275-286.
- [36] R.M.G. Rajapakse, S. Higgins, K. Velauthamurthy, H.M.N. Bandara, S. Wijeratne, and R.M.M.Y. Rajapakse. *J. Compos. Mater.*, 2010, **45 (5)**, 597-608.
- [37] Y. Han, and Y. Lu. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **111**, 2400-2407.
- [38] D. Aradilla, F. Estrany, D.S. Azambuja, M.T. Casas, J. Puiggali, C.A. Ferreira, and C. Alemán. *Eur. Polym. J.*, 2010, **46**, 977-983.
- [39] W.J. Bae, K.H. Kim, W.H. Jo, and Y.H. Park. *Macromolecules*, 2004, **37 (26)**, 9850-9854.
- [40] M. Sanchez-Jiménez, C. Alemán, and F. Estrany. *Polym. Eng. Sci.*, 2014, **54**, 2121-2131.
- [41] D. Aradilla, F. Estrany, E. Armelin, and C. Alemán. *Thin Solid Films*, 2010, **518**, 4203-4210.
- [42] D. Aradilla, F. Estrany, and C. Alemán. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, **121**, 1982-1991.
- [43] D. Aradilla, F. Estrany, and C. Alemán. *Org. Electron.*, 2013, **14**, 131-142.

- [44] A.V. Murugan, A.K. Viswanath, G. Gampet, C.S. Gopinath, and K. Vijayamohan. ***Appl. Phys. Lett.***, 2005, **87**, 243511.
- [45] R.K. Sharma, and L. Zhai. ***Electrochim. Acta***, 2009, **54**, 7148-7155.
- [46] P. Sen, and M. De. ***Electrochim. Acta***, 2010, **55**, 4677–4684.
- [47] B. Babakhani, D.G. Ivey. ***Electrochim. Acta***, 2010, **55**, 4014–4024.
- [48] L. Chen, C. Yuan, B. Gao, S. Chen, and X. Zhang. ***J. Solid State Electr.***, 2009, **13**, 1925-1933.
- [49] A.V. Murugan, A.K. Viswanath, C.S. Gopinath, and K. Vijayamohan. ***J. Appl. Phys.***, 2006, **100**, 074319.

Capítulo 6

Estudio de propiedades termoeléctricas de los polímeros conductores

6.1. A Simple treatment for the irreversible optimization of the electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

Abstract

Compact and porous films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), which were prepared in aqueous and acetonitrile solutions, have been submitted to a simple thermal treatment that provokes irreversible changes in the structure and electrical conductivity. This consists in a heating-cooling cycle in which the temperature is moderately increased from 25 °C to 70 °C at a slow rate (1 °C/min) and subsequently cooled to room temperature at an even slower rate (0.5 °C/min). As a consequence, the electrical conductivity of the films prepared in water and acetonitrile irreversibly increases 864% ($\times 8.6$) and 80% ($\times 1.8$), respectively. Structural studies show that the proposed treatment provokes local re-organizations of the polymer chains and clusters, depending on the compactness of the prepared samples. In the case of films prepared in water, which are the most compact, structural re-organizations of the already formed clusters give place to the formation of large aggregates that are clearly observed on the surface. In this percolative mechanism, the interconnections among neighboring conductive clusters embedded in such aggregates are improved leading to increased conductivity. In contrast, the improvement in the conductivity of films prepared in acetonitrile is due to the enhanced crystallinity that results from the re-arrangement of polymer molecules.

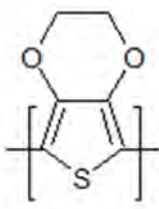
*Results described in this section previously appeared in *Técnica Industrial*, 2017, **316**, 42-49.

6.1.1. Introduction

Polythiophene derivatives have been settled among the most promising CPs for optoelectronic devices ^[1,2]. In particular, the excellent performance of poly(3-hexylthiophene) and, specially, poly(3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT) for optoelectronics have been recently reported ^[3-7]. PEDOT (Scheme 6.1), which exhibits low band gap (1.6-1.7 eV), high conductivity and good environmental stability ^[8-10], has been employed to fabricate electrochromic devices ^[11], fuel cells ^[12], field emitters ^[13] dye-sensitized solar cells (DSSCs) ^[14] and organic batteries ^[15, 16].

The optoelectronic properties of conjugated polymers as electrodes are known to be related with the morphological properties of the active material ^[17-19]. Temperature

dependent conductivity measurements are the most simple and direct way to evaluate the charge transport mechanism of CPs. Within this context, Nardes *et al.* ^[19] correlated the enhanced conductivity and morphological changes experienced by PEDOT doped with



Scheme 6.1

poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) that is obtained by addition of high-boiling solvents, such as sorbitol, to the aqueous dispersion used for film deposition. Results showed that PEDOT-rich 3D clusters of untreated films transform into elongated domains (*i.e.* 1D aggregates) in sorbitol-treated films, which was consistent with a change in the charge transport mechanism from 3D variable range hopping to quasi-1D variable range hopping. After the work of Nardes *et al.* ^[19], the variation of the conductivity with the temperature of PEDOT has been studied by different authors ^[20-23]. On the other hand, different physical treatments have proposed in the last years to enhance the conductivity and the thermoelectric performance of PEDOT ^[24-27]. For example, Luo *et al.* ^[24] enhanced the thermoelectric properties of PEDOT:PSS through post-treatments based on the addition of polar solvents or mixtures of polar solvents and ionic liquids, whereas Xia ^[26] reported a similar strategy based on the addition of organic and inorganic acids. More recently, Atanasov *et al.* ^[25] reported that the growth temperature strongly affects the crystalline structure and electronic conductivity of PEDOT, films deposited at 150 °C exhibiting conductivities above 1000 S/cm. Castagnola *et al.* ^[27] reported that the electrochemical polymerization route affects the conductivity and morphology of PEDOT:PSS. In a very recent study Lee *et al.* ^[28] evidenced that sequential doping and dedoping increases the conductivity and thermoelectric behavior of PEDOT:PSS, even though no correlation with morphological changes was provided.

In this work we propose a heating-cooling treatment to enhance the electrical performance of PEDOT doped with ClO_4^- . Furthermore, the influence of the polymerization medium has been also examined by considering films prepared in two different environments, organic (*i.e.* acetonitrile) and aqueous solutions. The study has been accompanied by morphological, topographical and structural analyses to explain the phenomena that promote the conductivity enhancement. In addition to its simplicity, the main advantages of the proposed treatment consist of both the stability of the achieved

conductivity (*i.e.* changes are irreversible) and its effectivity upon very moderate increments of temperature.

6.1.2. Methods

Materials

3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT), acetonitrile and anhydrous LiClO₄ were purchased from Aldrich and used as indicated in section 2.1.4.5 (called “Compuestos químicos y materiales empleados”).

Preparation of PEDOT films

All systems studied in this work were obtained as explained in sections 2.1.4.2 (called “Electrodos utilizados”) 2.1.4.4 (called “Potenciostato-galvanostato”).

According to our previous studies ^[29-31], PEDOT films in organic and aqueous environments were prepared as described in section 2.1.4.3 (called “Procedimiento operativo”)

Conductivity measurements

The electrical resistance of PEDOT was measured by connecting two wires to an ohmmeter, their ends being pressed onto two lines of silver that defined the current path in the film (Figure 6.1). The film receives the heat dissipated by Joule effect resistance and modulates the intensity of the current flowing through it, which comes from a DC voltage source. As a result, the temperature of the film is controlled enabling gradual and continuous heating and cooling processes. In this work the heating rate was 1 °C/min while cooling rate was 0.5 °C/min.

The measured resistance was used to determine the electric conductivity of the

film:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{l} \quad (6.1)$$

where R is the electrical resistance, L is the current path between the marks of silver, and l is the thickness of the film. The width of the film was 1 cm.

Thickness

The thickness of the films was determined as indicated in section 2.5 (called “Cálculos realizados”). This procedure was detailed in a previous work ^[32].

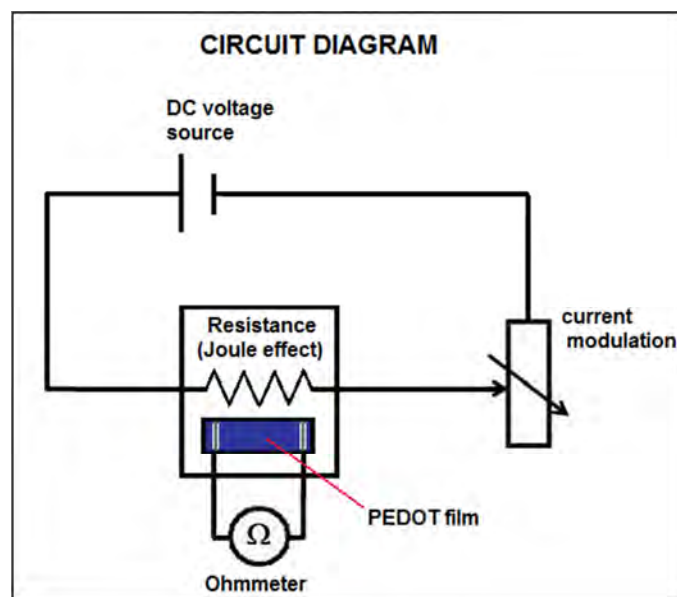


Fig. 6.1. Schematic circuit used for heating-cooling treatment and electrical measurements.

Atomic force microscopy (AFM)

Topographic AFM images were obtained as reported in section 2.2.2 (called "Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)"). AFM measurements were performed on various parts of the films, which produced reproducible images similar to those displayed in this work.

Scanning electron microscopy (SEM)

SEM studies were performed to examine the surface morphology of PEDOT before and after thermal treatment. Dried samples were subjected to analyse as explained in section 2.2.1 (called "Microscopía electronica de barrido (SEM)").

X-ray diffraction (XRD)

XRD spectra were recorded as reported in section 2.4.4 (called "Difracción de rayos X (DRX)").

Thermal analysis

Calorimetric data were obtained as described in section 2.4.5 (called "Calorimetría diferencial de barrido (DSC)").

6.1.3. Results and discussion

Characterization of the films before thermal treatment

The thickness of the PEDOT films prepared in acetonitrile and water, which was determined by electrochemical procedures, is $l = 2.02$ and $4.54 \mu\text{m}$, respectively. Obviously, this difference is not only due to the solvent but also to the different potentials used in the anodic polymeric process. On the other hand, the topography and morphology of the films were studied by AFM and SEM, respectively. Films prepared in acetonitrile show large and broad blocks of aggregated polymer chains emerging from relatively flat and narrow regions (Fig. 6.2a). The R_q and R_a values determined for such films are lower than 300 nm while R_{max} reaches a value close to $1.5 \mu\text{m}$ (Table 6.1). This topography is fully consistent with the main morphological features observed by SEM. Thus, the micrograph displayed in Fig. 6.2b shows micrometric clusters formed through the aggregation of fiber-like thin sticks, which in turn results from the aggrupation of linear polymer molecules (*i.e.* PEDOT molecules are exclusively formed by α - α linkages).

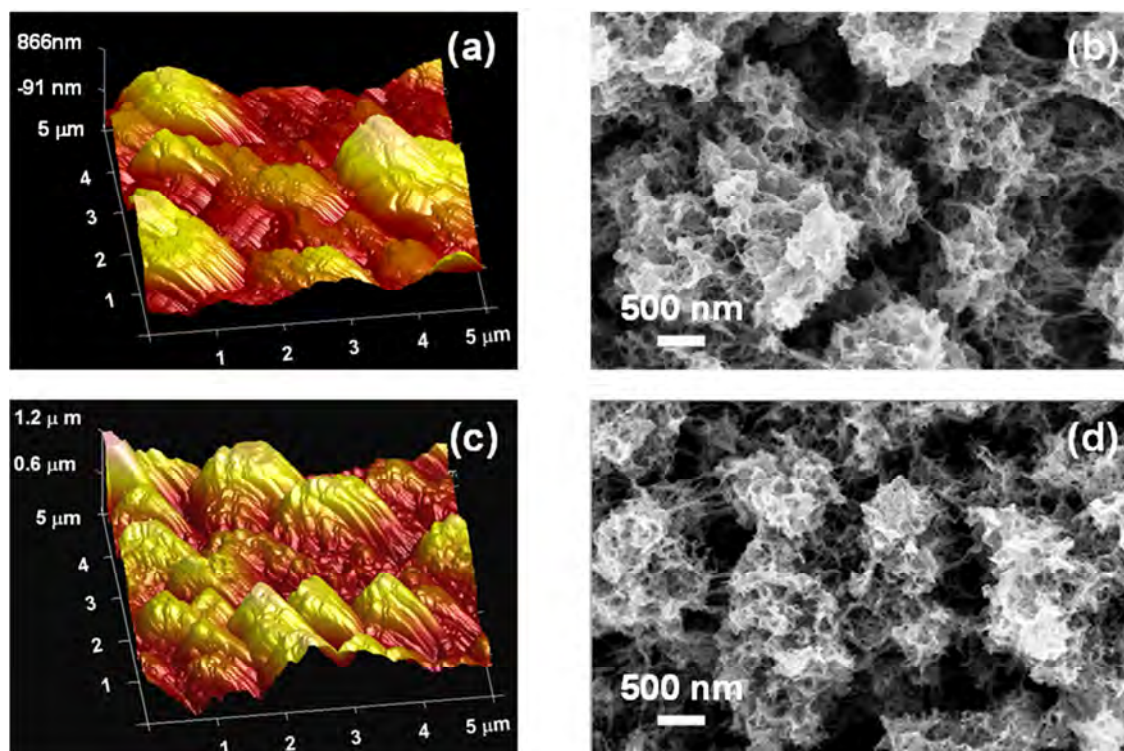


Fig. 6.2. 3D AFM and SEM micrographs for PEDOT prepared in acetonitrile: (a,b) pristine samples; and (c,d) samples subjected to heating-cooling treatment.

However, the most important feature revealed by SEM is the notable porosity of these films. Furthermore, such porosity is highly heterogeneous since clusters are separated by relatively wide and tortuous pores of submicrometric dimensions while the sticks contained in each cluster are separated by very small nanometric pores.

Table 6.1. Thickness (ℓ), root mean square roughness (Rq), average roughness (Ra), maximum roughness ($Rmax$) and electrical conductivity (σ) of PEDOT prepared in acetonitrile and aqueous solutions before and after the thermal treatment.

	ℓ (μm)	Rq (nm)	Ra (nm)	$Rmax$ (nm)	σ (S/cm)
Before thermal treatment					
Acetonitrile	4.52±0.2	296±14	241±12	1581±96	109±8
Water	2.01±0.1	163±11	128±11	1007±68	1.1±0.5
After heating-cooling cycle					
Acetonitrile	-	205±9	168±8	1336±47	196±6
Water	-	240±6	202±10	1366±28	9.5±1.3

The substitution of acetonitrile by water drastically affects the thickness of the film, which reduces more than a half (Table 6.1). The topography and morphology of films prepared in water is completely different from that of films prepared in the organic environment. As is reflected in the AFM and SEM images displayed in Figs. 6.3a and b, respectively, the surface of PEDOT films obtained in an aqueous solution can be described as a homogeneous and compact distribution of small clusters. This provokes a significant reduction of the roughness, which decreases by about 45% with respect to films generated in acetonitrile (Table 6.1), and the porosity. Thus, both the wide and narrow pores identified in the inter-cluster and inter-stick regions, respectively, of films prepared in acetonitrile practically disappear for the films produced in aqueous solution.

In addition of the structural properties, the generation medium also affects the conductivity of PEDOT. In spite of the same dopant was used for the two electrochemical media, films produced in acetonitrile are two orders of magnitude higher than that of films obtained in an aqueous environment (Table 6.1). This observation is fully consistent with the structural features discussed above since charge movement becomes more difficult with increasing compactness.

Thermal treatment of PEDOT films

Pristine PEDOT films were progressively heated from room temperature (25 °C) to 70 °C at a rate of 1 °C/min, the conductivity being registered at each step. After reaching the highest temperature, the films were subsequently cooled at a rate of 0.5 °C/min. The

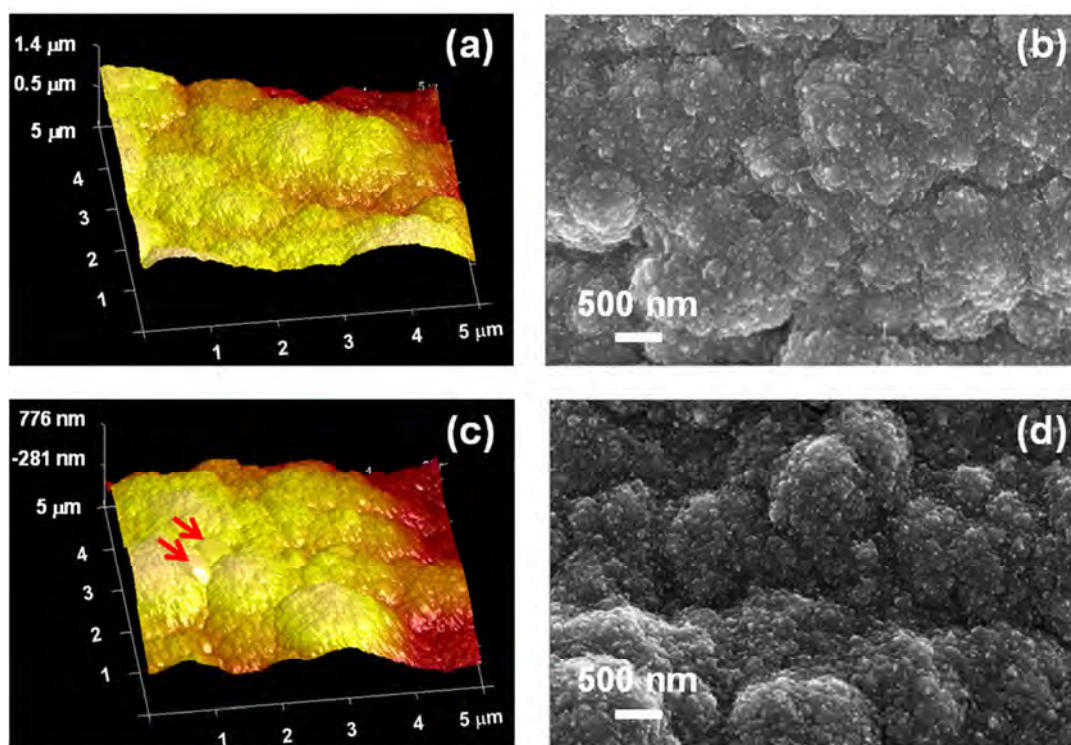


Fig. 6.3. 3D AFM and SEM micrographs for PEDOT prepared in water: (a,b) pristine samples; and (c,d) samples subjected to heating-cooling treatment.

conductivity was automatically registered at every step as indicated in the Methods section (Fig. 6.1). As it was expected, the conductivity increases with the temperature within the examined interval of temperatures, even though the two systems showed different behaviors (Fig. 6.4). Films prepared in acetonitrile experienced a progressive and continuous increment of electrical conductivity with temperature, reaching a value of 179 S/cm at 70 °C. In contrast, the conductivity of the film prepared in water increased from 1.1 S/cm at 25 °C to 8 S/cm at 50 °C, stabilizing around such value till the final temperature was reached. The fact that the two films behave different is consistent with their different morphology and topography (see next subsection).

The most interesting results refer to the variation of the conductivity upon cooling from 70 °C to 25 °C. Figura 6.4 reflects that the conductivity still increases a little bit with respect to the values reached at the end of the heating process. Accordingly, the enhanced electric behavior is irreversible, which evidences that progressive and slow heating of PEDOT films is a very efficient treatment to improve the electric performance of PEDOT. Accordingly, the electrical conductivity at 25 °C measured for films prepared in acetonitrile and water after the heating-cooling process is 196 and 9.5 S/cm. This

represents an increment of 80% and 864% for PEDOT films prepared in acetonitrile and water, respectively. It should be also mentioned that this effect is stable, the conductivities measured after the heating-cooling cycle being retained after several days. Graphics displayed in Fig. 6.4 are fully reproducible, even though we found that thermal stress provokes mechanical breaking of films with a thickness $l \leq 200$ nm. Therefore, the proposed thermal treatment is not applicable to films of nanometric thickness.

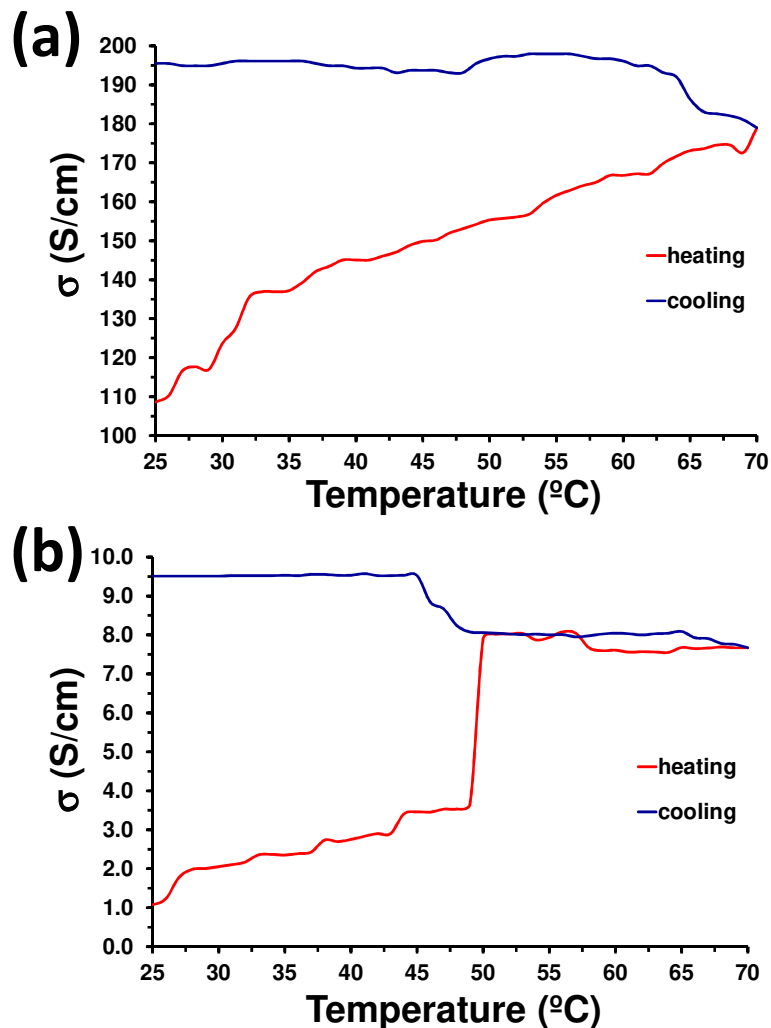


Fig. 6.4. Variation of the conductivity (σ) during the progressive and continuous heating ($1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) and subsequent cooling ($0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) of PEDOT films prepared in (a) acetonitrile and (b) water.

On the other hand, the drastic change observed at $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ in the heating profile for the films prepared in water (Figure 4b) could also be due to a partial melting of PEDOT crystals. Indeed, an important discontinuity is observed in the cooling profile at a slightly lower temperature, which suggests a recrystallization process. This feature is consistent with the crystallinity of PEDOT samples prepared in water, which has been found to considerably important (see below).

According to the variable range hopping (VRH) mechanism proposed by Mott ^[33], charge transport is described as:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-T_0}{T}\right)^{\frac{1}{1+n}} \quad (6.2)$$

where σ_0 and T_0 are the pre-exponential and exponential factors, respectively, and n is the hopping space dimensionality. The value of the latter can be $n = 1, 2$ or 3 , which corresponds to a one-, two- and three-dimensional systems, respectively. Fig. 6.5 indicates that during the heating process the charge transport in PEDOT films is dominated by the 3D VRH mechanism ($n = 3$). Thus, there is a linear relation between the $\text{Ln } \sigma$ against $T^{-1/4}$, corroborating that the conductivity is represented by:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (6.3)$$

In the case of the film produced in water, the 3D VRH mechanism is consistent up to $T = 50$ °C only, suggesting drastic structural changes after reach such temperature.

The 3D mechanism is completely lost in the cooling process for the two films, as it is evidenced by the poor regression coefficients displayed in Fig. 6.5 (analyses of different fragments of the profile led to even poorer correlation coefficients). Moreover, detailed analyses indicated that the cooling profile, completed or the interval obtained for $T < 50$ °C, does not fit well to the 1D nor the 2D VRH equations (*i.e.* $n = 1$ and $n = 2$ in Eq. 6.2), regression coefficients lower than 0.6 being obtained in all cases (not shown). This suggests that of the heating process provoked important structural changes and, as a consequence, the charge transfer change from 3D VRH to a mixture of mechanisms. Understanding of this phenomenon is provided in the structural analysis of the next subsection.

Structural changes provoked by thermal treatment

Figures. 6.2c and d show 3D AFM and SEM micrographs, respectively, recorded for PEDOT generated in acetonitrile after the heating-cooling cycle while Table 6.1 displays the effect of the thermal treatment in the roughness. Although surface morphologies before and after thermal treatment are apparently very similar, the surface porosity is lower for the treated film. Thus, large and tortuous inter-cluster pores remain but small inter-stick pores are significantly shorter suggesting local reorganizations of the sticks that lead to more compact structures. Topographic AFM images evidences that

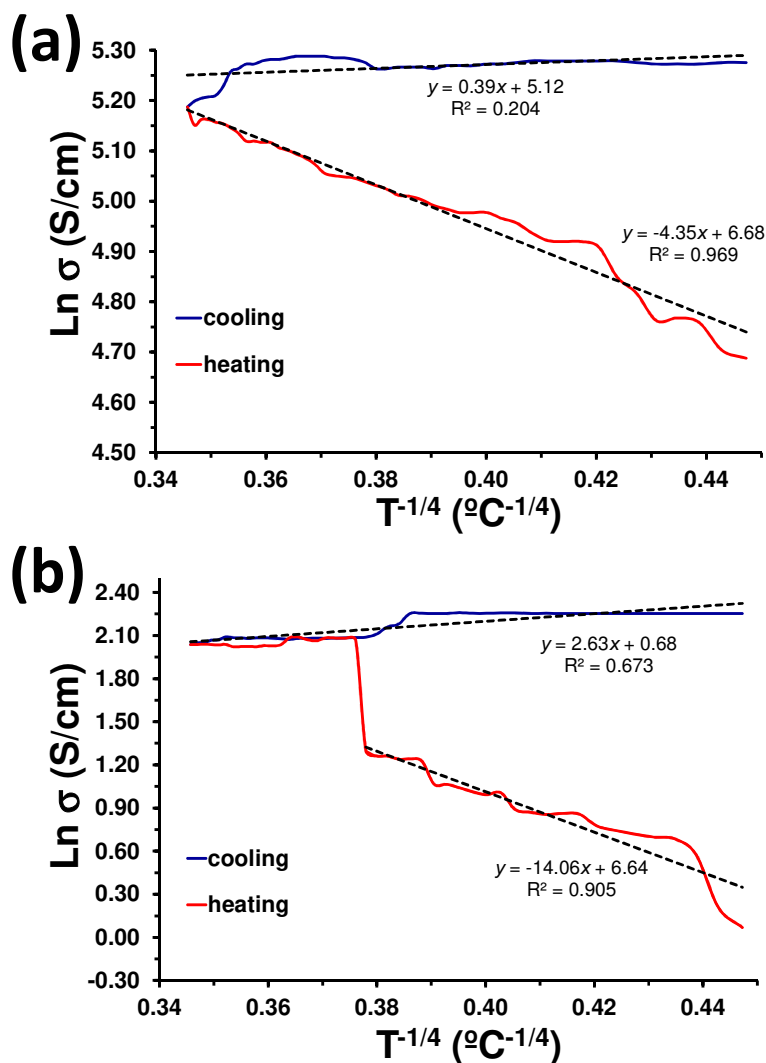


Fig. 6.5. Temperature dependence of the conductivity for PEDOT prepared in (a) acetonitrile and (b) water during the heating and cooling processes. Dashed straight lines are fits to Equation 6.3.

submicrometric aggregates observed before heating are smaller and more abundant after the thermal cycle. This provokes a reduction in the roughness of around 30%. 2D topography and phase AFM images did not provide any additional information (not shown). According to these observations, the increment of the conductivity provoked by the thermal treatment (*i.e.* $\times 1.8$) must be ascribed to local redistributions of the polymer chains.

A completely different situation is detected for the PEDOT films prepared in water. Although SEM micrographs recorded for treated samples show a compact morphology like that obtained for the pristine film (Fig. 6.3d), 3D AFM images evidence significant changes in the topography (Fig. 6.3c). The most significant one corresponds to the apparition of agglomerates with polyhedral shape (marked with arrows in Fig. 6.3c).

Thus, these agglomerates show faces and edges embedded in small globular clusters similar to those already observed in the non-treated films. The apparition of these polyhedral aggregates provokes an increment in the roughness of around 20%, even though R_{max} remains practically at the same value. This can be interpreted in two different ways: (I) as a reorganization of polymer chains located at the deep valleys, which now emerge as regular clusters (*crystallization mechanism*); or (II) as a redistribution of the small clusters detected in pristine films to form bigger and well-defined agglomerates at the surface (*percolative mechanism*). It should be noted that the latter mechanism is also consistent with a redistribution of the crystals through partial melting of the crystals at 50°C during the heating and subsequent recrystallization process at 48°C during the cooling.

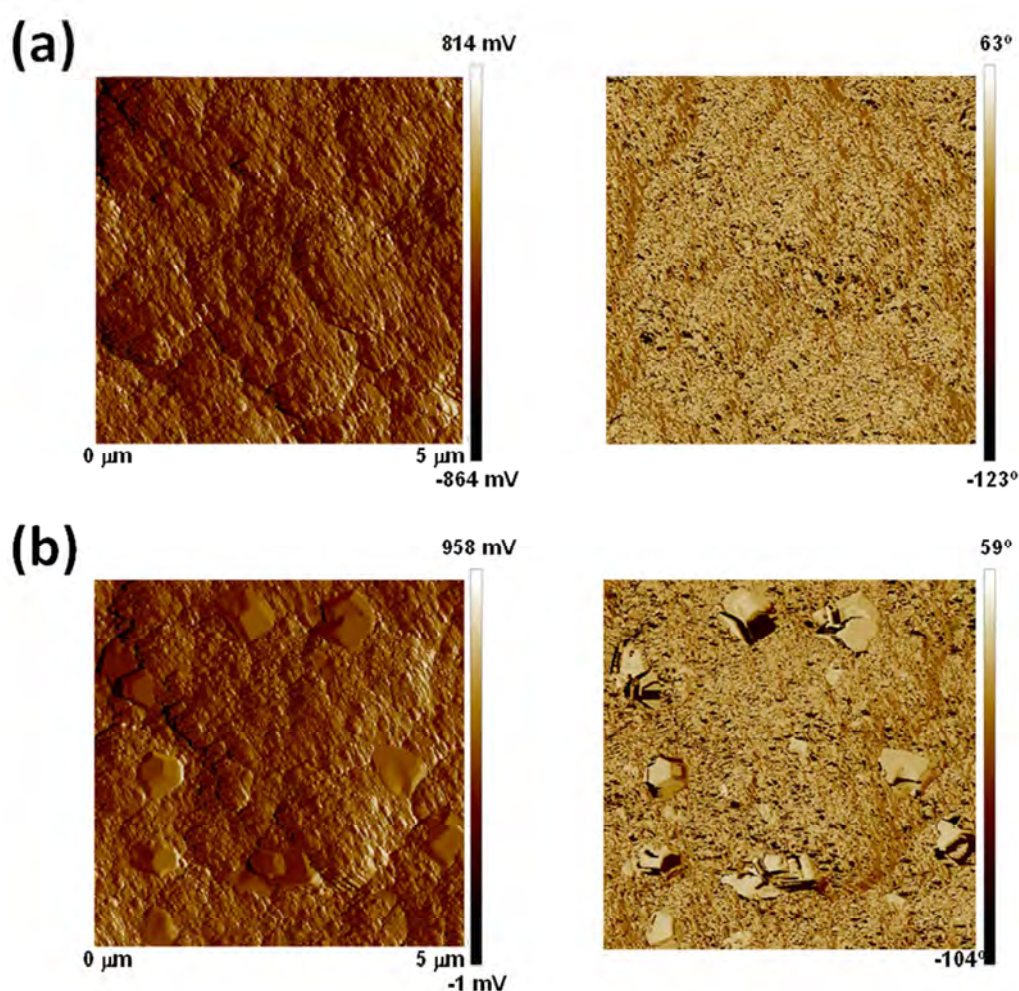


Fig. 6.6. AFM micrographs PEDOT films generated in water (a) before and (b) after the heating-cooling cycle: 2D height (left) and phase (right) images.

2D Height and phase AFM images of the films obtained in water before and after the treatment, which are compared in Fig. 6.6, provide more information about the above

mentioned features. As it can be seen, well-defined polyhedral aggregates, which are completely absent in the pristine films (Fig. 6.6a, left), appear after thermal treatment (Fig. 6.6b, left). Furthermore, the fact that the contrast in the phase image after thermal treatment (Fig. 6.6b, right) is the same that in the image before the heating-cooling cycle (Fig. 6.6a, right) corroborates that polyhedral aggregates are made of PEDOT, allowing us to discard the possible crystallization of electrolyte salts at the surface.

As mentioned above, the overall of the results obtained in this work suggest that the applied thermal treatment provokes a local reorganization of the polymer chains to form more ordered domains or the local redistribution of polymer clusters to form compact agglomerates. The possible existence of the crystallization mechanism was ascertained by recording the XRD pattern of samples before and after the thermal treatment. Results for the samples prepared in acetonitrile, which are displayed in Fig. 6.7a, show two weak peaks centered at $2\theta = 6.8^\circ$ (broad) and 29.6° (sharp). The intensity of the peak at $2\theta = 29.6^\circ$, which was identified as the stacking distance (*i.e.* $\sim 3.4 \text{ \AA}$) between polymer chains in crystalline doped PEDOT^[34], increases significantly after thermal treatment with respect to the intensity of the peak at $2\theta = 6.8^\circ$. This feature indicates that the thermal treatment promotes the crystallization of the polymer chains, which is fully consistent with the *crystallization mechanism*. According to this, the increase of temperature promoted the reorganization of the initial compact structures favouring the formation of some microcrystals in which random orientation of the chains tends to disappear. These stable microcrystals, which were detected by AFM at the surface of thermally treated films as ordered submicrometric aggregates, remained after completing the cooling process. As the thermal stress induced by the moderate temperature increment used in this work was not enough to achieve a complete re-organization of the polymer chains, regions with different degrees of organization would coexist in the film, explaining explains the mixture of VRH charge transport mechanisms detected during the cooling process (Fig. 6.5).

The behavior of the XRD profiles obtained for samples prepared in water before and after thermal treatment (Fig. 6.7b) is the opposite of that discussed above for PEDOT obtained in acetonitrile. Samples obtained in water present three sharp diffraction peaks at $2\theta = 13.3^\circ$ (very intense), 23.1° (weak) and 26.7° (intense). As it can be seen, the relative intensity of the peaks does not undergo significant changes upon heating, indicating similar crystallinities for the two samples. This result is corroborated by DSC profiles displayed in Fig. 6.8, which were registered for PEDOT samples before and after thermal treatment. As it can be seen, the two profiles show an endothermic process at

~85 °C with very similar enthalpies that has been attributed to the melting of the crystalline phase [35].

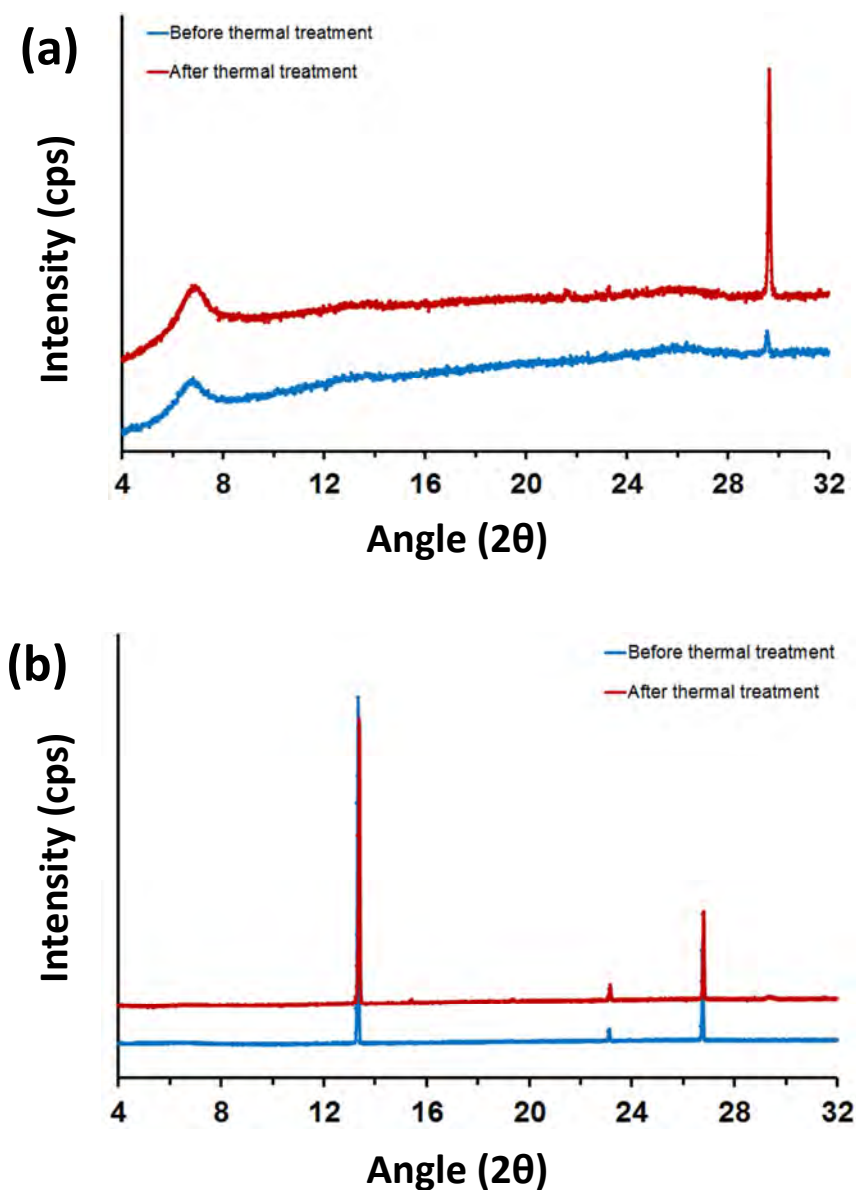


Fig. 6.7. XRD patters of PEDOT films generated in (a) acetonitrile and (b) water before and (b) after the heating-cooling cycle.

According to these features, the significant and irreversible increment of the electrical conductivity observed after the heating-cooling cycle has been attributed to the *percolative mechanism*, which can be microscopically interpreted in two diferent ways as is schematically illustrated in Figure 6.9. In the first in interpretation (Fig. 9a), as long as the temperature increases slowly, the clusters formed during the preparation process stack forming compact and regular polyhedral aggregates. When this percolation

threshold occurs, the number of interconnections and long-range connectivity improve, thus leading to enhanced electrical conductivity. In the second interpretation (Fig. 9b), it is similar to the previous one but including a melting-recrystallization process. Thus, the

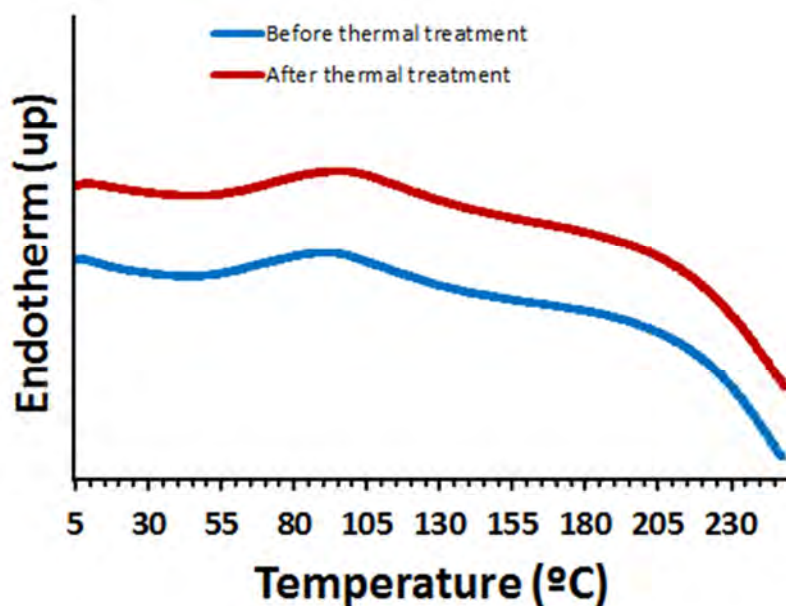


Fig. 6.8. DSC curves of PEDOT generated in water before and after the heating-cooling cycle.

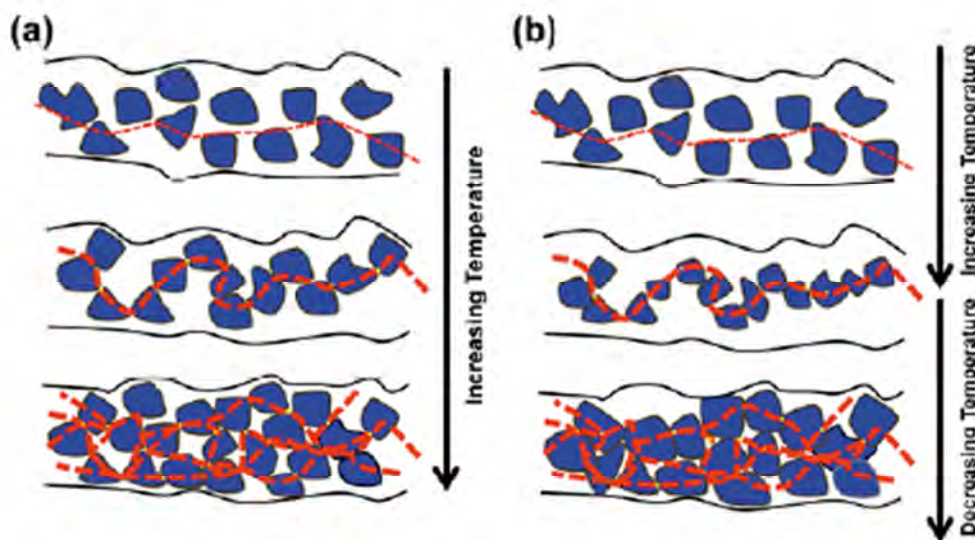


Fig. 6.9. Schematic representation of the re-organized experienced by PEDOT clusters (blue particles) in films prepared in water. Two possible microscopic of the percolative mechanism (see text) are depicted in (a) and (b).

formation of inter-connection upon heating is accompanied by the partial melting of the crystals, which occurs at 50 °C. Subsequently, recrystallization occurs during cooling, increasing the size of these crystals and facilitating the connectivity.

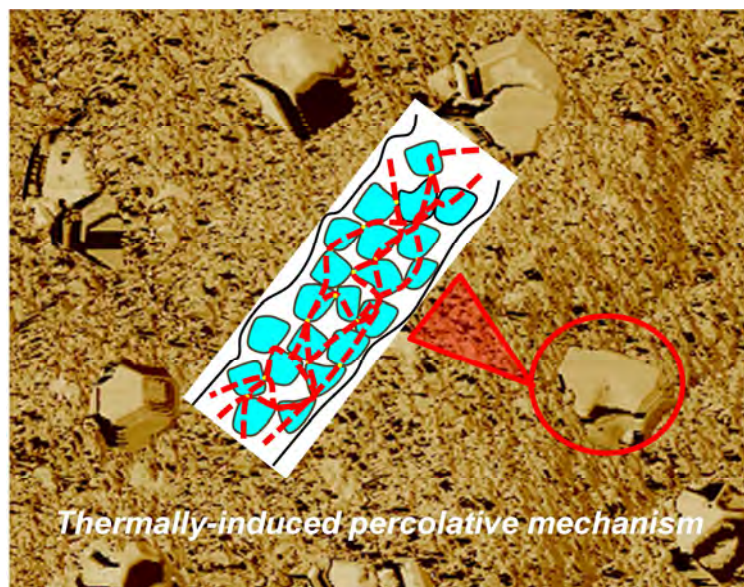


Fig. 6.10. Percolative mechanism in these films as the temperature increases is depicted: length of the conductive pathways between neighbour PEDOT cluster (dashed red line) increases with the temperature up to a percolation threshold, when multiple parallel pathways in large aggregates become available.

6.1.4. Conclusions

A simple but very efficient thermal treatment is proposed to improve irreversibly the electrical properties of PEDOT films prepared in organic and, especially, aqueous solution. This treatment consists on a heating-cooling cycle in which the temperature is slowly (1 °C/min) increased from 25 °C to only 70 °C and, subsequently, cooled at room temperature very slowly (0.5 °C/min). After this treatment, the electrical conductivity of films prepared in acetonitrile and aqueous environment increases by a factor of $\times 1.8$ and $\times 8.6$, respectively. AFM, SEM, XRD and DSC studies show that the heating-cooling cycle provokes local structural re-arrangements, which are more or less drastic depending on the porosity of the sample. In the case of films prepared in aqueous solution, the thermal treatment promotes a percolative mechanism through the formation of sub-micrometric aggregates that can be accompanied by melting-recrystallization processes. Interconnections in these aggregates, which are clearly detected in the surface of samples as polyhedral particles, result in a significant enhancement of the electrical conductivity. In these samples the thermally-induced transition accompanied by the corresponding irreversible increment of conductivity occurs at only 50 °C.

6.1.5. References

- [1] C.B. Nielsen and I. McCulloch. *Prog. Polym. Sci.*, 2013, **38**, 2053-2069.
- [2] Y. Kim, S. Cook, S.M. Tuladhar, S.A. Choulis, J. Nelson, J.R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.S. Ha and M.A. Ree. *Nature Mater.*, 2006, **5**, 197-203.
- [3] K-S. Jang, Y-S. Eom, T-W. Lee, D.O. Kim, Y-S. Oh, H-C. Jung and J-D. Nam. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2009, **1**, 1567-1571.
- [4] K-S. Jang, D.O. Kim, J-H. Hee, S-C. Hong, T-W. Lee, Y. Lee and J-D. Nam. *Org. Electron.*, 2010, **11**, 1668-1675.
- [5] S. Dayal, M.O. Reese, A.J. Ferguson, D.S. Ginley, G. Rumbles, N. Kopidakis. *Adv. Funct. Mater.* 2010, **20**, 2629-2635.
- [6] K. Tada. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 2013, **108**, 82-86.
- [7] A.M. Nardes, A.J. Ferguson, J.B. Whitaker, B.W. Larson, R.E. Larsen, K. Maturová, P.A. Graf, O.V. Boltalina, S.H. Strauss and N. Kopikadis. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 4115-4127.
- [8] L.B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik and J.R. Reynolds. *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 481-494.
- [9] S. Kirchmeyer and K. Reuter. *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 2077-2088.
- [10] L. Pettersson, T. Johansson, F. Carlsson, H. Arwin and O. Inganäs. *Synth. Met.*, 1999, **101**, 198-199.
- [11] A. Kumar, D.M. Welsh, M.C. Morvant, F. Piroux, K.A. Abboud and J.R. Reynolds. *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 896-902.
- [12] B. Winther-Jensen, O. Winther-Jensen, M. Forsyth and D.R. MacFarlane. *Science*, 2008, **321**, 671-674.
- [13] J. Joo, S.-H. Park, D.-S. Seo, S.-J. Lee, H.-S. Kim, K.-W. Ryu, T.-J. Lee, S.-H. Seo, C.-L. Lee. *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**, 1465-1470.
- [14] J.K. Koh, J. Kim, B. Kim, J. H. Kim and E. Kim. *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 1641-1646.
- [15] Y. Xuan, M. Sandberg, M. Berggren and X. Crispin. *Org. Electron.*, 2012, **13**, 632-637.
- [16] D. Aradilla, F. Estrany, F. Casellas, J. I. Iribarren and C. Alemán, *Org. Electron.*, 2014, **15**, 40-46.
- [17] H. Hoppe and N.S. Sariciftci. *J. Mater. Chem.* 2006, **16**, 45-61.
- [18] B.J. Schwartz. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 2003, **54**, 141-172.
- [19] A.M. Nardes, R.A.J. Janssen and M. Kemerink. *Adv. Funct. Mater.* 2008, **18**, 865-871.
- [20] M. Culebras, C.M. Gómez and A. Cantarero. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 10109-10115.

- [21] D. Wu, J. Zhag, W. Dong, H. Chen, X. Huang, B. Sun and L. Chen. **Synth. Met.** 2013, **176**, 86-91.
- [22] P. Wilson, C. Lekaku and J. Watts. **Org. Electr.**, 2013, **14**, 3277-3285.
- [23] O. Bubnova, Z.U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren and X. Crispin. **Nat. Mater.**, 2011, **10**, 429-433.
- [24] J. Luo, D. Billep, T. Waechtler, T. Otto, M. Toader, O. Gordan, E. Sheremet, J. Martin, M. Hietschold, D.R.T. Zahn and T. Gessner. **J. Mater. Chem. A** , 2013, **1**, 7576–7583.
- [25] S.E. Atanasov, M.D. Losego, B. Gong, E. Sacht, J.-P. Maria, P.S. Williams and G.N. Parsons. **Chem. Mater.** 2014, **26**, 3471–3478.
- [26] Y. Xia and J. Ouyang. **ACS Appl. Mater. Inter.**, 2010, **2** , 474-483.
- [27] V. Castagnola, C. Bayon, E. Descamps and C. Bergaud. **Synth. Met.**, 2014, **189**, 7-16.
- [28] S.H. Lee, H. Park, S. Kim, W. Son, W. Cheong and J.H. Kim. **J. Mater. Chem. A**, 2014, **2**, 7288-7294.
- [29] C. Ocampo, R. Oliver, E. Armelin, C. Alemán and F. Estrany. **J. Polym. Res.**, 2006, **13**, 193-200.
- [30] F. Estrany, C. Alemán, E. Armelin, and J. Casanovas. **Técnica Industrial**, 2011, **291**, 24-33.
- [31] D. Aradilla, D. Azambuja, F. Estrany, M.T. Casas, C.A. Ferreira and C. Alemán. **J. Mater. Chem.**, 2012, **22**, 13110-13122.
- [32] F. Estrany, D. Aradilla, R. Oliver and C. Alemán. **Eur. Polym. J.**, 2007, **43**, 1876-1882.
- [33] N.F. Mott. **Philos. Mag.**, 1969, **19**, 835-852.
- [34] K.E. Aasmundtveit, E.J. Samuelsen, L.A.A. Pettersson, O. Inganas, T. Johansson and R. Feidenhans. **Synth. Met.**, 1999, **101**, 561-564.
- [35] H. Meng, D. Perepichka, M. Bendikow, F. Wudl, G.Z. Pan, W. Yu, W. Dong and S. Brown. **J. Am. Chem. Soc.**, 2003, **125**, 15151-15162.

Capítulo 7

Conclusiones

Las conclusiones extraídas del trabajo expuesto en esta tesis se resumen en los siguientes apartados:

1) **Optimización de la electropolimerización de PEDOT y PNMPy.**

- Relativo a la disminución de concentración de monómero con empleo de flujo dinámico
 - a. Se han obtenido películas uniformes y adherentes de PEDOT y PNMPy sobre sustrato de acero AISI 316 por un método electrolítico, con una reducción del 80% (de 10 a 2 mM) en la concentración de monómero (EDOT y NMPy) en la solución de generación y en condiciones de flujo dinámicas (agitación a 400 rpm). Los films de PNMPy y PEDOT obtenidos con agitación son semejantes a los conseguidos con 5 veces mayor concentración de monómero y flujo estático. Y además, se consigue minimizar la generación de residuos contaminantes.
 - b. Se ha comprobado a partir de los perfiles cronoamperométricos que la agitación incrementa el transporte de moléculas e iones durante la electropolimerización tanto para PEDOT como para PNMPy. En los CAs de generación de PEDOT la densidad de corriente aumenta paulatinamente con el tiempo de generación, hasta estabilizarse en un valor 4 veces mayor al que se consolida al generar sin agitación. En cambio, al electrogenerar PNMPy con agitación se registra un CA con el perfil habitual (incremento instantáneo inicial y decrecimiento progresivo), pero con un valor del doble de la densidad de corriente obtenida sin agitación, y estabilizándose a valores de densidad de corriente un 20 % mayores con

agitación que sin ella. Este efecto de incremento de la velocidad de generación produce un aumento en el espesor de las capas obtenidas.

- c. Se ha demostrado que tanto PEDOT como PNMPy presentan un crecimiento farádico de sus films en flujo dinámico, comportamiento que se ha corroborado por los datos de productividad de la corriente. Además, la productividad es superior cuando la electropolimerización se produce en flujo dinámico respecto a efectuarla en flujo estático.
- d. Se ha analizado (SEM) la morfología superficial a micro- y nanoescala al generar films de PEDOT y de PNMPy, constatándose un claro incremento de la porosidad de los films electrogenerados con agitación respecto a los obtenidos en condiciones estáticas. En el caso del PNMPy, la determinación de su dI indica que polimeriza formando cadenas lineales con agitación, en cambio forma redes tridimensionales (entrecruzamiento) sin ella, lo que refuerza las observaciones microscópicas. Además, la mejora de la electroactividad (mucho más evidente en caso del PEDOT) de los films de ambos polímeros obtenidos con agitación, también es coherente con la observación de las estructuras superficiales mucho más abiertas (mayor movilidad iónica).

➤ Relativo a la disminución de concentración de electrolito dopante en la generación de PEDOT con empleo de flujo dinámico

- e. Se ha conseguido electropolimerizar películas de PEDOT uniformes y adherentes sobre sustrato de acero AISI 316, con una reducción del 50 y 80% (de 100 a 50 y 20 mM respectivamente) en la concentración de electrolito dopante (perclorato de litio) y del 80% de monómero EDOT en la solución de generación.
- f. Se ha comprobado que la electroactividad y la electroestabilidad de las películas obtenidas con la mitad de electrolito dopante y la máxima reducción de EDOT (50 mM y 2 mM respectivamente) son comparables a las de películas obtenidas con las concentraciones habituales (100 mM y 10 mM electrolito y monómero respectivamente). La ventaja adicional es que se economizan reactivos y se minimizan residuos para disminuir su impacto ambiental.
- g. Se han obtenido películas de PEDOT con incremento de electroactividad al aplicar una reducción conjunta de concentración de EDOT y de LiClO_4 en la solución de generación y flujo dinámico, para un mismo tiempo de generación. A mayor tiempo de generación, mayor incremento de electroactividad. Cuanto mayor es la

disminución de electrolito dopante, menor electroactividad pero mayor electroestabilidad. La combinación del aumento del tiempo de generación y del empleo de agitación del medio produce mejora destacable de electroactividad, cualquiera que sea la reducción de la concentración de ión perclorato. Por otro lado, la electroestabilidad de los films mejora agitando el medio de generación, respecto a aplicar condiciones estáticas.

- h. Se ha verificado que el crecimiento de los films de PEDOT obtenidos con reducción de perclorato es farádico, en cualquier condición de flujo. La productividad de la corriente es mayor en flujo dinámico que en flujo estático para cualquier reducción de electrolito dopante, aunque el aumento de la productividad se modera al reducir la concentración de electrolito.
- i. Se ha constatado que la topografía superficial de muestras de PEDOT obtenidas en condiciones dinámicas ha presentado independencia respecto de la concentración de electrolito dopante, mientras que las muestras de PEDOT obtenidas sin agitación han modificado su topografía dependiendo de dicha concentración de electrolito. La razón de este comportamiento radica en que la agitación asegura una alta concentración de iones en la interfase medio/polímero.
- j. Se han fabricado supercapacitores simétricos constituidos por dos celdas unidas en serie combinando ánodos recubiertos de PEDOT oxidado y cátodos recubiertos de PEDOT reducido. El PEDOT se ha electropolimerizado desde soluciones con reducción del 50% de dopante y 80% de monómero. Aquellos cuyo film de PEDOT se ha obtenido con agitación, han presentado un voltaje mayor durante casi 2 min que los obtenidos sin agitar. Así pues, se ha logrado preparar supercapacitores eficientes, con importante reducción de monómero y de electrolito en las soluciones de generación, disminuyendo el riesgo de impacto ambiental que puede suponer su producción.

2) Incorporación de partículas de metal y de óxido metálico al PNMPy.

➤ Relativo a la incorporación de partículas de Cu.

- a. Se ha logrado incorporar nanopartículas de Cu (NPs-Cu) a films de PNMPy por vía electrolítica a partir de la reducción a potencial de -0,6 V de una disolución 0,01 M de CuCl_2 y 0,1 M de LiClO_4 en agua desionizada, incorporación que se ha constatado por la técnica de análisis semicuantitativo EDX. También se ha verificado por la técnica SEM un menor número de partículas de NPs-Cu por cm^2 ,

y un diámetro mayor que las NPs-Cu obtenidas con potencial de reducción de -1,2 V desde solución con 5 veces mayor concentración de sal de Cu^{2+} . Esta deposición no ha provocado cambios significativos en la morfología de PNMPy típicamente compacta.

- b. Se ha constatado por la técnica AFM que los films de PNMPy-NPs-Cu presentan una rugosidad intermedia entre la obtenida para films de PNMPy puro y de $\text{PNMPy}^{\text{red}}$. Por su parte la película multicapa PNMPy-NPs-Cu-PNMPy presenta una morfología intermedia menos rugosa que la de PNMPy solo y la de PNMPy-NPs-Cu, provocada por el efecto cubriente de la segunda capa de PNMPy.
- c. Se ha observado en las CVs de control de muestras de PNMPy-NPs-Cu y $\text{PNMPy}^{\text{red}}$ que los tiempos de electropolimerización del polímero, electrodeposición de Cu y reducción del polímero influyen en los potenciales de pico anódicos (oxidación) y catódicos (reducción). Destacan varios puntos: la presencia de NPs-Cu mejora la electroactividad de PNMPy; la capacidad redox de PNMPy-NPs-Cu y de $\text{PNMPy}^{\text{red}}$ mejoran al disminuir el tiempo de generación del polímero (θ_P) lo que se atribuye a menor entrecruzamiento de las cadenas de PNMPy y finalmente, la respuesta catódica (reducción) mejora con un aumento del tiempo de deposición de Cu (θ_{Cu}), no afectando éste a la respuesta anódica.
- d. Se ha comprobado que la pérdida de electroactividad, manteniendo las condiciones de polimerización, es mayor para films de PNMPy-NPs-Cu que para $\text{PNMPy}^{\text{red}}$. Debe destacarse que la estabilidad electroquímica de los films de PNMPy-NPs-Cu es independiente del tiempo de polimerización (θ_P), pero crece con el tiempo de deposición de Cu (θ_{Cu}). También se han comparado las propiedades electroquímicas de bicapas PNMPy-NPs-Cu-PNMPy y $\text{PNMPy}^{\text{red}}$ -PNMPy generadas en las mismas condiciones (180s-60s-180s). Destaca que la electroactividad de la primera es muy superior (~300%) a la de la segunda. No obstante, la estabilidad electroquímica es mejor para la bicapa sin NPs-Cu como sucede en los films monocapa producidos con los mismos θ_P y θ_{Cu} .

➤ Relativo a la incorporación de partículas de MoO_3 .

- e. Se ha conseguido incorporar nanopartículas de MoO_3 en películas de PNMPy por vía electrolítica a partir de suspensiones con 10 M de NMPy, 0,1 M de LiClO_4 y 10% de MoO_3 respecto a la cantidad de monómero, en una mezcla 75:25 acetonitrilo:agua como disolvente. La presencia de partículas poliédricas de MoO_3 se ha detectado por análisis morfológico por AFM y SEM y ha sido corroborada

por análisis semicuantitativo EDX. La morfología de los films revela una estructura globular con mayor rugosidad en muestras de PNMPy-MoO₃ que en muestras de PNMPy puro, que indica una estructura superficial más abierta en las primeras, lo que está en coherencia con la significativamente mayor electroactividad medida en el film compuesto de PNMPy-MoO₃ (ver conclusión c). Es también destacable que en las primeras se aprecia una ordenación orientada de los glóbulos, inexistente en las segundas.

- f. Se ha demostrado que los films compuestos PNMPy-MoO₃ presentan un crecimiento farádico en su electrogeneración. La productividad de la corriente de estos films es ~ 30% mayor que la de los films de PNMPy puro.
- g. Se ha determinado que la incorporación de nanopartículas de MoO₃ no altera significativamente la conductividad eléctrica de los films de PNMPy homopolímero. En cambio, los compuestos PNMPy-MoO₃ formados han mostrado una electroactividad notablemente mayor que la de los films de homopolímero, y la diferencia se ha mantenido durante 60 ciclos redox consecutivos, más allá de los que ha descendido hasta el nivel de la del homopolímero. Se ha detectado que el efecto de los mencionados ciclos redox ha acabado por degradar el compuesto, y se ha producido la segregación de nanopartículas de MoO₃ (que se pueden ver por SEM).

3) Desarrollo de un supercapacitor de base orgánica con incorporación de MMT.

- a. Se ha conseguido preparar por el método LbL películas tricapa PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT, formadas por dos capas exteriores (interna y externa) de PEDOT puro y una capa intermedia constituida por un nanocompuesto de PNMPy que incorpora 100% (sobre la masa de monómero) de montmorillonita (MMT) exfoliada.
- b. Se ha demostrado claramente, utilizando las técnicas SEM y AFM, que al preparar las tricapas PEDOT/PNMPy/PEDOT y PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT, ha existido un efecto molde de la primera capa de PEDOT sobre la morfología y topografía de la capa intermedia (ya sea de PNMPy puro o de PNMPy-MMT). Dicho efecto ha sido más evidente cuanto mayor es el θ_{PEDOT} . Así, los cambios morfológicos asociados a este fenómeno son los responsables de las diferencias entre las propiedades de las tricapas de diferentes espesores.

- c. Se han preparado tricapas empleando tiempos de generación desde 10 s hasta 300 s para las capas externas de PEDOT, y un tiempo fijo de 600 s para la capa intermedia, tanto de de PNMPy puro como de PNMPy-MMT, para su aplicación en un supercapacitor. Se ha fijado este tiempo para la capa intermedia, porque para tiempos menores las medidas electroquímicas no han sido reproducibles. Al ensayar la respuesta eléctrica de las tricapas se ha verificado que, para cada uno de los espesores de las capas externas de PEDOT determinado, la electroactividad y la electroestabilidad aumentan con la incorporación de MMT en la capa intermedia. Se ha postulado que la arcilla, que no es susceptible a la sobreoxidación por ciclos redox repetidos, ha actuado como “nanocoadyuvante” cerámico, y ha mantenido abierta la estructura del PNMPy logrando una mejora de su capacidad redox de almacenamiento de carga y también de su resistencia a la degradación electroquímica.
- d. Se ha comprobado que la presencia de MMT aumenta la sensibilidad de la tricapa a la rotura dieléctrica, efecto patente a θ_{PEDOT} bajos. Este fenómeno se ha explicado por la acumulación de cargas en las capas externas de PEDOT lo que ha aumentado el potencial eléctrico entre placas del supercapacitor. Cuanto menor es el espesor de la capa externa más instantáneo ha sido el aumento de potencial y más rápida la rotura.
- e. Se ha determinado que la capacitancia específica de los films tricapa PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT y PEDOT/PNMPy/PEDOT ha sido tanto mayor cuanto menor es θ_{PEDOT} . El aumento ha resultado muy elevado para valores de $\theta_{\text{PEDOT}} \leq 50$ s, suavizándose a tiempos mayores. Además, la presencia de MMT atenúa el efecto de disminución de la capacitancia que provocan los ciclos redox repetidos. Y se ha comprobado, realizando comparativas con trabajos anteriores, que las capacitancias específicas de films tricapa PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT y PEDOT/PNMPy/PEDOT preparados según se ha descrito, son mayores que las de films monocapa de PEDOT homopolímero, PEDOT-MMT y otros nanocompuestos de PEDOT. Así pues, las tricapas PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT y PEDOT/PNMPy/PEDOT presentan gran potencial en aplicaciones como supercapacitores.

4) Mejora de la conductividad eléctrica de un polímero conductor de base heterocíclica por tratamiento térmico.

Antes del tratamiento

- a. Se ha determinado que la morfología de los films de PEDOT obtenidos en acetonitrilo consta de amplios bloques heterogéneos del polímero con elevada porosidad, mientras que en los films generados en agua aparecen pequeños bloques compactos y homogéneos con porosidad mucho menor. Además se ha medido la conductividad eléctrica de ambos tipos de films y se ha observado que los films preparados en acetonitrilo han presentado valores dos órdenes de magnitud superiores a los films obtenidos en agua. Ambos datos son consistentes.

Tras el tratamiento

- b. Se ha comprobado que la conductividad eléctrica de las muestras de PEDOT generadas, tanto en medio acetonitrilo como en medio acuoso ha aumentado tras el tratamiento térmico, como se esperaba. En el proceso de calentamiento la conductividad eléctrica aumenta, pero además, sorprendentemente, ha seguido aumentando ligeramente en el proceso de enfriamiento. Pero el aumento global ha sido diferente según el medio de generación: para el PEDOT generado en acetonitrilo ha supuesto un incremento del 80 %, mientras que para el PEDOT generado en agua ha significado un aumento de más de 8 veces el valor anterior al tratamiento. Además la conductividad se ha mantenido diversos días tras el tratamiento y las variaciones son irreversibles. Para el PEDOT generado en agua, la transición térmicamente inducida acompañada del incremento irreversible de la conductividad ha tenido lugar a sólo 50°C.
- c. Se ha detallado, a partir del diferente comportamiento de ambos tipos de muestras, que aquellas muestras de PEDOT generadas en acetonitrilo han mostrado unas imágenes SEM con un pequeño cambio por desaparición de poros pequeños, mientras que los resultados de AFM han corroborado mayor abundancia de agregados y menor porosidad. Mientras que las muestras de PEDOT polimerizadas en agua desionizada han mostrado una morfología muy compacta en las imágenes SEM, pero en los resultados AFM han aparecido aglomerados con forma poliédrica que han aumentado la rugosidad.

- d. Además se ha deducido, utilizando las técnicas de calorimetría DSC y difracción de rayos X (XRD), que para los films de PEDOT polimerizados en acetonitrilo el aumento de conductividad se debe a redistribuciones locales de las cadenas de polímero. Mientras que para los films de PEDOT generado en agua se ha demostrado que se produce un mecanismo de percolación con la formación de agregados submicrométricos que sufren un proceso de fusión y recristalización durante el enfriamiento que se ha manifestado como las partículas poliédricas aparecidas en la superficie e indicadas en el punto anterior.

Anexo

Lista de Figuras y Esquemas

Capítulo 1. Introducción

Fig. 1.1. Estructura química de diversos polímeros conductores (entre corchetes se resalta la unidad repetitiva): (a) PPy; (b) PTh; (c) PAni y (d) PA.....	4
Fig. 1.2. Estructuras químicas de pirrol y tiofeno.....	6
Fig. 1.3. (a) Estructura de los orbitales del pirrol y (b) Nubes por encima y por debajo del plano del anillo, formadas por solapamiento de orbitales.....	7
Fig. 1.4. Formas resonantes del pirrol.....	7
Fig. 1.5. Representación de los orbitales moleculares del tiofeno.....	7
Fig. 1.6. Estructuras aromáticas de (a) Pirrol (izq.) y (b) Tiofeno (der.).....	8
Fig. 1.7. Numeración de los átomos de tiofeno.....	8
Fig. 1.8. Fórmula del 3,4-etilendioxitiofeno.....	9
Fig. 1.9. Fórmula del N-metilpirrol.....	9
Fig. 1.10. Representación de orbitales electrónicos en polímeros con enlaces conjugados en la cadena principal. En naranja se representan los orbitales π a lo largo de los cuales se mueven los electrones.....	10
Fig. 1.11. Estructura del polímero PEDOT.....	11
Fig. 1.12. Fórmula de PNMPy desdopado lineal.....	12
Fig. 1.13. Estructuras del PNMPy: (a) forma dopada generada electroquímicamente con perclorato como dopante, (b) forma protonada tras un tratamiento con ácido nítrico y (c) forma reducida electroquímicamente u obtenida tras un tratamiento básico.....	13
Fig. 1.14. Esquema de la estructura de la montmorillonita.....	15
Fig. 1.15. Estructura octaédrica del MoO ₃ . (a) fase α ; (b) fase β y (c) detalle de la simetría octaédrica de la fase β	17
Fig. 1.16. Esquema del dispositivo con láser para arrastre en aceite de coco virgen utilizado en un estudio.....	22
Fig. 1.17. Esquema del sistema experimental con descarga eléctrica pulsante bipolar en fase líquida.....	23
Fig. 1.18. Esquema de formación de una micela inversa para obtener NPs de Cu.....	26
Fig. 1.19. Esquema de obtención del electrodo conteniendo NPs de Cu para la detección de H ₂ O ₂	27
Fig. 1.20. Esquema de las reacciones implicadas en el proceso de descomposición térmica del complejo [Bis(2-hidroxi-1-naftaldehidato) de cobre (II)] para obtener nanocristales de Cu con la participación de oleilamina.....	28
Fig. 1.21. Ejemplos de actuadores: a) electromecánico con metal y b) electroquimiomecánico sin metal.....	32
Fig. 1.22. Representación esquemática de los elementos componentes de un biosensor.....	33
Fig. 1.23. Representación esquemática de la transferencia de electrones en un biosensor que utiliza enzima como biomolécula.....	33
Fig. 1.24. Representación esquemática de los 10 elementos componentes de la señal en cascada que produce la nariz humana para el reconocimiento de moléculas volátiles (analitos)...	35
Fig. 1.25. Esquema de los componentes de una lengua electrónica.....	36

Fig. 1.26. Esquemas de: (A) OEIP y (B) IBJT estudiadas en modulación auditiva.....	37
Fig. 1.27. Esquema del funcionamiento de la doble función biosensor con liberación de fármacos.....	37
Fig. 1.28. Esquema con indicación de las funciones de la capa PEDOT:PSS en una batería orgánica.....	39
Fig. 1.29. Estructuras de células fotovoltaicas orgánicas fabricadas en uno de los estudios.....	39
Fig. 1.30. Esquema de una célula solar sensibilizada con colorante tipo (DSSC).....	40
Fig. 1.31. Ejemplo de célula solar bifacial sensibilizada con colorante.....	42
Fig. 1.32. Esquema de la síntesis química oxidativa de obtención de un recubrimiento atenuador de EMI con PANi y nanopartículas inorgánicas.....	43
Fig. 1.33. Esquema de un dispositivo electrocrómico ensamblado.....	44
Fig. 1.34. Esquema de un iris microóptico: a) sección transversal y b) despiece.....	45
Fig. 1.35. Estructura multicapa heterogénea de un OLED fabricado con un complejo polifluorado de Eu (III) y con una capa de PEDOT:PSS.....	45
Fig. 1.36. Esquema de síntesis, fabricación y funcionamiento de una membrana de polisulfona con un composite de PANI y óxido de grafeno reducido para el rechazo de sales disueltas en agua.....	47
Fig. 1.37. Esquema y reacciones de una pila de combustible con electrolito ácido.....	47
Fig. 1.38. Estructura del electrocatalizador de una reacción de oxidación del metanol.....	48
Fig. 1.39. Proceso oxidativo de recubrimiento de un nanotubo de carbono con PPy para obtener aplicaciones antiestáticas.....	50
Fig. 1.40. Esquema del proceso de formación de un recubrimiento de PEDOT sobre la superficie modificada de acero.....	51
Fig. 1.41. Esquema de la preparación y uso del sensor electroquímico basado en PCs.....	52
Fig. 1.42. Esquemas de capacitores: (a) convencional y (b) supercapacitor.....	53
Fig. 1.43. Diagrama Rangone que compara densidades de energía y potencia para los dispositivos de almacenamiento de carga.....	54
Fig. 1.44. Clasificación de supercapacitores.....	54
Fig. 1.45. Esquemas de supercapacitores: a) simétrico y b) asimétrico (el cátodo está constituido por un composite de un polímero conductor y dos óxidos, V_2O_5 y MnO_2).....	55
Fig. 1.46. Ejemplo de transistor electroquímico orgánico con PEDOT en su composición.....	57
Fig. 1.47. Tendencia alcista de (a) Ingresos (millones de USD) y (b) Producción (Ktm) del mercado de polímeros conductores a nivel mundial.....	58
Fig. 1.48. (a) Formación de bandas de energía según la separación interatómica para un agregado de 12 átomos. (b) Representación correspondiente de bandas de energía permitidas y prohibidas en la separación interatómica de equilibrio.....	63
Fig. 1.49. Representación de las bandas de energía de: metales, a) sodio; b) alcalinotérreos; c) material aislante y d) semiconductor.....	63
Fig. 1.50. Estructuras electrónicas de: (a) PPy neutro, (b) polarón por dopado p parcial y (c) bipolarón por dopado p total.....	65
Fig. 1.51. Transiciones electrónicas para: (a) PPy neutro; (b) polarón; (c) bipolarón y (d) PPy completamente dopado.....	65
Fig. 1.52. Formas polarón y bipolarón del politiofeno, precursor de PEDOT.....	66
Fig. 1.53. Representación de la movilidad de los portadores de carga: (A) intramolecular; (B) intermolecular y (C) contacto entre partículas.....	68

Fig. 1.54. Copolimerización de estireno con <i>s</i> -butil litio.....	70
Fig. 1.55. Esquema del proceso de polimerización por coordinación con catalizador de Ziegler-Natta.....	72
Fig. 1.56. Formación de polímero sobre el electrodo y su degradación por sobreoxidación referido a pirrol.....	75
Fig. 1.57. Polimerización de pirrol por policondensación de carbocationes radicales.....	76

Capítulo 2. Metodología experimental

Fig. 2.1. Técnica de cronoamperometría transitoria: (a) Señal fijada de salto de potencial en función del tiempo y (b) Respuesta intensidad/tiempo del sistema.....	104
Fig. 2.2. Representación del registro evolutivo de las corrientes farádica y capacitiva con el tiempo en un cronoamperograma típico.....	106
Fig. 2.3. Cronoamperometrias de PEDOT a 30 s sin agitación (azul) y con agitación de 400 rpm (rojo).....	106
Fig. 2.4. Señal triangular potencial-tiempo fijada en voltamperometría cíclica.....	107
Fig. 2.5. Voltamperograma cíclico de una disolución típica de <i>j</i> como electrolito sobre electrodo..	107
Fig. 2.6. Voltamperogramas cíclicos de EDOT y NMPy.....	108
Fig. 2.7. Cargas de oxidación (positiva) y de reducción (negativa) en un voltamperograma cíclico.....	110
Fig. 2.8. Ciclovoltamperometrias de control a 50 ciclos de soluciones $2 \cdot 10^{-3}$ M de: a) PNMPy y b) PEDOT, obtenidos con 0,1M LiClO ₄ en acetonitrilo.....	111
Fig. 2.9. Esquemas de representaciones de una cronopotenciometría genérica: (a) señal de entrada y (b) respuesta del sistema.....	112
Fig. 2.10. Esquema de conexiones entre el potencióstato-galvanostato y los electrodos de la celda electrolítica.....	115
Fig. 2.11. Detalle de las celdas electrolíticas usadas en la electropolimerización de películas de PEDOT en condiciones estáticas (izq.) o dinámicas (der.). Se observan los electrodos y el burbujeador.....	115
Fig. 2.12. Electrodo utilizados en el presente estudio. (a) De trabajo de acero inoxidable AISI 316: 1. placa larga; 2. placa corta y 3. placa para SEM con dispositivo adaptador; (b) contraelectrodo y (c) electrodo de referencia.....	116
Fig. 2.13. Montaje de la celda electroquímica conectada al potencióstato y al ordenador PC.....	118
Fig. 2.14. Potencióstato-galvanostatos AUTOLAB utilizados en los estudios experimentales: (izq.) PGSTAT101 y (der.) PGSTAT302N.....	119
Fig. 2.15. Esquema simple de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.....	121
Fig. 2.16. Fotografía del microscopio electrónico de barrido disponible en el CEMB y utilizado en este trabajo.....	122
Fig. 2.17. Esquema sencillo de un dispositivo AFM.....	123
Fig. 2.18. Modos de operación punta-muestra en la técnica AFM: (a) de contacto, (b) de no contacto y (c) intermitente o tapping.....	123
Fig. 2.19. Fotografías de los microscopios para determinación AFM marca VEECO utilizados en las caracterizaciones AFM de la presente tesis: (a) Dimension 3100 Nanoman y (b) Multimode.....	125
Fig. 2.20. Ejemplos de diagramas: (a) de Nyquist y (b) de Bode para un circuito paralelo RC con $R = 100 \Omega$ y $C = 1 \mu F$	127
Fig. 2.21. Circuito de Randles.....	127

Fig. 2.22. Diagrama de Nyquist para un sistema electroquímico (circuito de Randles). Se indican las regiones controladas por la difusión o transferencia de masa (a baja frecuencia) y por la cinética de la reacción (a alta frecuencia).....	129
Fig. 2.23. Medida de la conductividad por el método de las dos puntas: (a) circuito y (b) geometría de la lámina a medir.....	130
Fig. 2.24. (a) Montaje realizado para la medida de la conductividad por el método de las dos puntas con (b) detalle de la muestra.....	131
Fig. 2.25. Esquema eléctrico requerido para la medida de la conductividad por el método de las cuatro puntas.....	132
Fig. 2.26. Esquema de la dispersión de rayos X en una familia de planos paralelos.....	133
Fig. 2.27. Esquema de un aparato DSC.....	135
Fig. 2.28. Representación de un termograma de un polímero semicristalino. Se indican las transiciones energéticas más destacadas.....	135
Fig. 2.29. Velocidad de las fluctuaciones de la luz dispersa.....	137
Fig. 2.30. Representación de la función de correlación $C(\tau)$	138
Fig. 2.31. Esquema del funcionamiento de un analizador por dispersión de luz dinámica (DLS)...	139

Capítulo 3. Optimización de la electropolimerización de polímeros conductores

Scheme 3.1. Chemical structure of PEDOT and PNMPy.....	150
Fig. 3.1. Chronoamperograms collected for the oxidation of a 2 mM NMPy solution in acetonitrile with 0.1 M LiClO ₄ on a 4 cm ² steel electrode under stirring at 300, 400, and 500 rpm.....	153
Fig. 3.2. Chronoamperograms collected for the oxidation of 2 mM (a) EDOT and (b) NMPy solutions in acetonitrile with 0.1 M LiClO ₄ on a 4 cm ² steel electrode. Red and blue profiles correspond to the solutions stirred with a magnetic bar at 400 rpm and the quiescent solution, respectively.....	154
Fig. 3.3. Variation of weight of (a) PNMPy and (b) PEDOT films deposited on 4 cm ² steel electrode from 2 mM monomer solutions in acetonitrile with 0.1 M LiClO ₄ at constant potential of 1.40 V against the polymerization charge consumed. Materials obtained from stirred (dynamic) and quiescent (static) solutions have been considered. In each case, the productivity corresponds to the slope of the fitted straight line.....	156
Fig. 3.4. SEM micrographs of PNMPy films obtained from (a) quiescent and (b) stirred (with a magnetic bar at 400 rpm) solutions using $\theta = 100$ s.....	160
Fig. 3.5. SEM micrographs of PEDOT films obtained from (a) quiescent and (b) stirred (with a magnetic bar at 400 rpm) solutions using $\theta = 100$ s.....	160
Fig. 3.6. Control voltammograms for the oxidation of (a) PNMPy, (b) PEDOT, and (c) three-layered PEDOT/PNMPy/PEDOT films in acetonitrile with 0.1 M LiClO ₄ at 100 mV·s ⁻¹ and 25°C. Initial and final potentials: -0.50 V; reversal potential: 1.60 V. PEDOT and PNMPy films were generated for 300 s under dynamic (blue) and static (red) conditions. Dynamic conditions consist of stirring at 400 rpm in all cases. Dynamic conditions in the three-layered film were applied in the central PNMPy layer only (see text).....	162
Fig. 3.7. Variation of the loss of electroactividad (LEA) against the number of consecutive oxidation–reduction cycles (n_{redox}) for (a) PNMPy, (b) PEDOT, and (c) three-layered films.....	165
Fig. 3.8. Nyquist plots for (a) PEDOT ($\theta = 300$ s), (b) PNMPy ($\theta = 100$ s), and (c) three-layered ($\theta = 100$ s) films produced using dynamic and static conditions.....	167
Fig. 3.9. Electroactivity and electrostability (see section 2.5) of PEDOT films prepared in absence of solution agitation (static conditions) using different monomer (EDOT) and supporting electrolyte (LiClO ₄) concentrations. In all cases, electroactivity measurements are expressed as voltammetric charge per surface unit (Q).....	175

- Fig. 3.10.** Electroactivity and electrostability (see section 2.5) of PEDOT films prepared in presence of solution agitation (dynamic conditions) using a 2 mM EDOT concentration and different supporting electrolyte (LiClO_4) concentrations. Results for selected PEDOT films prepared using static conditions have been included for comparison. The polymerization time was 100 s in all cases. (b) Electroactivity and electrostability of PEDOT films prepared in absence and presence of solution agitation (static and dynamic conditions) using a 2 mM EDOT concentration and different supporting electrolyte (LiClO_4) concentrations. The polymerization time was 300 s in all cases. In both (a) and (b), electroactivity measurements are expressed as voltammetric stored charge per surface unit (Q)..... 176
- Fig. 3.11.** Variation of the weight of PEDOT films (W_{ox}) deposited onto steel from a 2 mM EDOT solution in acetonitrile with 50 or 20 mM LiClO_4 at a constant potential of 1.40 V under static and dynamic conditions against the polymerization charge (Q_{pol}) consumed. Temperature: 25 °C. The current productivity (mg of PEDOT per Coulomb of charge consumed during the electropolymerization) for each condition corresponds to the slope of the linear equation displayed for each plot..... 178
- Fig. 3.12.** 3D AFM topographic images of PEDOT films prepared using dynamic (left) and static (right) conditions. The concentration of EDOT monomer in the reaction medium was kept at 2 mM EDOT in all cases, while the concentration of supporting electrolyte was varied as is indicated..... 179
- Fig. 3.13.** (a) Photographs of the all-PEDOT SC/D device constructed using PEDOT electrodes that were obtained using agitated acetonitrile solutions with 2 mM EDOT and 50 mM LiClO_4 . The SC/D device was used to power the LED bulb for more than ~2.5 min (a video is available upon request to the authors). (b) Discharge profile for the SC/D and SC/S devices using a resistance of 1 k Ω . (c) First and tenth charge-discharge cycles for the SC/D device (the LED bulb was kept powered during the whole charge-discharge process)..... 182
- Capítulo 4. Incorporación de partículas de metal y óxido metálico
- Scheme 4.1.** Chemical structure of poly(N-methylpyrrole)..... 188
- Fig. 4.1.** High and low (inset) resolution SEM micrographs of: (a) PNMPy ($\theta_p = 180$ s); (b) $\text{PNMPy}^{\text{red}}$ ($\theta_p = 180$ s and $\theta_{\text{red}} = 60$ s); (c) Cu-NPs-PNMPy ($\theta_p = 180$ s and $\theta_{\text{Cu}} = 60$ s); and (d) PNMPy-Cu-NPs-PNMPy ($\theta_p = 180$ s and $\theta_{\text{Cu}} = 60$ s) films. (e) EDX analysis of PNMPy (red line) and Cu-NPs-PNMPy (yellow surface)..... 192
- Fig. 4.2.** Two-dimensional and 3D (left and right, respectively) AFM images of (a) PNMPy ($\theta_p = 180$ s), (b) $\text{PNMPy}^{\text{red}}$ ($\theta_p = 180$ s and $\theta_{\text{red}} = 60$ s), (c) Cu-NPs-PNMPy ($\theta_p = 180$ s and $\theta_{\text{Cu}} = 60$ s) and (d) PNMPy-Cu-NPs-PNMPy ($\theta_p = 180$ s and $\theta_{\text{Cu}} = 60$ s) films..... 194
- Fig. 4.3.** Cyclic voltammograms of Cu-NPs-PNMPy (red) and $\text{PNMPy}^{\text{red}}$ (blue) films prepared using: (a) $\theta_p = 180$ s and $\theta_{\text{Cu}} = \theta_{\text{red}} = 60$ s; (b) $\theta_p = 120$ s and $\theta_{\text{Cu}} = \theta_{\text{red}} = 60$ s; and (c) $\theta_p = 120$ s and $\theta_{\text{Cu}} = \theta_{\text{red}} = 120$ s. Voltammograms were recorded in acetonitrile solution with 0.1 M LiClO_4 using a scan rate of 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 196
- Fig. 4.4.** Variation of (a) the loss of electroactivity (LEA, in %) and (b) the measured voltammetric charge (Q , in $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$) against the number of consecutive oxidation-reduction cycles for Cu-NPs-PNMPy and $\text{PNMPy}^{\text{red}}$ films prepared by using different polymerization (θ_p), deposition (θ_{Cu}) and reduction (θ_{red}) times..... 197
- Fig. 4.5.** (a) Cyclic voltammograms and variation of (b) the loss of electroactivity (LEA, in %) and (c) the measured voltammetric charge (Q , in $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$) against the number of consecutive oxidation-reduction cycles for PNMPy-Cu-NPs-PNMPy (black) and PNMPy- $\text{PNMPy}^{\text{red}}$ (grey) bilayered films. Voltammograms were recorded in acetonitrile solution with 0.1 M LiClO_4 using a scan rate of 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 199
- Fig. 4.6.** Effective diameter (D_{eff} , in nm) as measured by DLS of exfoliated MoO_3 particles in 75:25 acetonitrile:water..... 207
- Fig. 4.7.** Variation of weight (m) of the PNMPy/ MoO_3 or PNMPy films deposited on 4 cm^2 steel electrodes from 10 mM monomer in 75:25 acetonitrile:water solutions with 0.1 M LiClO_4 at constant potential of 1.40 V against the consumed polymerization charge (Q_{pol}). The current

productivity corresponds to the slope of the fitted straight line.....	208
Fig. 4.8. For PNMPy and PNMPy/MoO ₃ films: (a) Control voltammograms registered at 25 °C in a 0.1 M LiClO ₄ acetonitrile solution; and (b) Variation of the ratio between the charge passed through the film and its mass (Q/m Eqn 1) against the number of consecutive oxidation–reduction cycles in a 0.1 M LiClO ₄ acetonitrile. Voltammograms were conducted using the following parameters: scan rate of 100 mV·s ⁻¹ ; initial and final potentials of -0.50 V; and reversal potential of 1.60 V.....	210
Fig. 4.9. Variation of the specific capacitance against the number of consecutive oxidation–reduction cycles for (a) PNMPy and (10%)MoO ₃ -PNMPy films obtained in static conditions (75:25 acetonitrile:water solutions).....	212
Fig. 4.10. (a) 2D phase AFM images of PNMPy and PNMPy/MoO ₃ films. Phase images correspond to the height images displayed in Figure 4.9. The AFM image windows are 5×5 μm ² . (b) SEM micrograph displaying a group of MoO ₃ particles, which are rarely detected at the surface, and EDX elemental analysis of the sample at the indicated positions: PNMPy film surface (light gray) and inorganic particles (line).....	213
Fig. 4.11. SEM micrographs of (a) PNMPy and (b) PNMPy/MoO ₃ after 100 consecutive oxidation-reduction cycles. (c) Backscattered micrograph of PNMPy/MoO ₃ after 100 consecutive oxidation-reduction cycles.....	214
 Capítulo 5. Desarrollo de aplicaciones para almacenamiento de energía	
Fig. 5.1. Scheme of the synthetic procedure used to prepare PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT.....	225
Fig. 5.2. TEM micrograph of PNMPy-MMT generated using $\theta_{\text{PNMPy}} = 180$ s and deposited onto a micrometric PEDOT film.....	226
Fig. 5.3. AFM images of: (a) PNMPy and (b) PNMPy-MMT films generated using $\theta_{\text{PNMPy}} = 180$ s and deposited onto a micrometric PEDOT film ($\theta_{\text{PEDOT}} = 300$ s); (c) PNMPy and (d) PNMPy-MMT films generated using $\theta_{\text{PNMPy}} = 600$ s and deposited onto a micrometric PEDOT film ($\theta_{\text{PEDOT}} = 300$ s); (e) PNMPy and (f) PNMPy-MMT films generated using $\theta_{\text{PNMPy}} = 600$ s and deposited onto a nanometric PEDOT film of $\theta_{\text{PEDOT}} = 50$ s. 2D (left) and 3D (right) topographic images.....	227
Fig. 5.4. 3D AFM topographic images of the internal PEDOT layer prepared using $\theta_{\text{PEDOT}} =$ (a) 300 s and (b) 50 s.....	229
Fig 5.5. SEM micrographs of ((a) and (c)) PNMPy and ((b) and (d)) PNMPy-MMT ($\theta_{\text{PNMPy}} = 600$ s) deposited onto an internal ((a) and (b)) nanometric and ((c) and (d)) micrometric PEDOT layer ($\theta_{\text{PEDOT}} = 10$ and 300 s, respectively), (e) SEM micrograph of the internal PEDOT layer prepared using $\theta_{\text{PEDOT}} = 300$ s.....	230
Fig. 5.6. Cyclic voltammograms for representative systems. (a) PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT and (b) PEDOT/PNMPy/PEDOT prepared using $\theta_{\text{PEDOT}} = 300$ s and $\theta_{\text{PNMPy}} = 600$ s: first control voltammogram (black solid line) and voltammogram after 100 consecutive oxidation-reduction cycles (grey dashed line). (c) PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT and (d) PEDOT/PNMPy/PEDOT prepared using $\theta_{\text{PEDOT}} = 50$ s and $\theta_{\text{PNMPy}} = 600$ s: first control voltammogram (black solid line) and voltammogram after 10 consecutive oxidation-reduction cycles (grey dashed line).....	232
Fig. 5.7. Electroactivity difference (Δ -Electroactivity) between PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT and PEDOT/PNMPy/PEDOT films prepared using the same θ_{PEDOT} (10, 40 or 100 s) and $\theta_{\text{PNMPy}} = 600$ s that initially showed an anomalous behavior (i.e. the electroactivity of the latter was higher than that of the former), against the number of consecutive oxidation-reduction cycles. After only 6-7 redox cycles, the electroactivity order is reversed.....	233
Fig. 5.8. Variation of the loss of electroactivity (LEA, Eq. 2.33) with respect to the number of consecutive oxidation-reduction cycles for (a) PEDOT/PNMPy/PEDOT and (b) PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT films prepared using θ_{PEDOT} ranging from 10 to 300 s and $\theta_{\text{PNMPy}} = 600$ s.....	234
Fig. 5.9. Specific capacitance (SC, Eq. 2.40) of PEDOT/PNMPy/PEDOT and PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT films ($\theta_{\text{PNMPy}} = 600$ s) as a function of θ_{PEDOT}	236

Fig. 5.10. Chronopotentiograms recorded for the oxidation of PEDOT/PNMPy/PEDOT and PEDOT/PNMPy-MMT/PEDOT films prepared using $\theta_{\text{PEDOT}} = 10, 50$ or 100 s and $\theta_{\text{PNMPy}} = 600$ s in acetonitrile with 0.1 M LiClO ₄ . Applied current density: $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Temperature: 25 °C.....	237
Capítulo 6. Estudio de propiedades termoeléctricas de los polímeros conductores	
Scheme 6.1	246
Fig. 6.1. Schematic circuit used for heating-cooling treatment and electrical measurements.....	248
Fig. 6.2. 3D AFM and SEM micrographs for PEDOT prepared in acetonitrile: (a,b) pristine samples; and (c,d) samples subjected to heating-cooling treatment.....	249
Fig. 6.3. 3D AFM and SEM micrographs for PEDOT prepared in water: (a,b) pristine samples; and (c,d) samples subjected to heating-cooling treatment.....	251
Fig. 6.4. Variation of the conductivity (σ) during the progressive and continuous heating (1 °C·min ⁻¹) and subsequent cooling (0.5 °C·min ⁻¹) of PEDOT films prepared in (a) acetonitrile and (b) water.....	252
Fig. 6.5. Temperature dependence of the conductivity for PEDOT prepared in (a) acetonitrile and (b) water during the heating and cooling processes. Dashed straight lines are fits to Equation 6.3.....	254
Fig. 6.6. AFM micrographs PEDOT films generated in water (a) before and (b) after the heating-cooling cycle: 2D height (left) and phase (right) images.....	255
Fig. 6.7. XRD patterns of PEDOT films generated in (a) acetonitrile and (b) water before and (b) after the heating-cooling cycle.....	257
Fig. 6.8. DSC curves of PEDOT generated in water before and after the heating-cooling cycle...	258
Fig. 6.9. Schematic representation of the re-organized experienced by PEDOT clusters (blue particles) in films prepared in water. Two possible microscopic of the percolative mechanism (see text) are depicted in (a) and (b).....	258
Fig. 6.10. Percolative mechanism in these films as the temperature increases is depicted: length of the conductive pathways between neighbour PEDOT cluster (dashed red line) increase with the temperature up to a percolation threshold, when multiple parallel pathways in large aggregates become available.....	259

Lista de Tablas

Capítulo 1. Introducción

Tabla 1.1. Conductividad eléctrica de conductores, semiconductores y aislantes a temperatura ambiente	62
--	----

Capítulo 3. Optimización de la electropolimerización de polímeros conductores

Table 3.1. Number of electrons consumed to incorporate a monomer into the polymer and to oxidize the resulting chain (n_{ox} , Eq. 1), doping level (dl ; Eq. 2), and difference between the two parameters (n_{av} ; Eq. 3).....	157
---	-----

Table 3.2. Thickness (ℓ) of PNMPy and PEDOT films electrogenerated under dynamic (stirring the generation solution with a magnetic bar at 400 rpm) and static conditions considering different polymerization times (θ).....	158
---	-----

Table 3.3. Thickness (ℓ) of 3-layered films electrogenerated under dynamic (stirring the generation solution with a magnetic bar at 400 rpm) and static conditions considering different polymerization times (θ).....	159
---	-----

Table 3.4. Charge transfer conductivity (σ_{ct} , in 10^3 S/cm) obtained by electrochemical impedance spectroscopy for PEDOT ($\theta = 300$ s), PNMPy ($\theta = 300$ s) and 3-layered films ($\theta = 100$ s per layer) electrogenerated under dynamic and static conditions.....	168
--	-----

Table 3.5. Root-mean-squared roughness (Rq), arithmetic average roughness (Ra) and the maximum roughness value ($Rmax$) of PEDOT films obtained by CA at a constant potential of 1.40 V using a 2mM EDOT acetonitrile solution, a polymerization time of 100 s and different $LiClO_4$ concentrations (20, 50 and 100 mM) and agitation conditions (dynamic and static).....	180
---	-----

Capítulo 4. Incorporación de partículas de metal y óxido metálico

Table 4.1. Density (ρ , in g/cm^3), thickness (L , in μm), root mean square roughness (Rq , in nm), average roughness (Ra , in nm), maximum roughness (R_{max} , in nm) and electrical conductivity (S/cm) of PNMPy and PNMPy/ MoO_3 films.....	209
---	-----

Capítulo 5. Desarrollo de aplicaciones para almacenamiento de energía

Table 5.1. Specific capacitances (SC , in $F \cdot g^{-1}$) of 3-layered films obtained using $\theta_{PNMPy} = 600$ s and different θ_{PEDOT} values. SC were determined for as prepared fresh samples and for samples submitted to 100 consecutive oxidation-reduction cycles.....	236
--	-----

Capítulo 6. Estudio de propiedades termoeléctricas de los polímeros conductores

Table 6.1. Thickness (ℓ), root mean square roughness (Rq), average roughness (Ra), maximum roughness ($Rmax$) and electrical conductivity (σ) of PEDOT prepared in acetonitrile and aqueous solutions before and after the thermal treatment.....	250
--	-----