



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**MORFOLOGÍA DE PELÍCULAS DE POLIPIRROL DOPADO CON  
PERCLORATO DE LITIO EN FUNCIÓN DE LAS CONDICIONES DE  
SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**QUÍMICO**

PRESENTA

**Guillermo Ortíz Rodríguez**



**MÉXICO, D.F.**

**2014**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Dr. José Alejandro Baeza Reyes

**VOCAL:** Dr. Pedro Roquero Tejeda

**SECRETARIO:** Dra. Martha Aguilar Martínez

**1er. SUPLENTE:** Dr. Julio César Aguilar Cordero

**2° SUPLENTE:** Dr. David Turcio Ortega

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO DE INGENIERÍA ELECTROQUÍMICA**

**FACUTAD DE QUÍMICA**

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**ASESOR DEL TEMA:**

**Dr. Pedro Roquero Tejeda**

**SUSTENTANTE:**

**Guillermo Ortíz Rodríguez**

Agradezco de manera especial al Prof. Julio César Aguilar Cordero, a la Profra. Martha Aguilar Martínez, al Prof. José Alejandro Baeza Reyes, al Prof. David Turcio Ortega y por supuesto al Prof. Pedro Roquero Tejeda por el tiempo invertido en la revisión de este trabajo. Todas sus críticas, comentarios y sugerencias fueron muy constructivos. Gracias.

*A Pedro.*

*Por los cafés, las charlas, la motivación  
y sobre todo por darme la oportunidad de  
asomarme al mundo de la electroquímica.*

*A mi Madre.*

*Por **todo** lo demás.*

## Contenido

Resumen . . . . .	2
Símbolos y abreviaturas . . . . .	3
<b>Introducción.</b> . . . . .	4
<b>Objetivos</b> . . . . .	7
<b>Capítulo 1: Marco Teórico</b> . . . . .	9
1.1 Sobre el estudio de la morfología en polímeros sintéticos.	9
1.2 Generalidades sobre polímeros conductores .	13
1.3 Polipirrol conductor . . . . .	22
<b>Capítulo 2: Material y Método</b> . . . . .	28
2.1 Las condiciones de síntesis . . . . .	28
2.2 Procedimiento de síntesis . . . . .	32
2.3 Sobre el análisis de resultados. . . . .	34
<b>Capítulo 3: Resultados y Discusión</b> . . . . .	37
3.1 De la presentación de los resultados . . . . .	37
3.2 Resultados comunes . . . . .	38
3.3 Secuencias de crecimiento . . . . .	48
3.4 Análisis global de resultados . . . . .	74
<b>Capítulo 4: Conclusiones</b> . . . . .	78
<b>Referencias</b> . . . . .	80
Anexo. . . . .	A-1

## Resumen

Los polímeros conductores presentan un enorme potencial de aplicación que bien podría explotarse en numerosas y diversas nuevas tecnologías en las próximas décadas. El estudio de la morfología en polímeros es importante ya que se requiere para entender la relación *síntesis-morfología-propiedades* del material.

Por dicha razón realizamos un estudio cualitativo de la relación entre la morfología y las condiciones de síntesis electroquímica de polipirrol conductor. Para esto se sintetizaron diversas películas de polipirrol dopado con  $\text{LiClO}_4$  mediante barridos de potencial sobre electrodos de acero, empleando acetonitrilo como disolvente. Las variables de síntesis electroquímica fueron la rapidez de barrido y el número de ciclos. Se hizo una caracterización cualitativa de la morfología superficial de los materiales obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido. A través de distintos experimentos se obtuvieron imágenes del polímero en distintas etapas de crecimiento.

El seguimiento de la polimerización se llevó a cabo mediante el análisis de los voltamperogramas, mediante el cálculo de la carga eléctrica transferida y mediante el estudio de la superficie con microscopía electrónica.

En general, un barrido lento conduce a estructuras porosas, mientras que con barridos rápidos se obtienen depósitos más compactos. El análisis de la carga eléctrica transferida en cada ciclo permite determinar el momento en que el depósito alcanza el área superficial máxima. Cuando el tiempo de polimerización es prolongado, la porosidad del depósito disminuye, pues se llenan de polímero los poros del material inicial. Las estructuras que se forman con los distintos barridos tienen distintas formas, entre las que se encuentran, *corales*, *glóbulos*, *hojuelas* y *bultos*.

## Símbolos y abreviaturas

$\Delta E$	Intervalo de potencial
BC	Banda de Conducción
BV	Banda de Valencia
E	Potencial del ET
$E_{\lambda}$	Potencial de inversión
EA	Electrodo Auxiliar
ER	Electrodo de Referencia
ES	Estructura Secundaria
ET	Electrodo de Trabajo
I	Corriente
ICOP	Incremento en la Corriente de Oxidación del Pirrol
IR	Infrarrojo
LiClO <sub>4</sub>	Perclorato de litio
PA	Poli(acetileno)
PANI	Poli(anilina)
PCA	Potencial de Circuito Abierto
PCN	Potencial de Corriente Nula
PEC	Polímero Electroactivo Conductor
PIC	Polímero Intrínsecamente Conductor
PICOP	Potencial del ICOP
PLED	Diodo Emisor de Luz Polimérico (Polymer Light Emitting Diode)
PPy	Poli(pirrol)
Q	Carga transferida
$r_b$	Rapidez de barrido
SCE	Electrodo Saturado de Calomel
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy)
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión (Transmission Electron Microscopy)
UV	Ultravioleta
VEQ	Ventana Electroquímica

## Introducción

Desde hace poco más de 30 años, una parte importante de la comunidad científica -que incluye equipos interdisciplinarios tanto en áreas académicas como industriales- ha dedicado sus esfuerzos a la síntesis, investigación y desarrollo de los llamados *polímeros electroactivos conductores* (PECs). Estos materiales reúnen propiedades tan diversas y significativas, que tienen un potencial de aplicación inmenso en el desarrollo de tecnología altamente sofisticada, hasta hace poco inimaginable (*Diagrama 1*). Un PEC puede llegar a poseer las propiedades eléctricas de conductores y semiconductores inorgánicos, junto con los beneficios y oportunidades que ofrecen los compuestos macromoleculares orgánicos. Por si fuera poco, también tienen otras propiedades dinámicas de gran utilidad, resultado de los distintos estados a los que puede llevarse al polímero mediante la aplicación de un potencial eléctrico externo apropiado: las propiedades electroactivas.

Para el diseño, desarrollo y aplicación de nuevos materiales<sup>1</sup>, el entendimiento y control de la relación *síntesis-estructura-propiedades* que éstos guardan es fundamental. Particularmente en el caso de los polímeros sintéticos, dado el amplio número de posibilidades de "auto-organización" que ofrecen las macromoléculas, dicha relación es aún más compleja, ya que además de la estructura molecular, la morfología que presentan también se vuelve una determinante fundamental de sus propiedades. Controlar la morfología de un polímero no es trivial, y los resultados y reglas que se encuentran para uno en particular, no necesariamente aplicarán para otro distinto [1].

La morfología como factor determinante en las propiedades de un polímero se encuentra a dos niveles distintos: en el bulto y en la superficie del material. Se puede decir que la morfología del bulto tiene mayor influencia en las propiedades físicas -por ejemplo mecánicas o eléctricas-, mientras que la morfología de la superficie tiene mayor influencia en las propiedades químicas. Esto último tiene sentido tomando en cuenta que es en la superficie del polímero donde la interacción con cualquier otra sustancia podría dar lugar a reacciones químicas específicas. En particular, el estudio de la morfología superficial de un PEC es fundamental para aplicaciones en las que se pretende controlar los eventos que ocurren en la interfase del polímero, donde la cinética de procesos de oxidación-reducción y respuesta electroquímica del material dependen, precisamente, de las propiedades de la superficie [2].

---

<sup>1</sup> En este contexto, el término *material* se entiende como cualquier componente o dispositivo en estado sólido que puede utilizarse para satisfacer alguna necesidad social [13]. Entre éstos encontramos ejemplos que van desde el acero y concreto que sostienen construcciones y la fibra óptica que hoy día permite las telecomunicaciones, hasta zeolitas utilizadas en algunos detergentes y cristales líquidos en pantallas y visualizadores.

Debido a sus propiedades dinámicas -que pueden variarse *in situ*- los PECs presentan una genuina oportunidad para desarrollar materiales sintéticos donde es posible controlar procesos y reacciones de superficie. Es por esto que pueden utilizarse en aplicaciones tan diversas que van desde la electrocatálisis, electrodos selectivos y agentes de liberación controlada de medicamentos, hasta materiales que permitan la comunicación entre sistemas a nivel molecular y biomolecular. Es decir, la base del desarrollo de materiales inteligentes [3].

Así, dada la importancia de la relación *síntesis-morfología-propiedades* para polímeros sintéticos, y siendo el polipirrol uno de los PECs más estudiados, en la literatura científica se encuentran numerosos estudios sobre la morfología de dicho polímero bajo distintas condiciones de síntesis (ver *sección 1.3.3*). Partiendo de la misma idea, en este trabajo se realizó un estudio cualitativo de la relación *síntesis-morfología superficial* para películas de polipirrol dopado, formadas mediante un método potenciodinámico, enfocándonos principalmente en el estudio de dos parámetros: el *tiempo de polimerización* y la *rapidez de barrido*.

Para valorar la influencia del tiempo de polimerización en la morfología del polímero, se obtuvieron micrografías de películas de polipirrol a distintos tiempos de crecimiento, para hacer una representación del crecimiento paulatino del polímero sobre el electrodo de trabajo, a la que llamamos *secuencia de crecimiento*. Para estudiar la relación entre la rapidez de barrido y la morfología, se hicieron distintas secuencias de crecimiento, cada una con un valor de rapidez de barrido diferente.

Se encontró que la morfología cambia principalmente de estructuras porosas a compactas con el tiempo de polimerización. En el caso de la rapidez de barrido, se encuentran microestructuras considerablemente distintas inclusive para tiempos de polimerización iguales.

## APLICACIONES POTENCIALES DE PECs [4, 5, 6]

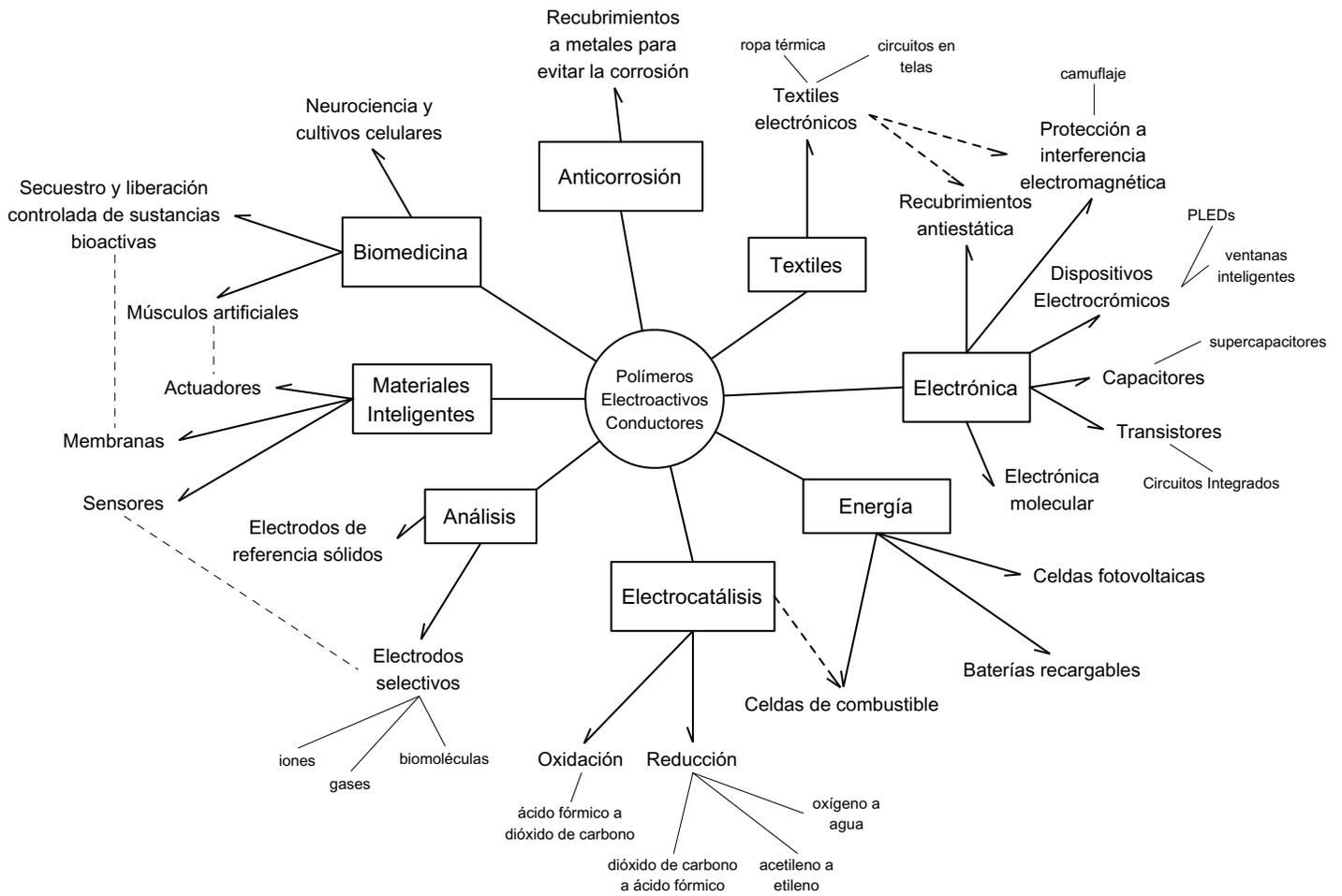


Diagrama 1: Posibles aplicaciones de los polímeros electroactivos conductores

## Objetivos

### *Objetivo general*

**Determinar cualitativamente la relación *causa-efecto* existente entre un método potenciodinámico<sup>2</sup> de síntesis electroquímica, empleado en la formación de una película de polipirrol conductor dopado con LiClO<sub>4</sub> sobre un electrodo de acero, y la morfología superficial de la misma que resulta a nivel microscópico.**

### *Objetivos particulares*

1. Sintetizar una serie de películas del polímero para encontrar, a través del voltamperograma resultante, un *intervalo de barrido de potencial* que permita la polimerización bajo las condiciones menos agresivas posibles.
2. Sintetizar una serie de películas del polímero donde los parámetros variables sean la *rapidez de barrido* y el *número de ciclos*.
3. Obtener micrografías de dichas películas mediante microscopía electrónica de barrido para describir y, tomando en cuenta el voltamperograma resultante de cada una, analizar la morfología correspondiente.
4. Determinar los parámetros de síntesis para los cuales la morfología de la película de polímero es más sensible, es decir, los que tienen una mayor influencia en la microestructura del polipirrol.

### *Justificación de los objetivos particulares*

A pesar de que la celda electroquímica que utilizamos en este trabajo se construyó tomando en cuenta varios de los muchos estudios sobre la síntesis de polipirrol conductor que se encuentran en la literatura científica, se hicieron algunas adaptaciones<sup>3</sup>. Por lo tanto, el estudio inicial para encontrar el intervalo de potencial adecuado para la síntesis del material es necesario. Además, si bien es cierto que nuestros objetivos tienen que ver principalmente con la morfología, en nuestro análisis de resultados se le da mucha importancia al voltamperograma, ya que con éste se caracterizan las películas de polipirrol, de tal manera que se pueda conocer la consistencia del producto de las distintas polimerizaciones. Es decir, el voltamperograma es una manera de saber qué tan válidas son las comparaciones entre las películas resultado de distintas síntesis.

---

<sup>2</sup> Se escogió un método potenciodinámico para la electropolimerización ya que se ha reportado que es la técnica más apropiada para obtener películas bien adheridas al electrodo de trabajo (*Sección 1.2.3*).

<sup>3</sup> Ver *nota al pie no. 1* del Capítulo 2: Material y Método.

Se han elegido la *rapidez del barrido* y el *número de ciclos* (que se puede considerar el *tiempo de polimerización* cuando el intervalo de barrido de potencial es fijo) como las variables electroquímicas a estudiar ya que junto con el *intervalo de barrido*, son los parámetros más significativos en una electropolimerización potenciodinámica.

La descripción de la morfología de la película de polímero se hace mediante Microscopía Electrónica de Barrido porque es una técnica que permite analizar de manera directa, desde un nivel micrométrico hasta cerca de uno nanométrico, el orden y estructura de la superficie de un material. Dicha descripción es suficiente para un análisis cualitativo. Por si fuera poco, debido a la naturaleza conductora del polipirrol dopado, el uso de dicha técnica no requiere de ningún tratamiento previo de la muestra, lo que permite economizar recursos.

Como se mencionó antes, en una síntesis electroquímica mediante un programa potenciodinámico, tres parámetros muy importantes son la rapidez del barrido, el intervalo de potencial y el tiempo de polimerización. Para estudiar la influencia del tiempo de polimerización en la morfología del polímero, se representará el crecimiento paulatino de éste a través de las llamadas *Secuencias de Crecimiento*<sup>4</sup>, donde el único parámetro variable debe ser el número de ciclos (y por lo tanto el tiempo de polimerización). La comparación entre las distintas secuencias de crecimiento permitirá ver las diferencias en la microestructura de las películas en función de la rapidez de barrido. Con ambos estudios se podría establecer, de manera cualitativa, a cuál de estos parámetros es más susceptible el cambio en la morfología del polímero.

---

<sup>4</sup> La descripción detallada de lo que son las *Secuencias de Crecimiento* se encuentra en la Sección 3.1.

# Capítulo 1

## **Marco Teórico**

En este capítulo se presentan conceptos en los que se basa el análisis de resultados de este trabajo. Primero se tratan aquellos relacionados con la morfología de polímeros, incluida una breve descripción de su caracterización mediante microscopía electrónica. Después se da una reseña sobre polímeros conductores y la electropolimerización mediante barridos de potencial, entre otras cosas. Finalmente, se trata específicamente al polipirrol, y su relevancia dentro de la investigación y desarrollo de polímeros conductores.

### **1.1 Sobre el estudio de la morfología en polímeros sintéticos**

Es bien sabido que la composición química y estructura molecular de cualquier sustancia determinan sus propiedades físicas, pero en el caso específico de los sólidos, éstas además dependen en gran parte de la llamada *microestructura* del material. Dicha dependencia es particularmente notable en el caso de los polímeros sintéticos, donde la variación en la microestructura de un mismo compuesto puede ser muy amplia, debido a la gran cantidad de formas en las que pueden organizarse las moléculas que lo componen<sup>5</sup> -en gran parte consecuencia del proceso de manufactura del material. Se puede decir que la microestructura del polímero es en esencia un registro único y detallado de la "auto-organización" de sus macromoléculas, así como un indicador de sus características a nivel molecular [7] y, al mismo tiempo, es un factor determinante de las propiedades físicas y mecánicas del material.

En la ciencia de materiales, el término *estructura* es ambiguo, ya que permite referirse a diferentes aspectos en el mismo material. En el caso de los polímeros, es conveniente hacer una distinción de la siguiente manera [8]:

- Estructura molecular: resultado de la síntesis química, descrita por los enlaces inter-atómicos
- Estructura conformacional: Organización espacial de la macromolécula
- Estructura cristalina o amorfa: Correspondiente a la organización de todo el conjunto de macromoléculas ya sea de manera ordenada o no.
- Estructura morfológica o *microestructura*: Corresponde al acomodo de cristales o regiones de orden y desorden en el estado amorfo. Por ejemplo, cristales en polímeros cristalinos, dominios en copolímeros de bloque o bien, regiones ordenadas, si es que las hay, en polímeros amorfos. En

---

<sup>5</sup> Una ventaja de los polímeros sobre los compuestos de bajo peso molecular es que sus propiedades no sólo dependen de su composición química. A pesar de que dos materiales poliméricos pueden tener la misma composición química, pueden diferir significativamente en otras características importantes como la distribución del peso molecular, el grado de ramificación y entrecruzamiento y la estéreo-regularidad, entre otras cosas, todas características importantes que influyen y dan versatilidad las propiedades del material [1].

cualquier material, la estructura morfológica se describe dependiendo en gran parte del aumento con el que se observa.

El término **morfología** generalmente se refiere a *forma y organización*. En el contexto de la ciencia de materiales, se refiere al tamaño, forma, distribución y asociación de unidades estructurales que se encuentran en una escala mayor a la atómica pero menor a la macroscópica [9]. Por lo tanto, el estudio de la morfología de un polímero implica caracterizar el tamaño, forma e interacción de las estructuras supramoleculares *-microestructura-* que determinan las propiedades físicas del material, y es el medio principal para entender la *organización interna* de las macromoléculas que lo componen [7].

La importancia del estudio de la morfología de un polímero radica en el hecho de que permite conocer la relación que existe entre la microestructura y las propiedades del material, y ya que ésta (la morfología) depende tanto de la composición química como del proceso llevado a cabo para obtener el producto, permite entender y controlar la estrecha relación *procesamiento-morfología-propiedades* del polímero [10], indispensable para el diseño y desarrollo de nuevos materiales.

La característica morfológica principal que distingue a los polímeros sintéticos de otros materiales como metales, cerámicos e incluso sistemas biológicos, es el desorden [11]. Debido a la falta de uniformidad molecular que presentan, la caracterización de estos materiales es mucho más compleja que la de compuestos de bajo peso molecular. A grandes rasgos, podría decirse que la caracterización de un polímero se da a cuatro niveles distintos [1]:

1. Composición y constitución: Se refiere, entre otras cosas, a la composición química, isomerismo, ramificación, y entrecruzamiento de las cadenas poliméricas. Generalmente se utilizan técnicas espectroscópicas para su determinación.
2. Distribución de peso molecular: Generalmente se determina mediante métodos fisicoquímicos en solución, por ejemplo, viscosimetría, cromatografía de exclusión molecular o técnicas de dispersión de luz. A pesar de que ésta es una característica muy importante de un material polimérico, no es posible conocerla para polímeros insolubles, como la mayor parte de los polímeros conductores.
3. Propiedades de bulto: Se refiere a propiedades como grado de cristalinidad, dureza, densidad, temperatura de transición vítrea, etc. Para determinarlas se usan tantas técnicas y tan variadas como las propiedades mismas. En el caso del grado de cristalinidad se utilizan técnicas de difracción de radiación.
4. Morfología: Se utiliza principalmente la microscopía, ya sea óptica o electrónica, dependiendo de la resolución a la que se quiera ver el polímero.

### *Caracterización de la morfología de polímeros*

Actualmente existe una amplia variedad de técnicas de microscopía que permiten resolver detalles que van desde la escala milimétrica hasta la sub-nanométrica [9] (*Figura 1.1*), y la elección de alguna dependerá de qué es lo que se quiere ver específicamente. El estudio de la morfología de un material generalmente se hace con microscopía electrónica debido al elevado poder de resolución (aumento) y contraste (posibilidad de distinguir estructuras) con el que se generan las imágenes de la microestructura del material.

Las técnicas más usadas en microscopía electrónica son la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). En TEM, la imagen que se genera es resultado de medir la intensidad de un rayo de electrones que pasa a través de una muestra transparente, proceso análogo a la formación de una imagen con luz que pasa a través de una diapositiva en un proyector, por lo tanto, permite estudiar la morfología en el bulto del material. En SEM, la imagen generada es resultado de medir la intensidad de una señal emitida por la superficie, consecuencia de la interacción de un rayo de electrones con la muestra [12], de tal manera que permite el estudio morfológico de la superficie o topografía del material.

Debido a que la muestra que se analiza mediante MET debe ser transparente al rayo de electrones, ésta no debe tener un grosor mayor a  $10^3 nm$ , lo que hace de la preparación de la muestra una tarea complicada. En contraste, en MEB se pueden analizar muestras de hasta  $5 cm$  de espesor [13] ya que lo que se observa es la superficie, siendo el único requisito que el sólido sea estable en condiciones de vacío y que sea un material conductor. Si el material en cuestión no es un conductor eléctrico, es necesario recubrirlo con una capa delgada de algún material conductor como oro o carbón, requisito necesario para casi todos los polímeros orgánicos, con la notable excepción de los polímeros conductores.

### *Microscopía Electrónica de Barrido*

El hecho de ser ésta una técnica versátil, que permite realizar análisis de distintos tipos, y que las imágenes que produce son de alta resolución con alta profundidad de campo, además de que la preparación del espécimen para análisis es relativamente sencilla, hace de ésta una de las técnicas más usadas en el análisis de superficies [1].

El microscopio electrónico de barrido interpreta distintas señales resultado de la interacción del *rayo-sonda* de electrones -que barre la superficie- con la muestra en cuestión (*Figura 1.2*), de las cuales las tres principales son: electrones retrodispersados, electrones secundarios y rayos-x [9]. De éstas, los rayos-x se utilizan para hacer análisis elemental, y sólo los electrones, ya sea secundarios o

retrodispersados, se utilizan para generar imágenes. Las imágenes que comúnmente se obtienen mediante SEM tienen la apariencia de ser fotografías de la muestra iluminada por una luz desde la posición del detector, pero tomadas desde la posición de la fuente de electrones (*Figura 1.2*) [9].

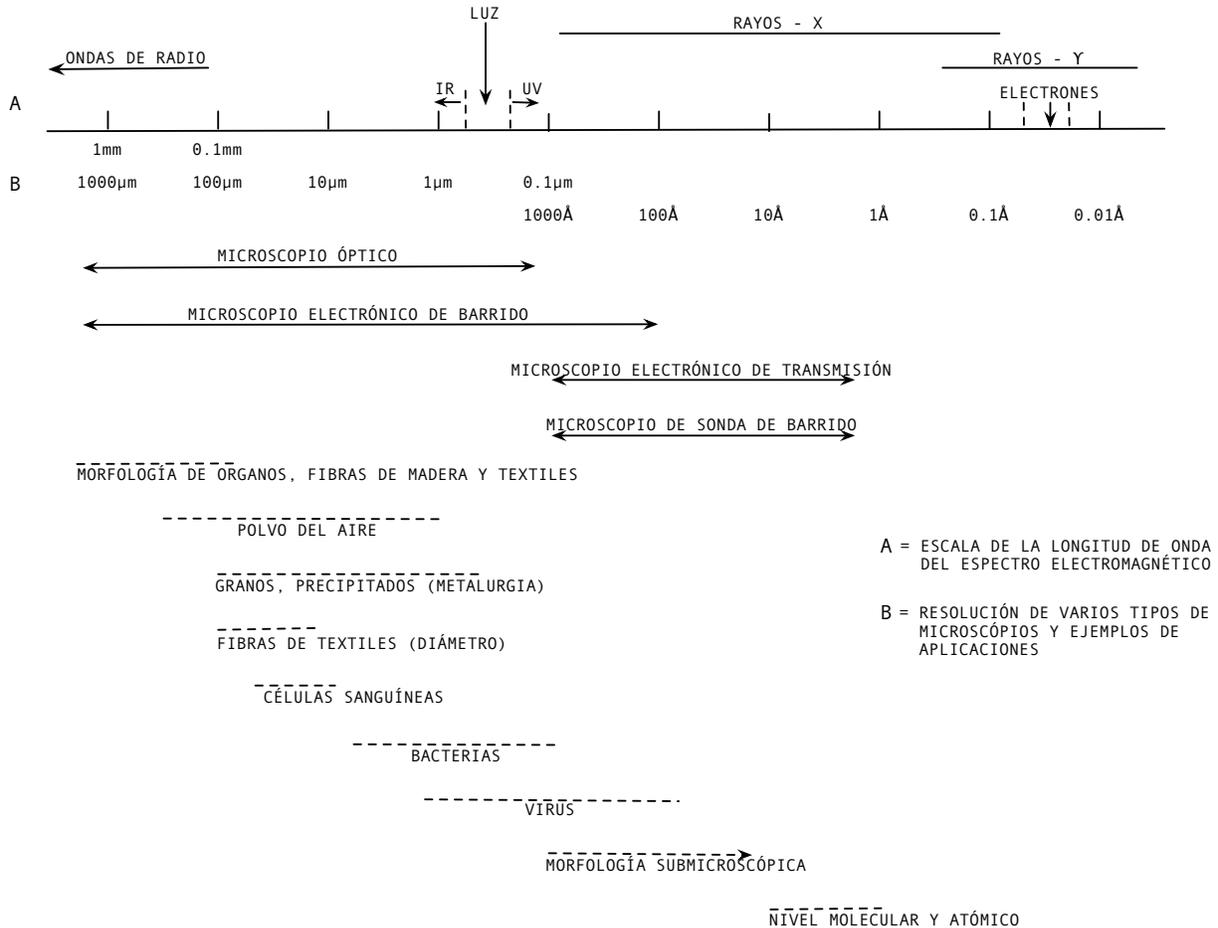


Fig. 1.1. Espectro electromagnético y resolución de distintos microscopios. (Adaptado de [12])

Los *electrones retrodispersados* son electrones que provienen del rayo-sonda y han sido dispersados por los núcleos de los átomos de la muestra a tal grado que escapan de la superficie. Ya que el coeficiente de dispersión depende de la masa atómica del elemento con el que interacciona, los electrones retrodispersados generan una imagen de elevado contraste que esta determinado por el número atómico de los elementos que componen al material, y permite observar diferentes fases químicas de éste [1]. Por lo tanto, la formación de imágenes con electrones retrodispersados, junto con el análisis de rayos X, es una herramienta poderosa para determinar la composición local (es decir, la región sobre la que incide el rayo-sonda) de la muestra.

Los *electrones secundarios* son electrones que emite la muestra como resultado de su interacción con el rayo-sonda de electrones. El número de electrones secundarios emitidos depende del ángulo que cada elemento de superficie forma con respecto al rayo de electrones incidente [12]: si el rayo-sonda llega a una región con alguna protuberancia, pico o borde, habrá más electrones que interaccionen con la superficie, y como resultado habrá más electrones secundarios, lo que se traduce en una imagen con más brillo; por el contrario, si el rayo-sonda llega a una región plana o depresión, la imagen resultante será más oscura. Por lo tanto, el brillo y contraste de cada punto en la imagen está determinado por la topografía del material [1], y por esta razón es ésta la señal que generalmente se utiliza para estudiar la morfología superficial de la muestra.

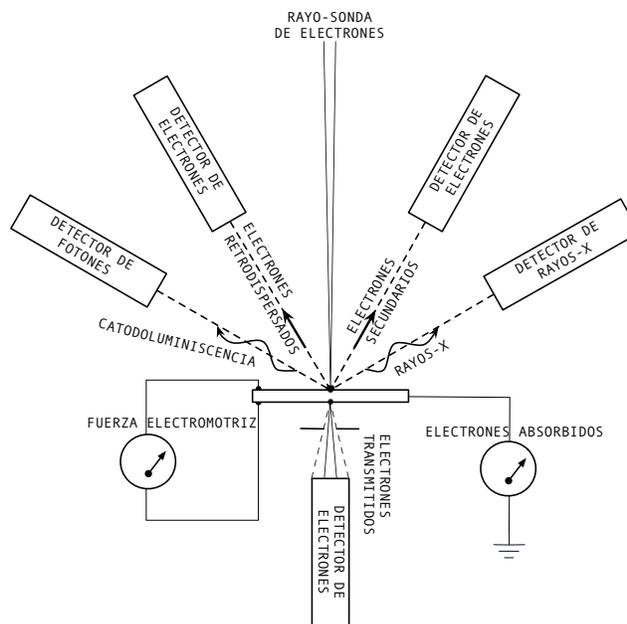


Fig. 1.2. Señales producidas en MEB por la interacción del rayo-sonda con el espécimen. (Adaptado de [12])

## 1.2 Generalidades sobre polímeros orgánicos conductores

Actualmente, cuando hablamos de polímeros conductores nos referimos a polímeros orgánicos sintéticos que, debido a su estructura molecular, poseen conductividad eléctrica elevada, cercana a la de los metales. Dicha propiedad es inherente a las macromoléculas que componen al material<sup>6</sup>, por lo que también se les conoce como *polímeros intrínsecamente conductores* (PICs).

Es curioso que los llamados polímeros conductores sean, en realidad, materiales semiconductores. Es decir, son materiales que en estado puro tienden a ser aislantes, pero que al modificar su estructura mediante la adición o sustracción de un electrón a algunos de sus átomos -proceso que en la física del estado sólido se conoce como *dopado*- pueden convertirse en buenos conductores eléctricos [14].

Todos los polímeros intrínsecamente conductores tienen una característica en común que los diferencia del resto de los polímeros orgánicos: contienen un sistema extendido de enlaces dobles conjugados (*Figura 1.3*) -por lo que también se les llama *polímeros  $\pi$ -conjugados*- que tiene como consecuencia la deslocalización de los electrones  $\pi$  a lo largo de toda la cadena polimérica. Se puede decir que debido a

<sup>6</sup> También se han desarrollado materiales poliméricos (resinas) que conducen electricidad mediante el uso de aditivos como polvos de metales o grafito, sin embargo, en estos casos la conductividad no es una propiedad inherente al material [1].

dicho sistema conjugado hay una nube de electrones que se extiende a lo largo de toda la macromolécula, donde éstos tienen libertad de movimiento [15].

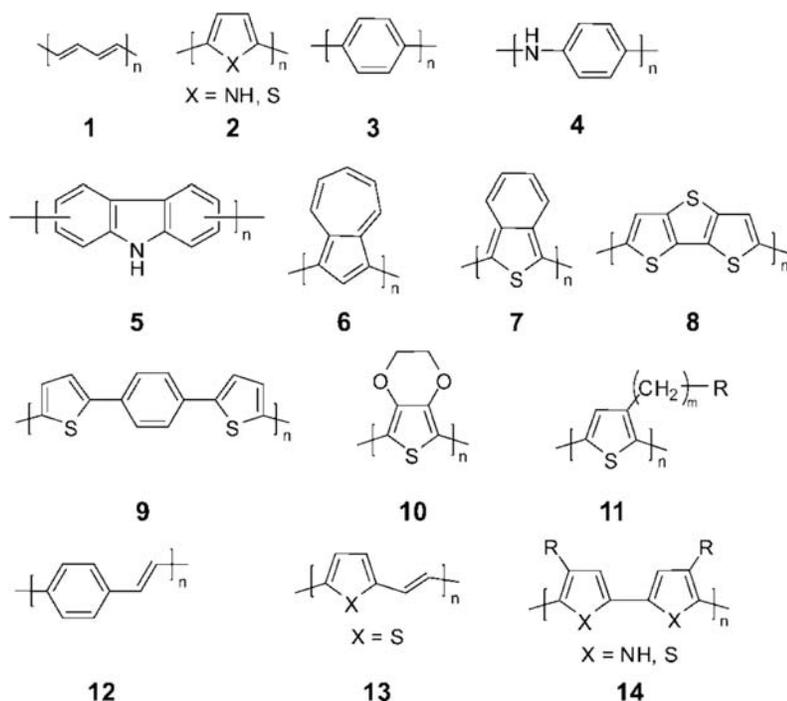


Fig. 1.3. Algunos polímeros conjugados precursores de polímeros conductores. 1, poli(acetileno) (PA); 2, poli(pirrol) (PPy), poli(tiofeno) (PTh); 3, poli(*p*-fenileno) (PPP); 4, poli(anilina) (PANI); 5, poli(carbazol); 6, poli(azuleno); 7, poli(isotriptyleno); 8, poli(ditienotiofeno); 9, poli(ditienilbenceno); 10, poli(etilendioxitiofeno) (PEDOT); 11, poli(3-alkiltiofeno); 12, poli(fenilenvinileno) (PPV); 13, poli(tienilenvinileno); 14, poli(bipirrol), poli(bitiofeno). (Tomado de [19])

Para sintetizar un polímero conjugado se necesitan monómeros que contengan enlaces dobles, triples o grupos aromáticos. Desde la perspectiva del desarrollo de nuevas aplicaciones, la polimerización de compuestos simples y baratos es de mayor interés [6], es por esto que los polímeros conductores más estudiados son el *poli(acetileno)*, la *poli(anilina)*, el *poli(pirrol)*, el *poli(tiofeno)* y el *poli(fenilenvinileno)* [16].

El sistema de enlaces dobles conjugados, aunque necesario, no es suficiente para que el polímero sea un material conductor. El origen de la conductividad de un polímero conjugado surge de la pérdida o ganancia de electrones de la molécula [17], es decir, también es necesario alterar el estado de oxidación del polímero conjugado mediante una reacción redox, proceso que, en analogía con los semiconductores inorgánicos, se llama dopado.

El dopado es esencialmente una reacción de transferencia de carga que origina la oxidación (dopado-*p*) o reducción (dopado-*n*) parcial de la cadena polimérica, con el consecuente cambio en las propiedades eléctricas del material. De acuerdo con el requisito de la neutralidad eléctrica, la creación de carga a lo largo de la cadena polimérica sólo es posible si puede ser compensada por una carga opuesta, que

generalmente proviene de una especie iónica [18] presente en el medio de polimerización<sup>7</sup>. Es decir, la transferencia de electrones que sucede en la interfase metal|polímero va acompañada de una transferencia de iones en la interfase polímero|electrolito [6]. Los iones se difunden hacia el seno del polímero y, dependiendo del grado de dopado, la cantidad de éstos que se introducen puede ser tan alta como 50% w/w [4]. Dicho contraíón, aunque influye en la conductividad [19], no participa en el proceso de conducción eléctrica del material [16].

En la mayoría de los casos, es necesario oxidar al polímero conjugado para que se vuelva conductor - como es el caso del poli(pirrol), el poli(tiofeno) y la poli(anilina)-, aunque también hay algunos casos contados donde es necesario reducirlo -como es el caso del poli(parafenilenvinileno) y el poli(paraxilileno)- [19].

En general, los polímeros conductores son materiales insolubles e infusibles, propiedades que también son consecuencia del sistema de enlaces dobles conjugados, que hace que las cadenas poliméricas sean moléculas planas, rígidas y con interacciones intermoleculares más fuertes que las que existen entre las de polímeros saturados [20]. Además, el grado de entrecruzamiento de los PICs suele ser elevado (*Figura 1.7*). Por esta razón, a diferencia de los polímeros orgánicos sintéticos comunes, son difíciles de procesar. Es posible hacer polímeros conductores solubles añadiendo sustituyentes apropiados a las unidades monoméricas [15], lo que eventualmente permitiría combinar propiedades características de los metales -la elevada conductividad eléctrica- junto con otras típicas de los plásticos -bajo costo, versatilidad en la síntesis química, facilidad de procesamiento y flexibilidad [21].

### 1.2.1 Propiedades eléctricas de los polímeros conductores

La conductividad eléctrica en materiales sólidos es una de las propiedades físicas con uno de los intervalos de medición más amplios, donde se encuentran diferencias que pueden ser mayores a 25 órdenes de magnitud ( $10^{25}$ ). Por ejemplo, entre los elementos químicos, el azufre presenta una conductividad en el orden de  $10^{-18} S/cm$ , mientras que la plata se encuentra en el orden de  $10^6 S/cm$  [22]. Así, dependiendo de la conductividad que presenta un material, éste puede clasificarse como conductor, semiconductor o aislante (*tabla 1*).

La importancia de los polímeros conductores radica en el hecho de que dependiendo de qué tanto han sido dopados, pueden caer dentro de cualquiera de las tres categorías (*Figura 2.4*). En general, los

---

<sup>7</sup> En el lenguaje familiar de los químicos, un polímero conductor dopado no es más que una sal con un par iónico, uno de los cuales es un buen conductor de electricidad (el polímero), y el otro es el contraíón de una sal presente en el medio [17].

valores máximos de conductividad que se alcanzan comúnmente para los PICs van de 100 a 300 S/cm, aunque también se han reportado valores mayores a 1000S/cm [19].

Para explicar las propiedades eléctricas de los sólidos generalmente se recurre a la *teoría de bandas*, y en el caso específico de los polímeros conductores, junto con ésta se utiliza el llamado *modelo del bipolarón*<sup>8</sup>. De acuerdo con dicha teoría, las propiedades eléctricas de un material dependen de cómo los electrones llenan las llamadas *bandas de energía*: la conductividad elevada de los metales es resultado de una *banda de conducción* (BC) parcialmente llena o una *banda de valencia* (BV) parcialmente vacía. Un polímero conjugado tiene una brecha entre BV y BC similar a la de semiconductores y aislantes tradicionales, por lo tanto, no es un buen conductor eléctrico [16].

**Tabla 1** Conductividad de algunos materiales comunes a temperatura ambiente (20 °C) [23]

Material	Conductividad (S/cm)
<i>Metales típicos</i>	
Plata	$0.62 \times 10^6$
Cobre	$0.59 \times 10^6$
Aluminio	$0.36 \times 10^6$
Tungsteno	$0.19 \times 10^6$
Hierro	$0.10 \times 10^6$
Platino	$0.09 \times 10^6$
Manganina <sup>a</sup>	$0.02 \times 10^6$
<i>Semiconductores típicos</i>	
Silicio puro	$0.40 \times 10^{-5}$
Silicio tipo- <i>n</i> <sup>b</sup>	$0.11 \times 10^2$
Silicio tipo- <i>p</i> <sup>c</sup>	$0.36 \times 10$
<i>Aislantes típicos</i>	
Vidrio	de $10^{-10}$ a $10^{-16}$
Poliestireno	$<10^{-16}$
Cuarzo fundido	$\approx 10^{-18}$

<sup>a</sup>Una aleación de cobre, manganeso y níquel.

<sup>b</sup>Silicio puro dopado con impurezas de fósforo para tener una densidad de transportadores de carga de  $10^{17} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

<sup>c</sup>Silicio puro dopado con impurezas de aluminio para una densidad de transportadores de carga de  $10^{17} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

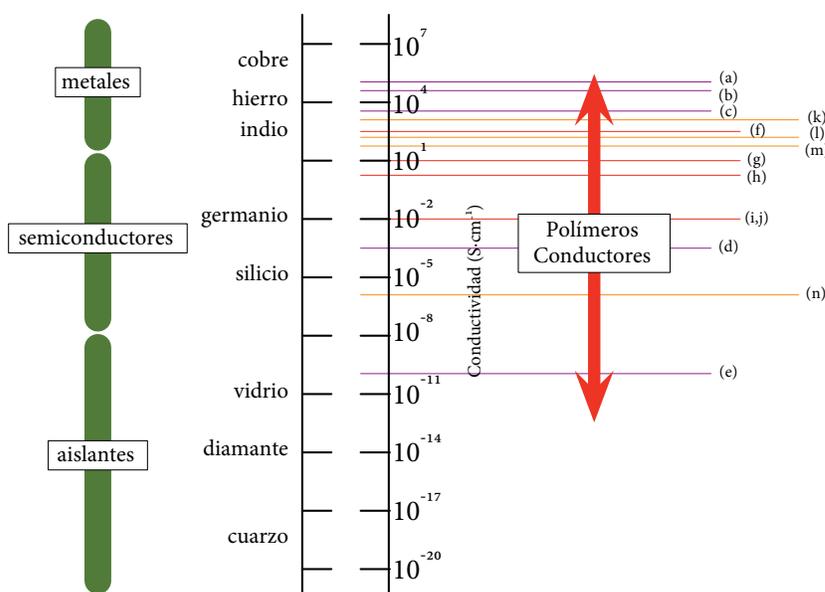


Fig. 1.4. Comparación de la conductividad entre algunos materiales comunes y algunos polímeros conductores. (a), (b), (c), (d) y (e) son PA; (f), (g), (h) y (i, j) son PANI; (k), (l), (m) y (n) son PPy. (Adaptado de [15, 38])

Cuando un electrón se sustrae de un polímero conjugado (dopado-*p*), se genera un radical-catión cuya energía se encuentra en un nivel dentro de la brecha. Éste recibe el nombre de *polarón*, y se comporta

<sup>8</sup> Estrictamente, la *teoría de bandas* y el *modelo del bipolarón* aplican para sistemas isotrópicos (ordenados en tres dimensiones), es decir, para sólidos cristalinos. La estructura de los polímeros conductores comúnmente es anisotrópica [15], sin embargo, si se utilizan con tiento, es posible utilizarlos para explicar el mecanismo de conducción eléctrica en estos materiales.

como una partícula cargada. Si se sustrae otro electrón al polímero se genera un dicación<sup>9</sup>, llamado *bipolarón*<sup>10</sup>. De manera muy simple, podría pensarse que en la presencia de un campo eléctrico, éstos se mueven a lo largo de la macromolécula mediante el rearrreglo de los enlaces dobles en el sistema conjugado (*Figura 1.5a*) [16].

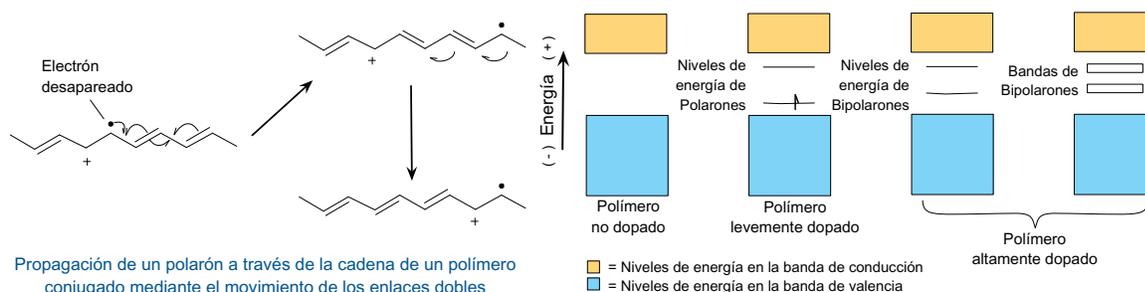


Fig. 1.5. a) Propagación de un polarón a través del poliacetileno dopado. b) Diagrama que representa el estado dopado de un polímero conductor de acuerdo con la teoría de bandas y el modelo del bipolarón. (Adaptado de [16])

Puesto que los polarones y bipolarones pueden moverse a lo largo de una cadena polimérica, se han definido como cuasipartículas transportadoras de carga [17]. Cuando se forma un gran número de bipolarones, sus respectivas energías se encuentran en niveles que se superponen -todos dentro de la brecha-, por lo que se generan bandas intermedias (una superior y una inferior) (*Figura 1.5b*). El modelo del bipolarón predice que con un alto grado de dopado, las bandas intermedias se ensanchan y se unen con la BV y BC, lo que produce una nueva BV parcialmente vacía y, por lo tanto, una transición a propiedades eléctricas similares a la de los metales [19].

La conductividad eléctrica de un material es proporcional al producto de la concentración y movilidad de los transportadores de carga. Al mismo tiempo, la movilidad de los transportadores de carga es proporcional al grado de cristalinidad del material [17]. Aunque la concentración de los transportadores de carga cuando un polímero conductor está altamente dopado (de  $10^{21}$  a  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ ) es por lo menos cuatro órdenes de magnitud mayor que los semiconductores inorgánicos (*tabla 1*), las conductividades eléctricas de muchos polímeros conductores se encuentran en el mismo orden que las de los semiconductores inorgánicos comunes, lo que implica que en los polímeros la movilidad de los transportadores de carga es baja, consecuencia del pobre grado de cristalinidad del material, así como de otros defectos [20].

<sup>9</sup> Al sustraer otro electrón también es posible la formación un segundo catión radical en algún otro sitio de la cadena polimérica, sin embargo, la formación del dicación está energéticamente favorecida, es decir, se requiere un potencial menor para formar un dicación a partir del catión radical, que otro catión radical nuevo [19].

<sup>10</sup> En la literatura electroquímica, la descripción de la carga (dopado) y transporte de carga en un polímero conjugado está dominada por el modelo del bipolarón, sin embargo, aún es controversial. Este modelo es popular entre químicos, ya que se basa en estructuras químicas (cationes y dicaciones) y la aplicación de estados redox localizados [19].

En un polímero conductor, la movilidad total de los transportadores de carga depende de dos factores: la movilidad intracadena -transporte de carga dentro de la cadena- y la intercadena -que corresponde a la transferencia de carga entre cadenas vecinas. En la presencia de un campo eléctrico, los transportadores de carga comienzan a moverse necesariamente a lo largo de la cadena polimérica mediante el rearreglo de los enlaces dobles conjugados (*Figura 1.5a*); si alcanzan un defecto o el final de la cadena, entonces los transportadores de carga deben brincar a alguna otra cadena. Por lo tanto, el total de la conductividad depende de la combinación de los componentes inter e intramoleculares.

La movilidad intracadena está restringida por los defectos químicos y conformacionales en la estructura de la cadena polimérica, de los cuales muchos se forman durante la polimerización. Dichos defectos rompen con la planaridad y linealidad de la cadena, lo que reduce la deslocalización de los electrones- $\pi$  [20]. Entonces, si se pretende alcanzar mayor conductividad en los polímeros conductores, es necesario mejorar la movilidad y, por lo tanto, la estructura conformacional de la macromolécula.

### 1.2.2 Otras propiedades de los polímeros conductores

En general, el proceso de carga y descarga -dopado y desdopado- de un polímero conductor no sólo modifica las propiedades eléctricas del polímero, también puede afectar las propiedades ópticas, iónicas, químicas, magnéticas, e incluso mecánicas del material (*Tabla 2*). Esto se debe a que dicho proceso tiene como consecuencia una severa reorganización de las macromoléculas [18].

Ya que frecuentemente el cambio de dichas propiedades distintas a la conductividad se manipula mediante la aplicación al material de un potencial externo adecuado, es pertinente llamarlas *propiedades electroactivas*, para distinguirlas de la *propiedad conductora* de los PICs<sup>11</sup>. Específicamente, éstas pueden ser:

- **Propiedades electrocromáticas:** El cambio en la estructura electrónica de la molécula debido al dopado y desdopado determinan la longitud de onda de absorción óptica del polímero [24] y por lo tanto, su color. Por ejemplo, la polianilina presenta una gama de colores amplia debido a las muchas formas de oxidación y protonación que presenta [16].
- **Propiedades electromecánicas:** Debido a la difusión de iones hacia dentro o hacia afuera de la matriz polimérica, estos materiales cambian de volumen en el proceso de dopado, por lo que también son actuadores eléctricos. Un actuador es aquel que responde a un estímulo eléctrico con cambios en la forma o tamaño [20].

---

<sup>11</sup> Estrictamente, la propiedad conductora de los PECs también es una propiedad electroactiva (resulta de la aplicación del potencial externo). El término es ambiguo y en la literatura se aplica de distintas maneras.

- Otras propiedades: La difusión de iones a la matriz polimérica hace de estos materiales buenos conductores iónicos, que pueden utilizarse como electrolitos sólidos. Por la misma razón, son buenos para almacenar carga eléctrica [24].

**Tabla 2.** Cambios típicos observados en las propiedades de los PECs consecuencia de la estimulación eléctrica requerida para cambiar entre su estado oxidado y reducido. (Adaptado de [4, 6])

Propiedad	Cambio típico	Aplicación potencial
Conductividad electrónica	de $10^{-7}$ a $10^3$ S/cm	Sensores, componentes electrónicos
Volumen	10%	Actuadores electromecánicos
Color	Desplazamiento de 300nm en banda de absorción	Pantallas, ventanas inteligentes
Mecánica	Transición de dúctil a frágil	-----
Permeabilidad iónica	De 0 a $10^{-8}$ mol · cm <sup>-2</sup> · s <sup>-1</sup> en solución	Membranas
Conductividad iónica	De menor a mayor	
Tensión superficial	De hidrofóbica a hidrofílica	

Igual que la conductividad del polímero, las propiedades electroactivas pueden manipularse mediante la aplicación del potencial externo (para inducir la oxidación o reducción del material), por lo que éstas pueden "activarse" o "desactivarse" a voluntad, como interruptores moleculares [3]. El poli(pirrol), el poli(tiofeno) y la poli(anilina) son excelentes ejemplos de *polímeros electroactivos conductores* (PECs) [25]. Estos polímeros han demostrado tener el potencial para desarrollarse en sistemas y materiales inteligentes, así como en otras aplicaciones importantes (*Diagrama 1*).

### 1.2.3 Síntesis de polímeros conductores

La síntesis de polímeros conductores puede darse por vía química, con algún oxidante como PbO<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, quinonas o persulfatos<sup>12</sup>, o por vía electroquímica en una celda de electrólisis<sup>13</sup>. Igual que todos los procesos de polimerización, ésta se describe en tres etapas fundamentales: iniciación, propagación y terminación. En principio se asume que para un monómero determinado el mecanismo de la reacción será el mismo, sin importar la técnica utilizada [17]. La polimerización química generalmente resulta en polvos o dispersiones coloidales del polímero conductor, mientras que de la electropolimerización se obtiene una película delgada de polímero conductor adherida al electrodo [20].

#### *Electropolimerización de polímeros conductores*

La polimerización por vía electroquímica es conveniente ya que aparte de ser un método limpio y relativamente sencillo, permite tener control sobre la morfología y el espesor de la película, la conductividad del material y, sobre todo, permite tener control sobre el estado de oxidación -es decir el

<sup>12</sup> Con oxidantes como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o ácido para oxidar al pirrol y formar polipirrol, resulta un polímero aislante, debido a la saturación del polímero ya sea por hidrógeno u oxígeno, lo que destruye el sistema conjugado debido a la formación de defectos, limitando la conductividad [26].

<sup>13</sup> También se han reportado polimerizaciones en plasmas, mediante reacciones en fase gaseosa sin oxidantes químicos [20].

grado de dopado- del polímero resultante [4, 24]. Dependiendo de si el polímero conjugado debe oxidarse (dopado-*p*) o reducirse (dopado-*n*) para ser conductor, una electropolimerización puede darse mediante una oxidación anódica o, en contados casos, mediante reducción catódica [19]. La oxidación anódica es la más frecuente debido a que la mayoría de los polímeros conductores conocidos requieren de dopado-*p* para ser conductores.

Una de las grandes ventajas de la electropolimerización mediante oxidación anódica es que, debido a que el potencial necesario para la oxidación del monómero -es decir, para la polimerización- es mayor que el requerido para la oxidación del polímero -es decir, el dopado '*p*'-, y que es el mismo electrolito soporte el que aporta los iones dopantes que se introducen a la matriz polimérica [24], ambos procesos suceden simultáneamente [16, 19].

A pesar de tener muchas ventajas, en la electropolimerización de PECs es muy difícil reproducir materiales que exhiban propiedades estructurales y electroquímicas idénticas: incluso pequeñas variaciones de parámetros experimentales como la temperatura, el potencial del electrodo para la oxidación del monómero o la concentración del monómero producen cambios significativos en las características químicas y físicas del polímero [19]. Por lo tanto, en una síntesis electroquímica se requiere de un estricto control de todos los parámetros experimentales, específicamente [17]:

- En la celda: Disolvente, electrolito soporte, electrodo auxiliar, electrodo de referencia, temperatura, presión, pH.
- Variables electroquímicas: Potencial de oxidación del monómero (potencial de formación), tiempo, electrodo de trabajo, numero de ciclos, densidad de corriente, adsorción.
- Otros: la pureza del medio, presencia de agentes protonantes, oxígeno, atmósfera inerte, etc.

Particularmente, el potencial del electrodo es importante, ya que determina la longitud y estructura de la cadena polimérica. Potenciales de oxidación muy elevados propician la formación de intermediarios muy cargados y reactivos, lo que lleva a la formación de defectos en las cadenas y polímeros con un alto grado de entrecruzamiento. La segunda propiedad más importante es la temperatura, cuya influencia en la cinética de la reacción y propiedades resultantes, incluyendo la morfología, es considerable [19].

Son tres las técnicas fundamentales con las que puede hacerse una electropolimerización: galvanostática (a corriente constante), potenciostática (a potencial constante) o potenciodinámica (mediante barridos de potencial). La preferencia de alguna técnica sobre otra no es trivial, ya que tanto las propiedades electrónicas como la morfología del polímero resultante están en función del método

electroquímico utilizado [19]. En la mayoría de los casos, la técnica de barridos de potencial ha resultado más apropiada en la preparación de electrodos recubiertos de películas de polímero [17].

#### *Electropolimerización mediante barridos de potencial*

La polimerización mediante barridos de potencial, o potenciodinámica, se caracteriza por un cambio regular cíclico en el potencial del electrodo de trabajo durante la formación del polímero (*Figura 4.3*). La película de polímero que crece sobre la superficie del electrodo cambia entre los estados neutro (aislante) y dopado (conductor) de manera continua, lo que ocasiona la expansión y compactación periódica de la estructura debido a la difusión de disolvente y electrolito hacia o desde la matriz polimérica, de tal manera que con este método se favorece la formación de cadenas desordenadas [17].

En vista de que el experimento potenciodinámico se lleva a cabo con un potenciostato, del voltamperograma resultante se obtiene, entre otras cosas, información simple acerca de la tasa de crecimiento del polímero. El aumento en la corriente con cada ciclo de un experimento de múltiples barridos (*Figura 5.5*) es una medida directa del aumento de superficie accesible y, por lo tanto del número de sitios redox del polímero [17].

#### 1.2.4 Aplicaciones

Ya que comparten propiedades tanto de semiconductores inorgánicos como de polímeros sintéticos "tradicionales" -dos de los grupos de materiales más importantes en la actualidad-, y que poseen el resto de las propiedades electroactivas antes mencionadas, los polímeros intrínsecamente conductores tienen un potencial inmenso en lo que a aplicaciones tecnológicas se refiere (*Diagrama 1*).

**Tabla 3** Aplicaciones típicas de los PECs. (Adaptado de [25])

Propiedades conductoras	Propiedades electroactivas
Materiales electrostáticos	PLEDS
Circuitos impresos	Baterías recargables
Protección de interferencia electromagnética	Electrolitos sólidos
Semiconductores poliméricos	Dispositivos fotovoltaicos poliméricos
Adhesivos conductores	Actuadores/interruptores poliméricos
Electrónicos activos (diodos, transistores)	Protección anticorrosiva
FET poliméricos	Supercapacitores
Dispositivos de dispensado controlado	Dispositivos electroópticos
Nanofibras y textiles conductores para fábrica	Sensores químicos y térmicos
Cableado de aeronaves	Sensores bioquímicos
Nervios Artificiales	Dispositivos de memoria orgánicos
	Recubrimientos y textiles inteligentes
	Músculos artificiales

En la *tabla 3* se muestran algunas aplicaciones en las que podrían utilizarse polímeros conductores sacando provecho ya sea de sus propiedades conductoras o electroactivas. Aunque el potencial de los

PECs para aplicaciones tecnológicas es muy amplio, su inherente dureza y baja solubilidad complica su manipulación, y por lo tanto procesarlos es aún muy complejo [19]. Particularmente, el polipirrol, el politiofeno y la polianilina han pasado por diferentes procesos de investigación y desarrollo, optimización, escalamiento y producción [26].

### 1.3 Polipirrol conductor

Por lo menos desde 1916 se sabe que el pirrol es capaz de polimerizar mediante un oxidante químico [27]; desde 1963 se tienen reportes de las propiedades eléctricas del polipirrol [28] y, por lo menos desde 1968, se tienen reportes de polipirrol conductor ( $\approx 10$  S/cm) sintetizado por vía electroquímica [29]. A pesar de esto, no fue sino hasta 1979 que se reportó la síntesis electroquímica de películas estables de polipirrol con conductividad elevada ( $\approx 10^2$  S/cm) fuertemente adheridas a un sustrato metálico [30]. Desde entonces, el polipirrol se considera como un excelente candidato para el desarrollo de nuevos materiales y tecnologías<sup>14</sup>, por lo que es uno de los polímeros conductores más estudiados.

#### 1.3.1 Propiedades del polipirrol conductor

El polipirrol conductor es un polímero estable en el aire<sup>15</sup> a condiciones normales de temperatura y presión, y también hasta temperaturas de  $300^\circ\text{C}$  [31]. Normalmente presenta valores de conductividad alrededor de  $10^2$  S/cm [26, 32], aunque también se han reportado conductividades de hasta  $2 \cdot 10^3$  S/cm para polipirrol dopado con  $PF_6^-$ , que tiene un alto grado de ordenamiento [20]. Es un polímero insoluble e infusible, debido al entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, por lo que se han investigado nuevos métodos de síntesis con derivados del pirrol, para modificar la estructura del polímero y hacerlo soluble [20]. Frecuentemente la única caracterización posible es la morfológica.

En el polipirrol, tanto el sistema conjugado de enlaces dobles como el átomo de nitrógeno - que tiene una hibridación  $sp^2$ , con un par de electrones libre en un orbital  $p$  que participa en la deslocalización del resto de los electrones  $\pi$ - hacen posible la conductividad intrínseca en el material, una vez que ha sido dopado. En su estado neutro, el polipirrol tiene una estructura benzenoide (*Figura 1.6a*) y se considera un aislante. Con dopado- $p$  se forma un polarón y la estructura cambia a una forma quinoide (*Figura 1.6b*). Si el dopado continúa, se forman bipolarones. Se sabe que un bipolarón se extiende a lo largo de cuatro unidades de monoméricas (*Figura 1.6c*) [16, 20].

<sup>14</sup> En gran parte esto se debe a que pirrol como materia prima tiene características muy deseables, es soluble en agua, está disponible comercialmente, es relativamente barato y, además, tiene un potencial de oxidación bajo, lo que permite hacer la electropolimerización en disolventes orgánicos o en agua [35].

<sup>15</sup> La forma neutra del polipirrol es difícil de obtener debido a que es muy susceptible a la oxidación por el aire, ya que comienza a oxidarse inmediatamente al entrar en contacto con oxígeno [26].

La película de polipirrol se puede interconvertir entre un estado aislante y uno conductor en función del potencial, por lo que éste polímero se ha clasificado como un material inteligente [33]. El polipirrol presenta otras propiedades electroactivas importantes: en el estado neutro, la película de polipirrol es transparente con coloración amarillo-verdosa, pero si se encuentra dopado es oscuro y opaco, con un color azul-negro [16, 17]; este polímero también es un actuador eléctrico, ya que en el proceso de dopado, debido a la difusión de aniones desde el electrolito hacia el interior de la película, puede aumentar su volumen hasta en 50% de su tamaño original [34].

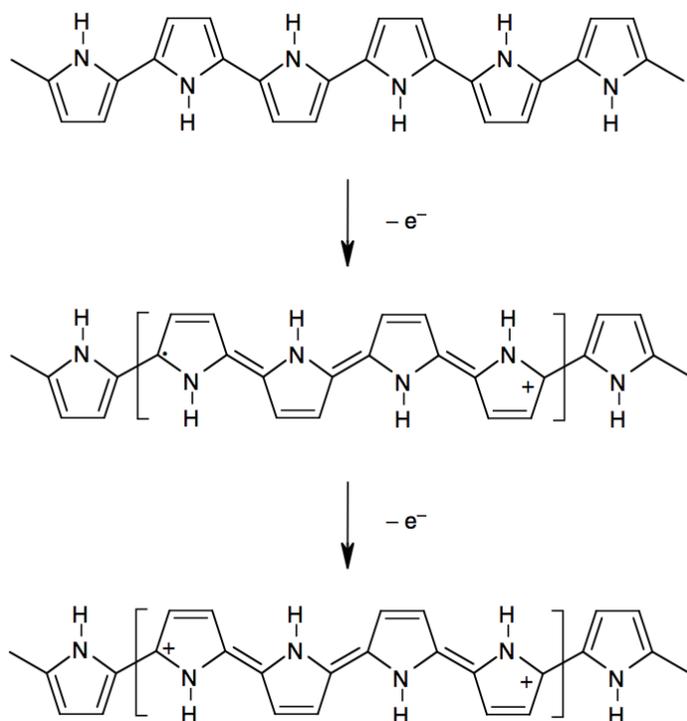


Fig. 1.6. Estructura electrónica de a) polipirrol neutro b) polipirrol parcialmente dopado y c) bipolarón en el polipirrol completamente dopado (30%). (Tomado de [20])

Generalmente se representa al polipirrol como una cadena sin ramificaciones y con el acoplamiento entre monómeros en las posiciones  $\alpha$ ,  $\alpha'$ , es decir, sin defectos (Figura 1.6). Dicho acoplamiento sí es favorecido, pero debido a que los radicales intermediarios son especies muy reactivas y no se acoplan de manera selectiva, también ocurren acoplamientos  $\alpha$ ,  $\beta$ , lo que introduce defectos en la cadena que reducen la longitud de la conjugación y, por lo tanto, la conductividad (Figura 1.7) [16, 20]. Además, también puede haber otros defectos debido a reacciones secundarias consecuencia de la sobreoxidación del polímero.

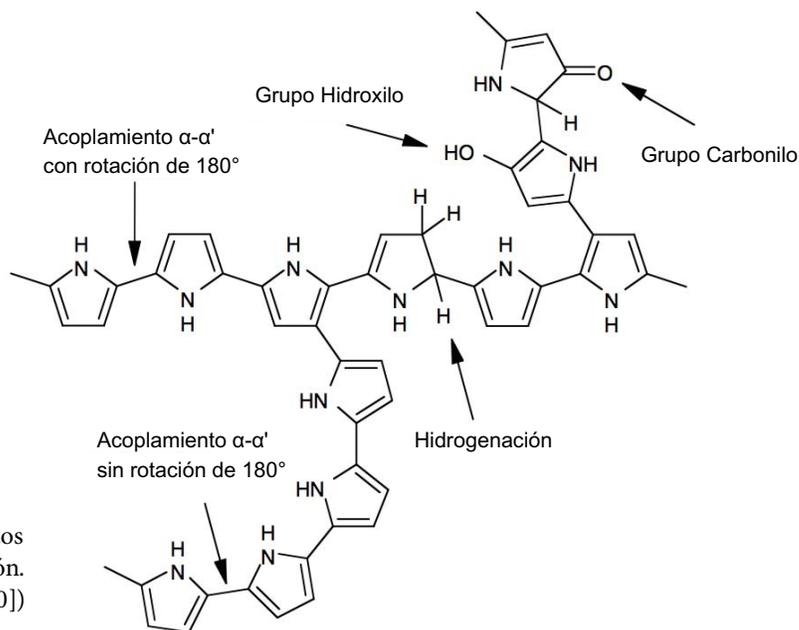


Fig. 1.7. Estructura de polipirrol con defectos consecuencia de la electropolimerización. (Adaptado de [20])

Debido a las propiedades intrínsecas del polipirrol, éste se considera apto para distintas aplicaciones como: baterías recargables, supercapacitores, sensores o biosensores electroquímicos, fibras textiles y telas conductoras, actuadores eléctricos, protección de interferencia electromagnética, recubrimientos antiestática y sistemas de dispensado controlado de medicamentos [35], así como electrocatalizadores, electrolitos sólidos, membranas, protección contra la corrosión y dispositivos electrónicos (transistores, LEDS, circuitos integrados) [20]. De hecho, el polipirrol y sus derivados ya han sido comercializados por algunas compañías como Milliken Corp. (EE.UU.) o DMS (Países Bajos) [26].

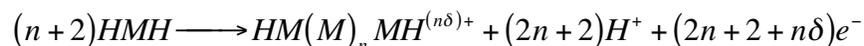
La manera más común de obtener polipirrol conductor es mediante la oxidación anódica del pirrol, cuyo potencial de oxidación es relativamente bajo ( $1.2V$  vs.  $SCE$ ) -aunque mayor al del polipirrol, por lo que el dopado sucede al mismo tiempo que la polimerización-, lo que permite realizar la electrólisis en diversos disolventes acuosos y orgánicos, resultando en una película de buena calidad adherida al electrodo [26].

### 1.3.2 Electropolimerización del polipirrol conductor

La síntesis de polipirrol mediante oxidación anódica requiere que el pirrol y la sal dopante se encuentren disueltos en un disolvente apropiado, al que después se aplica un potencial de oxidación, resultando en el crecimiento de una película de polipirrol conductor sobre el electrodo de trabajo [20]. Cuando se usa una técnica potenciostática o una técnica galvanostática, se obtiene una película de polímero tipo dendrita poco homogénea, que se desprende fácilmente del electrodo. Las películas obtenidas mediante barridos de potencial se adhieren mejor al electrodo y tienen una superficie más

homogénea, aunque generalmente presentan valores de conductividad por debajo de los que se obtienen con las técnicas mencionadas antes [19].

Después de la oxidación del monómero, se deposita una película de polímero sobre la superficie del electrodo en un estado parcialmente oxidado, como se muestra en la siguiente ecuación:



La carga parcial  $\delta$  se llama *nivel de dopado*, y nos recuerda que la oxidación se acompaña de la inserción de cargas negativas provenientes del electrolito para mantener la electroneutralidad del material. Generalmente, dicha carga parcial ( $\delta$ ) se encuentra entre 0.2 y 0.3 (es decir de 20% a 30%, o cada tres unidades de pirrol) para el polipirrol y derivados [18]. El grado óptimo de dopado del polipirrol es 0.33 [19].

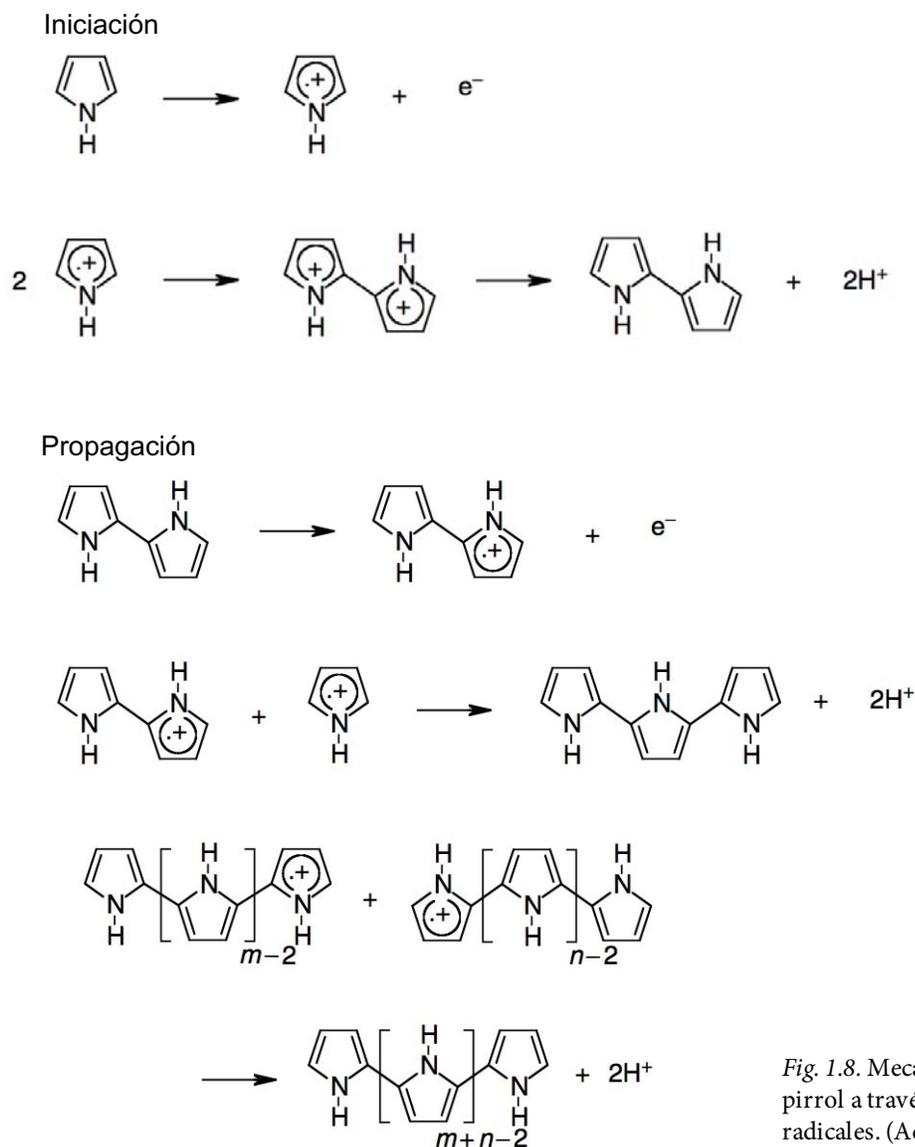
Cuando la síntesis se hace mediante barridos de potencial, el crecimiento del polímero puede ser monitoreado en el voltamperograma resultante: el crecimiento del polímero conductor se hace evidente con el incremento en la corriente -con cada ciclo- de un pico anódico que se encuentra a un potencial menor que el potencial de oxidación del monómero.

#### *Mecanismo de polimerización del pirrol*

El mecanismo más aceptado para la polimerización del polipirrol es mediante el acoplamiento de radicales catiónicos (propuesto por Diaz [36] y confirmado por Andrieux [37]) [18, 20] (*Figura 1.8*).

En el paso de iniciación, la oxidación de una molécula de pirrol genera un radical-catión. El acoplamiento de dos radical-cationes, seguidos de una desprotonación genera el bipirrol. Este último se oxida de nuevo y se acopla con algún otro segmento oxidado. En el paso de propagación, la reoxidación, el acoplamiento y la desprotonación continúan para formar oligómeros y finalmente polipirrol. El acoplamiento entre oligómeros se favorece ya que el potencial de oxidación de éstos es menor que para el monómero. Una vez que la longitud de la cadena del oligómero excede el límite de solubilidad del solvente, se precipita el polímero. Se cree que la terminación de la polimerización sucede por un ataque nucleofílico en la cadena. [20].

El depósito del polímero sobre la superficie del electrodo ocurre luego de la saturación en su vecindad con oligómeros, mientras el crecimiento continúa a través de la adición sucesiva de unidades monoméricas a las cadenas poliméricas depositadas, es decir, ocurre una nucleación instantánea con crecimiento tridimensional para la formación de la película pirrólica [17].



### 1.3.3 Morfología del polipirrol

Las propiedades morfológicas de las películas de polímero resultantes pueden ser significativamente distintas dependiendo de la técnica de electropolimerización utilizada [19]. Aunque se han reportado películas de polipirrol con un grado de cristalinidad de hasta 50% [38], las películas de polipirrol son generalmente amorfas [16]. La morfología de la superficie tiene un impacto considerable en la cinética de los procesos de dopado y desdopado, así como en la respuesta electroquímica del material [35].

Las variables experimentales que más influyen en la morfología de las películas electrodepositadas son el dopante, el disolvente y el potencial aplicado para la formación del polímero. Se ha reportado que la microestructura del polipirrol es globular para películas delgadas, o con forma de coliflor para películas

más gruesas con  $ClO_4^-$  como dopante [39, 40]. También se ha reportado que el crecimiento del polímero es fractal [41]. Ya que la microestructura obtenida puede variar significativamente con las condiciones de electropolimerización, se han utilizado diversos calificativos para describirla, por ejemplo: montículos, cadenas montañosas, arreglos fibrosos o arrugas, estructura de coliflor, etc. [42].

En algunos casos, por ejemplo en algunas aplicaciones electrónicas, se requiere que el polímero tenga una superficie muy lisa [35], pero para otras aplicaciones, como la electrocatálisis, se requiere de una morfología muy porosa [43]. Por esta razón, entender la relación entre las variables electroquímicas de la electropolimerización y la morfología resultante del polímero es fundamental, ya que permite controlar y mejorar las propiedades del material.

## Capítulo 2

### **Material y Método**

A este capítulo corresponde la descripción de todo lo que concierne a la parte práctica del trabajo, así como algunos detalles del tratamiento de datos para el análisis. Para empezar, se explica cuáles son los parámetros que se tomaron en cuenta durante la síntesis del polímero, así como las variables estudiadas. En la sección subsecuente se explica el procedimiento de la síntesis. Después se habla sobre el análisis de datos, el por qué y el cómo, incluyendo la microscopía los voltamperogramas correspondientes.

#### **2.1 Las condiciones de síntesis**

Cada película de polímero se sintetizó en una celda electroquímica con un método potenciodinámico, empleando un potenciostato Voltalab PST50 (Radiometer Analytical) en algunos experimentos, y un potenciostato PAR 263 (Princeton Applied Research) en otros.

En una síntesis electroquímica, son muchos los factores que influyen en la reacción, y tienen que ver tanto con el programa de potencial con el que trabaja el potenciostato como con las condiciones de la celda electroquímica. En el caso de la celda electroquímica, los parámetros que deben tomarse en cuenta para tener control total sobre la polimerización van desde el disolvente y la temperatura de la celda, hasta el pulido del electrodo de trabajo y las posibles interferencias debidas a campos electromagnéticos vecinos. Lo más deseable sería tener control de todos estos parámetros que afectan tanto a la reacción química como al proceso de nucleación, especialmente en casos como éste, donde el potenciostato, que es un instrumento lo suficientemente sensible para verse afectado por las mínimas sutilezas, además de ser la herramienta de síntesis es herramienta de análisis. Por razones prácticas, en el presente trabajo solamente se tuvo control de los siguientes parámetros:

- Celda electroquímica
  - Electrodo de trabajo
  - Electrodo de referencia
  - Electrodo auxiliar
  - Electrolito soporte
  - Disolvente
- Programa de potencial
  - Rapidez de barrido
  - Intervalo de potencial
  - Número de ciclos

### 2.1.1 La celda electroquímica

Para este trabajo se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos (*Figura 2.1*), que es la que comúnmente se utiliza para realizar estudios electroquímicos con un potenciostato. Los elementos de la celda son:

- Contenedor: Se utilizó un vaso de precipitados de 10mL, tamaño que permitió introducir los tres electrodos adecuadamente en la menor cantidad posible de electrolito, con la finalidad de minimizar el gasto de reactivos y la generación de residuos.
- Disolvente: Se utilizó acetonitrilo anhidro (Sigma-Aldrich, 99.8%). Es una sustancia que comúnmente se utiliza como disolvente en experimentos de voltamperometría cíclica. El acetonitrilo es una buena opción como disolvente, ya que tiene una ventana electroquímica amplia, así como una permitividad relativamente alta, lo que propicia la disociación del electrolito y por lo tanto una conductividad iónica elevada [35]. Es necesario añadir por lo menos un 1% de agua destilada para que suceda la polimerización<sup>16</sup>.
- Electrolito soporte: Se utilizó perclorato de litio (Sigma-Aldrich, grado ACS,  $\geq 95\%$ ), con una concentración de  $[\text{LiClO}_4] = 0.1\text{F}$ . En una polimerización electroquímica, el electrolito soporte también cumple la función de sal dopante del polímero, permitiendo la conductividad en el material (ver Sección 1.2).
- Electrodo de Trabajo (ET): En algunos casos se utilizó una navaja de afeitar y en otros una aguja hipodérmica, ambos de acero inoxidable (ver Anexo), pero para la mayor parte de las síntesis se utilizó una barra de acero ASTM 304<sup>17</sup> cilíndrica, de 0.5 cm de diámetro y 2.0 cm de altura<sup>18</sup>. Dicho tamaño del ET permitió que la película se formara sobre una superficie amplia, facilitando la obtención de las micrografías sin necesidad de separar la película de polímero del electrodo. El hecho de que el acero es un material común, barato y fácil de obtener implica que es un buen candidato para utilizarse como ET en aplicaciones a gran escala, lo que siempre es deseable en el desarrollo de materiales novedosos. Tiene la desventaja de que en acetonitrilo éste se puede oxidar con relativa facilidad [44], por eso es necesario encontrar el intervalo de síntesis donde la polimerización ocurra con el menor potencial de electrodo posible.



*Fig. 2.1.* Un primer diseño de la celda de trabajo .

<sup>16</sup> Es necesario ya que se necesita una base más fuerte que el acetonitrilo para propiciar la eliminación de protones durante el acoplamiento de los radicales libres durante la polimerización [19].

<sup>17</sup> Se refiere a que la barra de acero cumple con el estándar 304 de la ASTM (American Society for Testing and Materials).

<sup>18</sup> De hecho se tenían 12 barras diferentes que se usaron como ET en algún momento. Las micrografías se obtuvieron con el polímero aún adherido al electrodo, y ya que se buscaba obtener micrografías de varias películas en una misma sesión en el microscopio electrónico, fue necesario sintetizarlas en sendos electrodos.

- Electrodo Auxiliar (EA): Se utilizó una barra de grafito cilíndrica, de 0.3 cm de diámetro y 5.0 cm de altura. El grafito resulta muy útil como electrodo auxiliar en un estudio electroquímico porque es un material poroso, lo que implica que tiene una relación superficie/volumen grande, lo que es deseable en una celda electroquímica, donde se busca que el área del EA sea mayor<sup>19</sup> que la del ET, ya que asegura que toda etapa limitante de la reacción química global, tenga lugar solamente en este último.
- Electrodo de Referencia (ER): Se utilizó un alambre de plata 99.99%<sup>20</sup>. En algunas síntesis se utilizó uno de Ag/AgCl saturado, pero para evitar la migración de KCl y agua hacia el electrolito<sup>21</sup> (más factores que no podríamos controlar), se prefirió la alternativa del alambre de plata. Previamente se ha reportado el uso de dicho ER en polimerizaciones de polipirrol [45].

### 2.1.2 La ventana electroquímica

Cada celda tiene una ventana electroquímica (VEQ) asociada, que corresponde al intervalo de potencial donde, idealmente, no ocurre reacción química alguna sobre el electrodo de trabajo en ausencia de la especie química de interés (en este caso pirrol y polipirrol). Por lo tanto, dicha ventana determina el intervalo de potencial en que puede llevarse a cabo la síntesis o análisis de interés. Para conocer la VEQ de la celda, se hace un barrido en un intervalo de potencial amplio, bajo las mismas condiciones en las que se hará el experimento, aunque sin la susodicha especie química de interés. En la *Figura 2.2* se presentan, para una barra de acero como ET en una disolución de LiClO<sub>4</sub> 0.1F en acetonitrilo con 1% de agua, los voltamperogramas del barrido sobre cuatro intervalos de potencial diferentes, cada uno más amplio que el anterior.

Considerando el tamaño del electrodo, los incrementos de la corriente en los extremos del intervalo de potencial observados en la *Figura 2.2a* y la *Figura 2.2b* no son significativos, es decir, el intervalo de -1V a 1V (vs. Ag/AgCl sat.)<sup>22</sup> es un intervalo adecuado para realizar la polimerización del pirrol. Para el intervalo de potencial que se observa en la *Figura 2.2c*, después de ≈1.35V la corriente es mayor a 0.05mA, lo que indica que a partir de dicho valor de potencial ya ocurre alguna reacción de oxidación en el sistema. Debido a que el valor que alcanza la corriente es bajo, dicha reacción debe ser lenta, por lo tanto, trabajar dentro de un intervalo que no rebase 1.35V como límite superior, todavía es posible.

<sup>19</sup> Entre mayor sea la superficie de un electrodo, menor es la polarización de la carga, así como la densidad de corriente.

<sup>20</sup> Estrictamente es un electrodo de *pseudo-referencia*.

<sup>21</sup> En la etapa exploratoria del trabajo, se utilizó un electrodo Ag/AgCl (sat.) como referencia. En cada polimerización, después de cierto tiempo de síntesis, alrededor de la membrana porosa del ER se precipitaba un sólido blanco, soluble en agua, y emisor de un color violeta en un ensayo a la flama. Tomando en cuenta dicha evidencia y la construcción del electrodo, el sólido en cuestión no puede ser otra cosa que KCl. Por lo tanto se tiene evidencia de la migración de materia desde el ER, que contribuye a la lista de factores que no controlamos pero que podrían influir en la polimerización.

<sup>22</sup> Con el cambio de electrodo de referencia al alambre de plata, el comportamiento electroquímico de la celda es muy similar (*Figura A.32.2* del anexo).

Cuando el intervalo es de  $-2V$  a  $2V$  (Figura 2.2d) se observa un incremento drástico en la corriente a partir de  $\approx 1.64V$ , que llega hasta  $\approx 16mA$  (en este trabajo, adoptamos la convención para la cuál corrientes con valor positivo corresponden corrientes anódicas, y las de valor negativo corresponden a corrientes catódicas).

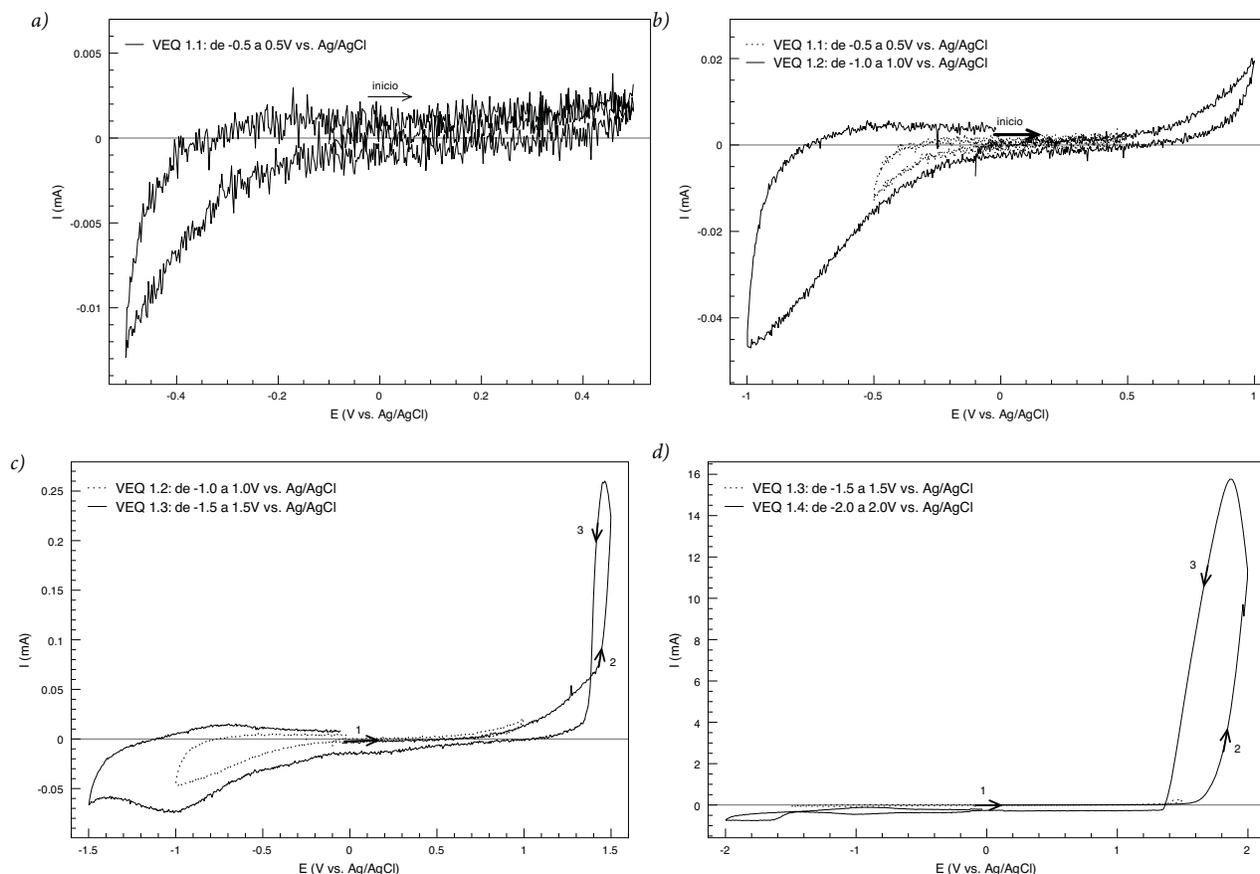


Fig 2.2. Secuencia de barridos a  $10mV/s$  en cuatro intervalos de potencial diferentes. Se tiene  $LiClO_4 0.1F$  como electrolito y una barra de acero como ET. a) de  $-0.5$  a  $0.5V$ , b) de  $-1$  a  $1V$ , c) de  $-1.5$  a  $1.5V$ , d) de  $-2$  a  $2V$ .

Dicho incremento se debe a la oxidación del hierro del ET, lo que implica que para esta celda, trabajar en un intervalo de potencial cuyo límite superior sea mayor a  $1.6V$  no es posible. Por lo tanto, la polimerización es posible siempre y cuando la oxidación del pirrol se active a potenciales por debajo de  $1.35V$ .

### 2.1.3 El programa de síntesis

Para hacer una polimerización con un programa potenciodinámico (Figura 2.3) es necesario definir por lo menos tres parámetros: rapidez de barrido, intervalo de potencial y número de ciclos<sup>23</sup>. En este trabajo dichos parámetros también corresponden a las variables de polimerización a estudiar:

<sup>23</sup> El tiempo de polimerización también podría tomarse como un parámetro parte del programa de síntesis y, de hecho, en el análisis de resultados (Capítulo 3) nos referimos a dicho parámetro constantemente, sin embargo, es importante notar que para

- Rapidez de barrido: Se establecieron tres variantes de este parámetro, siendo éstas 10mV/s (barrido *lento*), 50mV/s (barrido *semirrápido*) y 100mV/s (barrido *rápido*)<sup>24</sup>.
- Intervalo de potencial: En general, se hicieron variaciones no mayores a  $\pm 0.35\text{V}$  a un intervalo de barrido de 2000mV que va de -1V a 1V (vs. Ag).
- Número de ciclos: Se estableció un límite inferior de 0.5 ciclos de duración, y uno superior de 60 ciclos<sup>25</sup>, con variaciones intermedias, por ejemplo, de 5, 10 o 30 ciclos de duración.

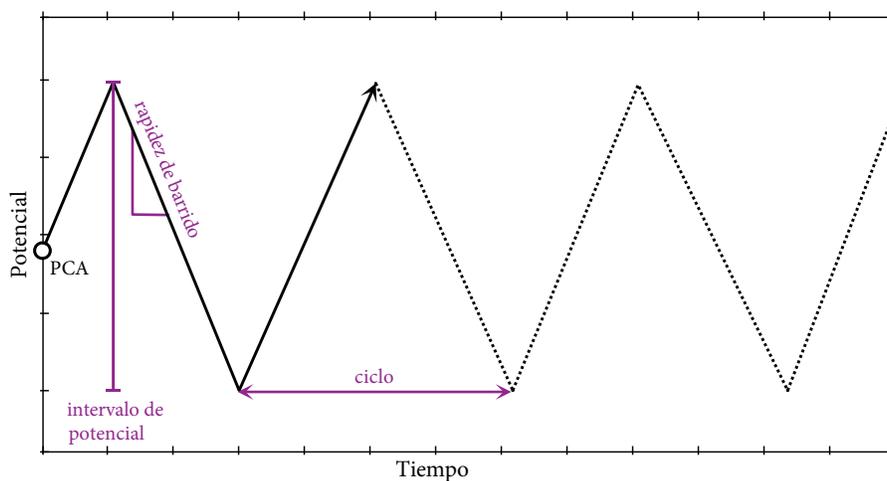


Fig. 2.3. Variables electroquímicas para una electropolimerización potenciodinámica.

## 2.2 Procedimiento de Síntesis

Inclusive los cambios más sutiles en las condiciones de síntesis resultan en diferencias importantes en el polímero y, por lo tanto, en el voltamperograma resultante, lo que complica la interpretación de los resultados. Es por esto que se debe tener todo el cuidado en cada una de las etapas requeridas para la polimerización. A grandes rasgos, el procedimiento de síntesis puede dividirse en dos etapas:

- 1) Preparación del material: Se refiere a la preparación del material y el instrumental, que va desde pulir el ET hasta la programar el potenciostato.
- 2) Polimerización: Se refiere al procedimiento que se sigue durante el manejo del potenciostato para llevar a cabo la síntesis.

---

un programa potenciodinámico, el tiempo de síntesis depende de los tres parámetros antes mencionados. Debido a que en cada *Secuencia de Crecimiento* (ver *Sección 3.1*) el único parámetro variable es el número de ciclos, utilizamos el término *tiempo de síntesis* como sinónimo.

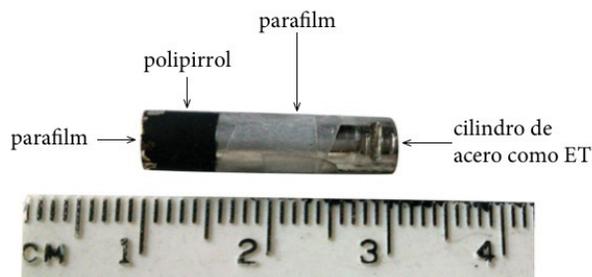
<sup>24</sup> Clasificar los valores de rapidez como *lento*, *semirrápido* o *rápido* es relativo y con referencia a este trabajo únicamente, ya que un potenciostato puede llegar a trabajar a valores mucho mayores (miles de *mV/s*) o mucho menores (fracción de *mV/s*).

<sup>25</sup> La elección fue totalmente arbitraria, tomando en cuenta que el límite superior de duración debía ser suficiente para que la película de polímero ya no mostrara cambios a simple vista en los últimos ciclos.

### 2.2.1 Preparación del material

De acuerdo con los parámetros para la polimerización establecidos en la *Sección 2.1.3*, los puntos más importantes en la preparación del material son:

- Desbastado o pulido del ET: Se ajustó cada barra de acero a un taladro en el lugar de la broca, y se hizo girar sobre cinco superficies abrasivas diferentes, cada una de grano más fino que la anterior: lija de carburo de silicio no. 240, 360, 400, 600 y finalmente una no. 1000. En la última etapa del trabajo, después del tratamiento antes mencionado cada electrodo se pulió además con un paño y pasta de diamante, primero de  $3\mu\text{m}$ , y después de  $1\mu\text{m}$ , para tener un pulido todavía más fino.
- Preparación del ET: Con la finalidad de evitar la polimerización tanto en la base del cilindro de acero, como en la parte que se encuentra en la interfase electrolito|aire, éste se cubrió con parafilm como se muestra en la *Figura 2.4*, dejando expuesta una superficie de  $\approx 0.8\text{cm}^2$ .
- Preparación del electrolito: El  $\text{LiClO}_4$  se deja en una estufa a  $85^\circ\text{C}$  durante 40 minutos para eliminar agua que pueda contener. Se pesa la cantidad necesaria de éste para preparar una disolución 0.1F y se transfiere a la celda, después se añade el volumen necesario de acetonitrilo. Se añade la cantidad necesaria de agua destilada para tener una disolución al 1%. Se agita la mezcla.
- Destilación del pirrol: El pirrol tiene una tendencia a polimerizar lentamente de forma espontánea. Esto se hace evidente cuando dicho compuesto, que debe ser un líquido incoloro a temperatura ambiente, presenta una coloración café, que varía de intensidad dependiendo del tiempo que se haya dejado almacenado. Cuando es necesario se hace una destilación a vacío para purificar el monómero.



*Fig. 2.4.* Cilindro de acero que se utilizó como ET; en el extremo izquierdo se observa la película de polímero. En la parte de en medio se aprecia el parafilm.

### 2.2.2 Polimerización

Una vez que la celda electroquímica está ensamblada y se conecta al potencióstato para poder iniciar la polimerización, los pasos que se siguen son los siguientes:

- Obtención del Potencial de Circuito Abierto (PCA): Se programa al potencióstato para buscar el PCA durante 5 minutos.
- Primer barrido sin monómero: Se hace un barrido bajo las mismas condiciones establecidas para la polimerización (comenzando en el PCA obtenido antes), pero sin el monómero, con el

- propósito de corroborar que bajo dichas condiciones no hay reacción alguna en la celda electroquímica que no sea la del pirrol.
- c. Adición del pirrol a la disolución: Se mide con una pipeta la cantidad necesaria de pirrol para tener una disolución de concentración 0.1F. Después de añadir el pirrol se agita la disolución con una varilla de vidrio.
  - d. Obtención de PCA: Se obtiene una vez más el PCA para tener un valor de potencial para comenzar la polimerización. Igual que en el primer paso, éste se busca durante 5 minutos.
  - e. Barrido de síntesis: Se aplica el programa de potencial donde los tres parámetros a estudiar se establecen de acuerdo a las condiciones deseadas. El barrido siempre termina en el límite superior del intervalo de potencial -en un potencial de oxidación-, de esta manera, la película resultante estará dopada, y se tendrá un polímero conductor.
  - f. Almacenamiento: Para evitar que la película esté en contacto con el aire, sin desprenderla del ET se guarda sumergida en acetonitrilo fresco, dentro de un tubo eppendorf. Al llegar el momento de obtener las micrografías, se saca del tubo y se espera un poco a que se evapore el disolvente, entonces se introduce al microscopio todo el electrodo con la película de polímero adherida.

### 2.3 Sobre el análisis de resultados

La descripción de la morfología de las películas de polipirrol se hizo mediante SEM, y ya que es una descripción cualitativa, como es costumbre se hacen comparaciones de la microestructura del material con objetos cotidianos, como coliflor, ladrillos o bultos. Al microscopio se introduce el ET con la película adherida sin necesidad de ningún tratamiento previo. En general se obtuvieron imágenes con electrones secundarios a distintos aumentos desde una perspectiva frontal, aunque en algunos casos también se buscó una perspectiva transversal o se usaron electrones retrodispersados.

Del voltamperograma resultante de cada síntesis se buscaron ciertas características y valores que nos permitieran monitorear el crecimiento del polímero, así como determinar diferencias o similitudes entre las películas resultantes de las distintas polimerizaciones (ver *Sección 3.2.2*). Por ejemplo, el valor en que se da la oxidación del pirrol, el número y posición de los picos, el potencial de corriente nula, etc.

Además de la información que puede obtenerse directamente del voltamperograma, a los datos que se obtienen de éste se les puede dar un tratamiento adicional para ver los resultados desde otra perspectiva. Con tal fin, se hizo un cálculo aproximado de la carga transferida durante cada ciclo de la polimerización. Dicho análisis permite ver desde otra perspectiva la evolución de la corriente conforme transcurre el tiempo de síntesis, así como estimar bajo qué condiciones se deposita más o menos polímero.

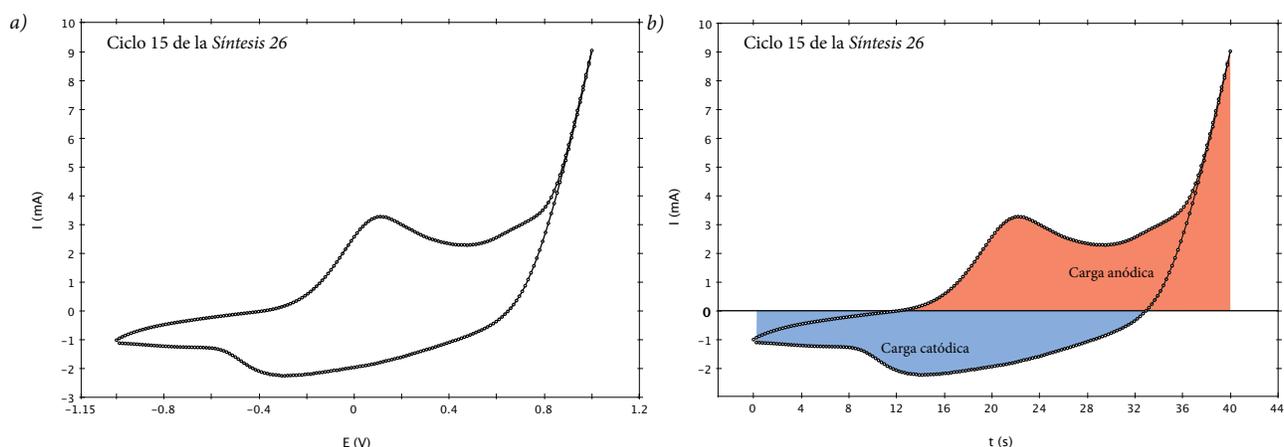


Fig. 2.5. a) Voltamperograma del ciclo 15 de la Síntesis 26 (50mV/s; de -1 a 1V), al cambiar la escala del eje horizontal mediante un cálculo sencillo para tener b) tiempo en lugar de potencial, se puede estimar el área bajo la curva, y por lo tanto, la carga transferida durante dicho ciclo.

El cálculo aproximado de la carga se hace tomando en cuenta que la corriente es igual a carga "q" por unidad de tiempo:  $I = \frac{q}{t}$  por lo tanto:  $dq = I dt$ .

Entonces, la carga transferida "Q" es: 
$$Q = \int_{t_0}^{t_\lambda} I dt$$

Por lo tanto la carga transferida durante el barrido de un ciclo es igual a la integral de la corriente con respecto al tiempo (desde el tiempo inicial " $t_0$ " hasta el tiempo " $t_\lambda$ ", en que se da la inversión del barrido), sin embargo, en el voltamperograma se tiene la corriente en función del potencial, no del tiempo. Para poder calcular la carga, es necesario intercambiar la escala de potencial por una escala de tiempo en el voltamperograma, esto es sencillo recordando que la rapidez de barrido " $r_b$ " es:

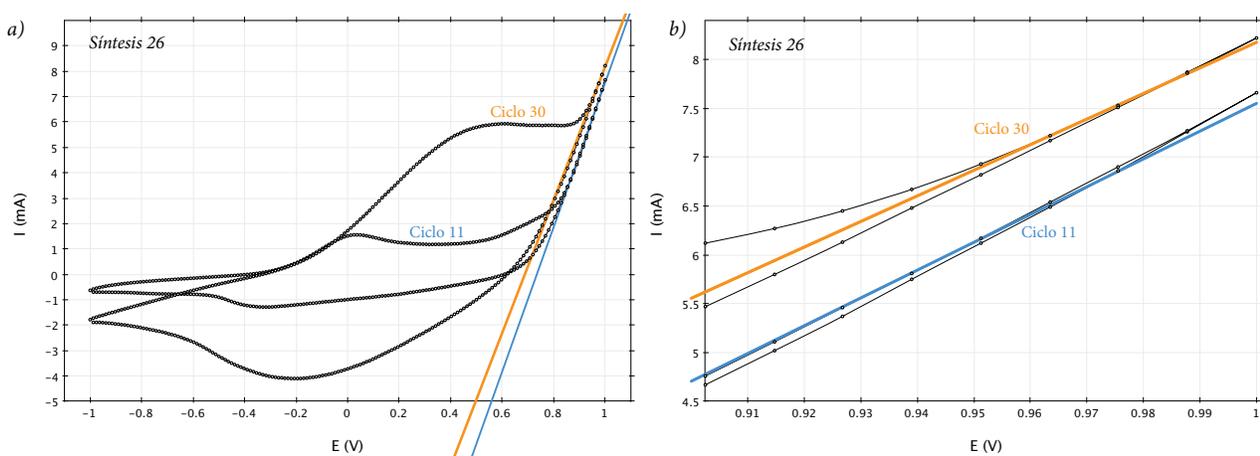
$$r_b = \frac{\Delta E}{t} \quad \text{y por lo tanto:} \quad t = \frac{\Delta E}{r_b} \quad \text{donde } \Delta E \text{ es el intervalo de potencial de barrido.}$$

De esta manera se puede cambiar la escala para tener una gráfica de corriente vs. tiempo (Figura 2.5b), de la cual el área debajo de la curva corresponde a la carga transferida durante el barrido. El área de la curva que corresponde a valores positivos de corriente se considera la carga anódica, y la que está debajo de la curva con valores negativos de corriente corresponde a la carga catódica.

Al estimar la carga transferida de esta forma, se están sumando todos los procesos que ocurren durante el barrido (ya sea de oxidación o reducción), incluidos los que corresponden a la oxidación del pirrol y del polímero. Para obtener el área bajo la curva se utilizó el programa Plot (versión 0.997 para Mac OSX). En el análisis de resultados, se presentan gráficas de carga transferida vs. número de ciclos (por ejemplo la Figura 3.31a).

Un cálculo adicional para la caracterización y comparación de los polímeros sintetizados en este trabajo corresponde al de la pendiente de la llamada línea de resistencia (ver *Sección 3.2.2*). Partiendo de la suposición de que una línea recta en el voltamperograma corresponde a un comportamiento óhmico por parte del sistema, se hace una comparación entre las pendientes que corresponden a la primer y última líneas de resistencia que se observan en cada síntesis.

Para esto se hace una estimación lineal con todos los puntos que forman la línea de resistencia (tanto del barrido de ida como el de vuelta) en determinado ciclo (*Figura 2.6b*), y después se calcula el inverso de la pendiente correspondiente, ya que de acuerdo con la ley de Ohm<sup>26</sup>:  $E = RI$ , donde "E" es el potencial, "R" la resistencia e "I" la corriente y por lo tanto  $I = \frac{1}{R}E$ .



*Fig. 2.6.* Se muestran dos ciclos de la misma polimerización. Se hace un ajuste lineal en la zona donde el sistema presenta un comportamiento Óhmico para poder estimar un valor de resistencia en el intervalo correspondiente. Se observa el ajuste lineal en *a)* el voltamperograma completo y *b)* en un acercamiento a dicha zona.

Es decir, la resistencia "R" asociada al sistema electroquímico en cuestión en un intervalo de potencial específico, es igual al inverso de la pendiente de la línea recta que se forma en dicho intervalo dada la dependencia de la corriente con el potencial para el sistema en condiciones determinadas. Es importante recalcar que aunque el valor de "R" no puede asignarse a ningún componente específico del sistema, se presenta como una medida de caracterización de las películas formadas para poder compararlas entre sí, y en ningún momento se considera como la resistencia que presenta el polímero al paso de la corriente eléctrica.

<sup>26</sup> Se parte de la suposición de que el sistema presenta un comportamiento óhmico y por lo tanto cumple con la ley de Ohm en el intervalo donde se encuentra la línea de resistencia.

## Capítulo 3

### **Resultados y Discusión**

Los resultados que se presentan en este capítulo se organizan en grupos diferentes llamados *Secuencias de Crecimiento*, donde se puede apreciar el crecimiento del polímero en distintas etapas, bajo distintas condiciones experimentales. Para empezar se da una explicación de la manera en la que se presentan dichos resultados con la finalidad de facilitar la lectura del resto del capítulo. En las secciones subsecuentes se presentan y analizan dichas secuencias de crecimiento de manera individual. Finalmente, se hace un análisis global donde se comentan y discuten todas las coincidencias y contrastes entre los experimentos, para hacer converger en la medida de lo posible todos los datos en una explicación coherente de la relación causa-efecto entre el proceso de síntesis electroquímica del polipirrol y su morfología.

#### **3.1 De la presentación de los resultados**

Son catorce síntesis diferentes organizadas en cuatro *Secuencias de Crecimiento* sobre las que se hace el análisis. Cada una de las secuencias se analiza de manera independiente antes de integrar los resultados en una discusión global. Además, en un Anexo después del último capítulo, se presentan los resultados de otras 32 síntesis, con la finalidad de reforzar la información obtenida de las 14 que aquí se encuentran. Se hace referencia a cada polimerización con el nombre de *Síntesis*, además de un número asignado para distinguirlas entre sí, por ejemplo: *Síntesis 26*. Si la numeración de algunas de las síntesis que componen las secuencias presentadas en este capítulo no es continua, es porque se eligieron de entre el total de 46, independientemente del orden en que fueron numeradas<sup>27</sup>.

Antes de presentar las secuencias de crecimiento, se explica una serie de resultados comunes a todas las síntesis (*sección 3.2*), lo que permite conocer con una perspectiva amplia el proceso de crecimiento del polímero, establecer ciertos estándares con los cuales describir y comparar cada *secuencia* y, además, evitar la redundancia en el análisis posterior. En la presentación de dichos resultados comunes, se han tomado en cuenta las 46 síntesis antes mencionadas y se hace referencia a gran parte de éstas.

Cada una de las secuencias de crecimiento se compone de tres o cuatro síntesis diferentes organizadas de tal manera que se observa el crecimiento progresivo del polipirrol sobre el ET (*Sección 3.3*). Dentro de cada secuencia, se toma el número de ciclos como referencia, lo que permite estudiar la morfología del polímero en función del tiempo de síntesis. A cada secuencia corresponde una rapidez de barrido diferente, lo que permite estudiar la influencia de dicha variable en la morfología de la película resultante. Para cada secuencia se hace el análisis correspondiente tomando en cuenta los

---

<sup>27</sup> En el Anexo se presenta una lista con las 46 síntesis (incluidas las presentes en este capítulo) numeradas en orden consecutivo, y se explica cómo y por qué se acomodaron en el orden en que se encuentran.

voltamperogramas y las micrografías del polímero. Para finalizar, en la última sección, se hace un análisis global de los resultados.

### 3.2 Resultados comunes

En general y cualitativamente hablando, la formación de la película de polipirrol por vía electroquímica tiene las mismas características en todos los casos, es decir, se observan los mismos fenómenos en el electrodo de trabajo y electrolito; los voltamperogramas tienen una forma similar entre sí; la morfología de las películas resultantes presenta elementos similares, etc. Por lo tanto, a pesar de que la variación de los parámetros de síntesis sí afecta el producto final en cada caso, hay una serie de resultados que la mayor parte de los experimentos comparten. Entender el por qué de estos *resultados comunes* es necesario para el análisis posterior de las secuencias de crecimiento. Se ha de entender que dichos resultados se presentan en todos los casos, salvo en los que se indique lo contrario. Éstos corresponden a:

-La celda electroquímica

- a) Crecimiento del polímero.
- b) Aspecto final de la película de polímero.
- c) Propiedades electrocrómicas.
- d) Cambios en el electrolito.

-El voltamperograma

- e) Incremento en la corriente de oxidación del pirrol.
- f) Cruce en la trayectoria de corriente.
- g) Pico anódico característico de la oxidación del polímero.
- h) Potencial de corriente nula.
- i) Aumento progresivo de la corriente con cada ciclo.
- j) Desplazamiento y ensanchamiento del pico anódico a valores de potencial más altos.
- k) La línea de resistencia.

#### 3.2.1 En la celda electroquímica

a) Crecimiento del polímero

A simple vista, el inicio del crecimiento del polímero sobre el electrodo puede darse de dos maneras: 1) mediante la formación de una capa uniforme<sup>28</sup> o bien, 2) mediante zonas aisladas<sup>29</sup> (Figura 3.1). Dependiendo de las condiciones de

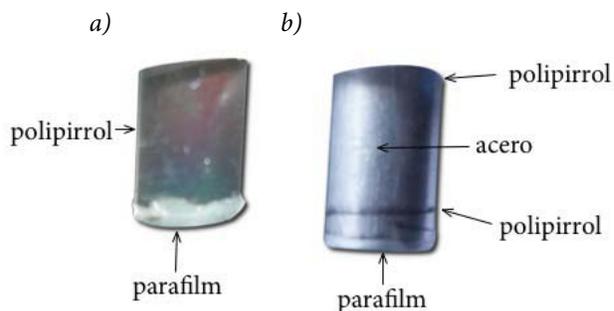


Fig 3.1. Crecimiento de polipirrol sobre el ET mediante una a) capa uniforme y b) zonas aisladas.

<sup>28</sup> Síntesis 5, 10, 12-20, 32, 33 y 46.

<sup>29</sup> Síntesis 1-4, 6, 7, 8, 9, 11, 21-31, 34-45.

síntesis, la aparición (a simple vista) del polímero sobre el electrodo puede darse desde el primer ciclo o en alguno posterior.

Cuando el crecimiento se da mediante una capa uniforme, se observa que una película de polímero recubre completamente al electrodo en un instante (evidente por un cambio de color en la superficie del mismo) y al mismo tiempo hay un incremento en la corriente anódica de la curva en el voltamperograma.

En las síntesis donde se observa el crecimiento mediante zonas aisladas el polímero comienza a formarse en distintos puntos separados entre sí, y con el paso de los ciclos, cada uno se extiende gradualmente; en algunos casos puede llegar a cubrirse todo el ET de material si se deja transcurrir el tiempo suficiente. Cuando el crecimiento del polímero es mediante zonas aisladas, generalmente éste comienza en la parte inferior del electrodo. Los factores de mayor influencia en la manera en la que se deposita el polímero son la temperatura, la textura de la superficie del ET y la cantidad de agua en el acetonitrilo [19].

#### b) Aspecto final de la película de polímero

En todos los casos, el color de la película de polímero al finalizar la síntesis es café (siempre opaco). En algunos casos se aprecia cierta textura rugosa de la película, mientras que en otros parece más lisa; las síntesis que resultan en una película de textura rugosa son las que tienen un intervalo de barrido donde se alcanzan valores de potencial más altos, o bien, un tiempo de polimerización mayor<sup>30</sup>, lo que va de acuerdo con el hecho de que bajo dichas condiciones es mayor la cantidad de polímero que se deposita sobre el electrodo.

En la *Figura 3.2* se muestra una película de polipirrol depositada sobre un electrodo de acero inoxidable (una navaja de afeitar en este caso) correspondiente a una de las primeras pruebas de síntesis de este trabajo. La película se encuentra completamente adherida al electrodo y tiene un aspecto uniforme tanto en color como en textura, excepto en el extremo derecho del electrodo (parte que se encontraba en la interfase electrolito-aire durante la síntesis). Una vez que termina la síntesis y el electrodo recubierto de polímero se saca del electrolito, la película permanece adherida al ET en algunos casos y en otros ésta se rompe y separa fácilmente (*Figura 3.3*). Esto tiene que ver con la calidad de la película del polímero y también es consecuencia de factores como el intervalo de barrido de potencial, la textura del electrodo y la cantidad de agua en el electrolito.

---

<sup>30</sup> Por ejemplo las *Síntesis 15, 23 y 32*.



Fig 3.2. Película de polipirrol depositado sobre un electrodo de acero inoxidable (navaja de afeitar).



Fig 3.3. Dos películas de polímero distintas adheridas al ET. La segunda presenta desprendimiento y deterioro.

Generalmente, los casos donde el intervalo de barrido alcanza potenciales más altos son los mismos donde la película se desprende del electrodo, es muy frágil y se rompe fácilmente, como una hoja muerta totalmente seca. Esto se debe en parte a la oxidación del electrodo, y en parte a que las propiedades mecánicas del material son pobres, lo que en algunos casos puede deberse a la *sobreoxidación* del polímero [40], que tiene como consecuencia el rompimiento de enlaces químicos que ocasionan el deterioro de las propiedades mecánicas del material, generalmente inducido por ataques nucleofílicos de especies presentes en el disolvente [19].

### c) Propiedades electrocrómicas

En algunos casos es posible apreciar con mucha claridad las *propiedades electrocrómicas* del polímero. Dicho fenómeno consiste en un cambio en el color de la película observado durante los primeros ciclos de la síntesis, y que depende del potencial aplicado por el potenciostato. El color de la película se corresponde con el *estado de oxidación* del polímero.

Los cambios de color se observan fácilmente cuando el polímero crece mediante una capa uniforme y la rapidez de barrido es de  $10\text{mV/s}$  o  $50\text{mV/s}$ <sup>31</sup>, mas no tanto cuando es de  $100\text{mV/s}$ . Es solamente durante los primeros ciclos de la síntesis que se observan dichos cambios de color, mientras el grosor de la película aún lo permite. Durante la síntesis, los cambios de color se observan cuando el barrido pasa el pico anódico principal o el pico catódico correspondiente (ver *Figura 3.9*). En los casos donde mejor se distinguen las propiedades electrocrómicas, se observan matices diferentes para cada color.

En todas las síntesis donde se aprecian dichas propiedades, se observa lo siguiente:

<sup>31</sup> Por ejemplo en las *síntesis 19* y *28* respectivamente.

- En los primeros dos o tres ciclos, la capa de polímero sobre el ET es tan delgada que es transparente.
- Cuando el polímero se oxida, tiene tonalidades oscuras, colores azul y azul marino-negro.
- Cuando el polímero se reduce, tiene tonalidades claras, de color verde amarillento.
- Conforme aumenta el número de ciclos, y con esto la formación de más polímero, se dejan de ver los cambios de color en el polipirrol. Predomina una tonalidad café-rojiza, que se oscurece a azul marino (casi negro) con los procesos de oxidación-reducción.

#### d) Cambios en el electrolito

Al finalizar la síntesis, el electrolito puede o no presentar un cambio de color hacia café<sup>32</sup>, verde<sup>33</sup>, o una mezcla de ambos<sup>34</sup>, fenómeno asociado principalmente con el intervalo de barrido. En general, en los casos en que dicho intervalo llega a valores de potencial mayores a 1.15V, además de que la formación del polímero es muy rápida y abundante, se observa el color verde en el electrolito al



Electrolito soporte antes de síntesis

Electrolito después de síntesis en un intervalo de barrido de -1.0 a 1.25V vs. Ag/AgCl sat.

Fig. 3.4. Electrolito antes y después de una síntesis.

finalizar la síntesis (Figura 3.4). Cuando el tiempo de polimerización es amplio, sin ser necesario llegar a valores de potencial muy altos, el electrolito se tiñe de un color café claro.

El color café se explica porque parte del polipirrol permanece en la disolución (posiblemente como *oligopirrol*<sup>35</sup>), seguramente porque ha sido tanto el polímero que se formó, que no todo se adhiere al electrodo, de hecho, en algunos casos se llega a ver

la formación de una “nube” café en el electrolito mientras el barrido se encuentra en los valores de potencial más altos<sup>36</sup>, que debe ser pirrol que polimeriza, forma oligómeros que no se adicionan a un centro de crecimiento, y se difunden hacia el seno de la disolución. En cambio, el color verde tiene que ser consecuencia de una especie distinta al polipirrol, ya que de deberse a éste, también aparecería en los casos donde el barrido de potencial no alcanza valores tan altos. Tomando en cuenta que el ET es de acero, y de acuerdo con el color final de la disolución, la especie química que se forma debe ser *Fe(II)*, *Fe(III)*, o una mezcla de ambos.

<sup>32</sup> Síntesis 17 y 23

<sup>33</sup> Síntesis 32

<sup>34</sup> Síntesis 15, 16, 33, 34, 35.

<sup>35</sup> En la literatura se considera como oligómero, a un polímero con menos de 100 unidades monoméricas [13].

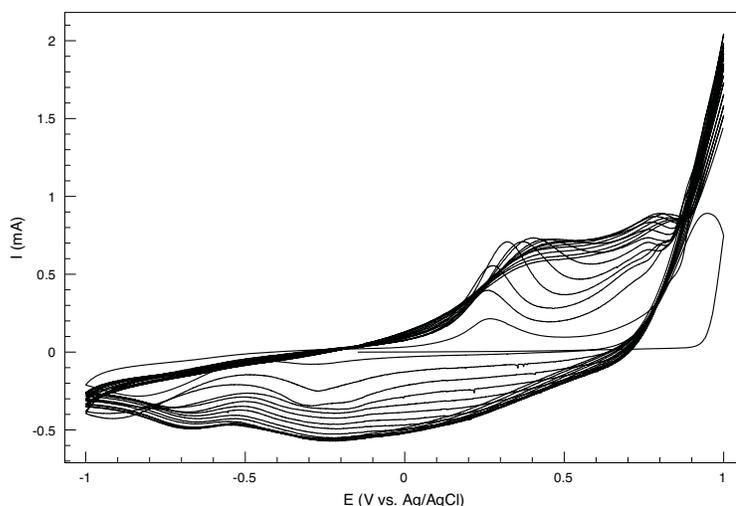
<sup>36</sup> Síntesis 15, 16, 17, 32, 33, 34.

Si bien es cierto que en todas las síntesis se trabaja dentro de la VEQ establecida experimentalmente (*Figura 2.2*), el aumento en la corriente a partir de 1.3V que se observa en el voltamperograma de la *Figura 2.2c* indica que hay una reacción de oxidación y, aunque muy lenta, existe y por lo tanto el sistema sin monómero no está exento de oxidación en valores de potencial cercanos a 1.3V. Quizá la reacción es imperceptible cuando el número de ciclos es bajo, pero después de una síntesis de mucho tiempo, los iones de *Fe* se van acumulando progresivamente hasta hacerse aparentes en la coloración de la disolución. Entre más abierto sea el intervalo de barrido, la oxidación del electrodo ocurre más rápido y requiere de menos tiempo para acumularse.

### 3.2.2 En el voltamperograma

La gran ventaja de sintetizar polipirrol con un método potenciodinámico es que el potenciostato cumple con dos funciones: oxidar al pirrol de manera controlada para formar al polímero, y registrar todos los procesos de oxidación-reducción que ocurren en el sistema<sup>37</sup>.

Por lo tanto, del voltamperograma resultante de cada síntesis se obtiene información tanto de la reacción de polimerización como de algunas de las propiedades del polímero resultante. A pesar de que cada voltamperograma es diferente al resto, en general presentan las mismas características (*Figura 3.5*).



*Fig 3.5.* Voltamperograma típico resultante de la síntesis electroquímica de polipirrol. En este caso de -1 a 1V a 10mV/s (*Síntesis 13*).

#### e) Incremento en la corriente de oxidación del pirrol

En todos los casos en donde pudo observarse la formación de polímero sobre el ET desde el primer ciclo, hay un incremento drástico (con un valor muy grande para la pendiente de la curva) en la trayectoria de corriente cuando el barrido de potencial tiene dirección positiva (*Figura 3.6a*), lo que indica la oxidación de alguna especie química en el sistema. Cuando se hace el barrido de potencial al electrolito sin monómero bajo condiciones idénticas, no se observa dicho incremento, es solamente después de que se añade el pirrol a la disolución que se da el aumento en la corriente anódica (*Figura 3.6b*). Por lo tanto, se puede afirmar con seguridad que éste corresponde a la reacción de oxidación del

<sup>37</sup> En este trabajo, seguimos la convención de signo positivo (+) para las corrientes anódicas y signo negativo (-) para las corrientes catódicas.

monómero. Además, dicho *Incremento en la Corriente de Oxidación del Pirrol* (ICOP) generalmente se corresponde con la aparición del polímero sobre el ET, por lo tanto, es en este proceso de oxidación que se forma el radical-catión que da paso a la formación del polímero (*Sección 1.3.2*), así como el proceso de nucleación para la formación de una nueva fase sobre el electrodo.

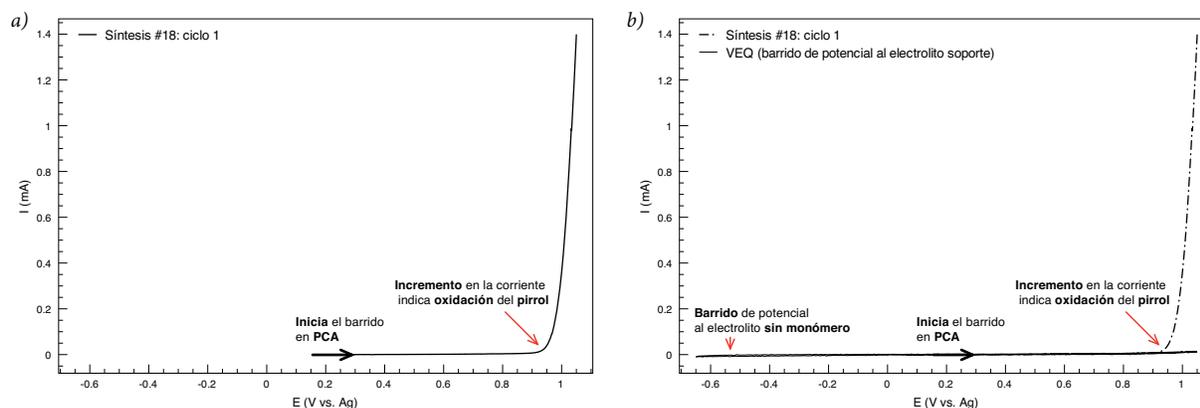


Fig. 3.6. a) Incremento de la corriente en el primer ciclo del barrido b) ICOP junto con el primer barrido al electrolito sin monómero, se observa que no hay corriente de oxidación sin monómero.

Una vez que el barrido alcanza el valor máximo del intervalo de potencial " $E_{\lambda}$ " (potencial de inversión), éste cambia de dirección para completar el ciclo; es común que poco después de que se da el cambio de dirección, la corriente sigue en aumento brevemente, alcanza un máximo y disminuye, como se observa

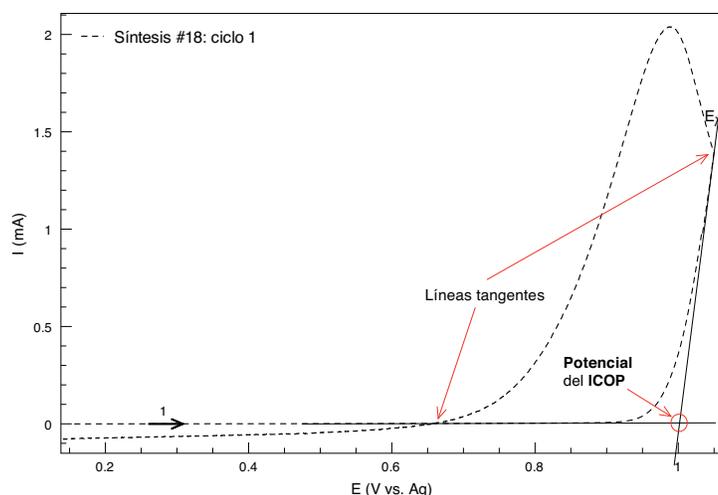


Fig. 3.7. El punto donde cruzan las rectas extrapoladas se considera el valor del Potencial del ICOP (PICOP).

en la línea punteada de la *Figura 3.7*. A la curva que se dibuja de esta manera hemos llamado *curva típica del ICOP*.

El ICOP sucede en distintos valores de potencial dependiendo de las condiciones experimentales; para poder hacer una comparación entre las distintas síntesis, es necesario asignar un valor de *Potencial del ICOP* (PICOP) a cada experimento de manera sistemática. Para esto se han dibujado

dos rectas tangentes a la trayectoria de corriente, la primera en " $E_{\lambda}$ " (punto donde el barrido cambia de dirección), y la segunda donde se da el cruce entre la trayectoria de corriente que corresponde al barrido de ida y la que corresponde al barrido de vuelta. El punto donde se cruzan ambas rectas se considera el PICOP (*Figura 3.7*).

dos rectas tangentes a la trayectoria de corriente, la primera en " $E_{\lambda}$ " (punto donde el barrido cambia de dirección), y la segunda donde se da el cruce entre la trayectoria de corriente que corresponde al barrido de ida y la que corresponde al barrido de vuelta. El punto donde se cruzan ambas rectas se considera el PICOP (*Figura 3.7*).

En los casos donde la formación del polímero no se da en el primer ciclo, la curva típica del ICOP aparece en algún ciclo posterior<sup>38</sup>; también se observan casos donde la forma de dicha curva se replica en ciclos consecutivos, aumentando la corriente ciclo con ciclo<sup>39</sup> (es interesante notar que en estos mismos casos el crecimiento del polímero se da mediante zonas aisladas). Hay otros casos donde la curva típica del ICOP no se observa en ningún momento a pesar de haber formación de polímero<sup>40</sup>, mismos en que el crecimiento de éste sobre el ET es más lento.

f) Cruce en la trayectoria de corriente

Después de que el barrido da la vuelta, y cuando la corriente tiene un valor aproximado de  $0\text{mA}$ , la línea del barrido que va en dirección negativa cruza con la que corresponde al barrido en dirección positiva (Figura 3.8). Un cruce de este tipo generalmente se observa en experimentos donde se forma una nueva fase sobre el electrodo de trabajo.

En este caso, el cruce se debe al proceso de nucleación de polipirrol sobre el acero del electrodo [19]. La oxidación del pirrol en el primer ciclo tiene como consecuencia la formación de núcleos de un nuevo par redox en la celda electroquímica, que básicamente es el polipirrol en su estado oxidado y

el mismo en su estado reducido. A la diferencia de potencial que hay entre el

cruce en la trayectoria de corriente y el PICOP se le conoce como *sobrepotencial de nucleación*, ya que es la energía adicional que se requiere para formar los primeros núcleos de polímero.

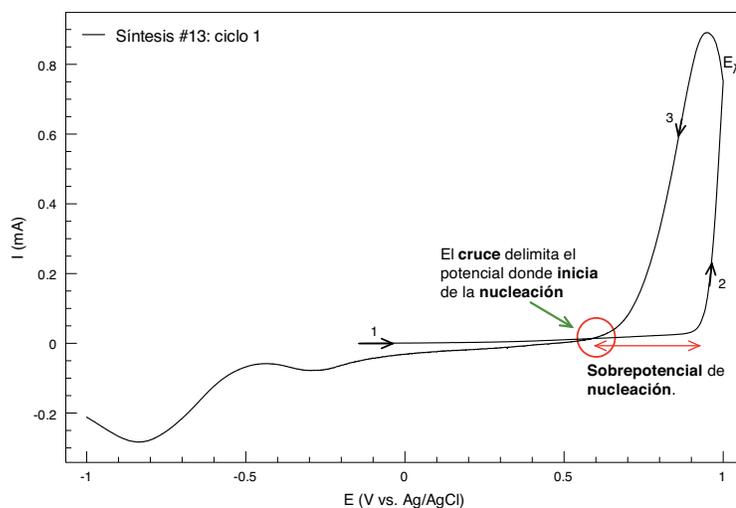


Fig. 3.8. Cruce de la trayectoria de corriente en el primer ciclo.

g) Pico anódico característico de la oxidación del polímero

En todos los casos donde el polímero se forma desde el primer ciclo, se observa un pico anódico en el segundo ciclo del voltamperograma que no se encuentra en el primero (Figura 3.9). Este pico indica la oxidación de una especie química que no formaba parte del sistema en el primer ciclo pero sí a partir del segundo: dicha especie tiene que ser el polipirrol. Por lo tanto, dicho pico representa una característica fundamental de la *respuesta redox del polímero*, y nos referimos a éste como *pico anódico*

<sup>38</sup> Síntesis 9, 26, 27 y 38

<sup>39</sup> Síntesis 1, 2, 4, 6, 7, 9, 21-23, 26, 27 y 35-45.

<sup>40</sup> Síntesis 24, 25, 29, 30 y 31

característico. Éste se encuentra a un potencial menor que el PICOP porque el polímero es más fácil de oxidar que el monómero (Sección 1.3.1). En los casos donde el polímero no se forma en el primer ciclo, el pico anódico característico no aparecerá sino hasta un ciclo posterior.

Una vez que aparece, el pico anódico característico permanece durante el resto de los ciclos de la síntesis. En muchos casos se observa también un segundo pico anódico más pequeño, que en muchos

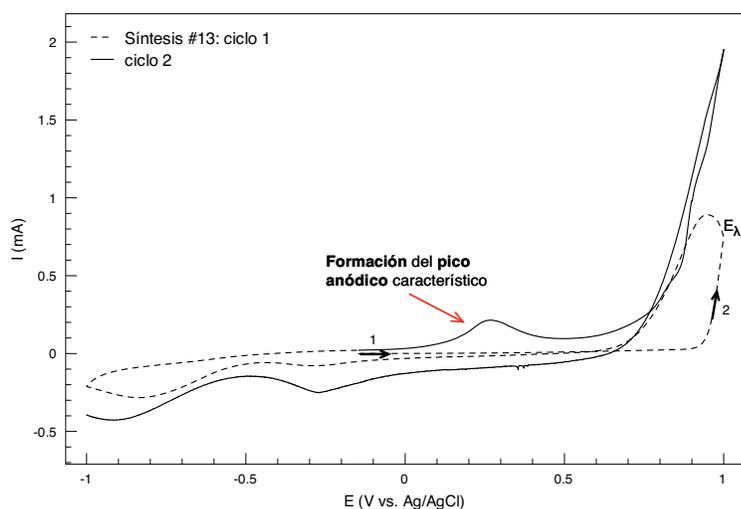


Fig. 3.9. Pico anódico que se forma en el segundo ciclo indica la presencia de una nueva especie en el medio: el polipirrol.

#### h) Potencial de corriente nula<sup>41</sup>

El valor de potencial en el que la trayectoria de corriente pasa por  $I = 0\text{mA}$  se conoce como *Potencial de Corriente Nula* (PCN). En este caso se toma en cuenta el PCN después de  $E_{\lambda}$ , cuando el barrido lleva una dirección negativa, ya que prácticamente tiene el mismo valor en todos los ciclos. Además, se encuentra alrededor del potencial del cruce de la

trayectoria de corriente en el primer ciclo (Figura 3.10). El valor de este Potencial de

Corriente Nula es importante para la caracterización del polímero ya que debe ser muy cercano del valor de equilibrio del par redox Polipirrol oxidado \ Polipirrol reducido.

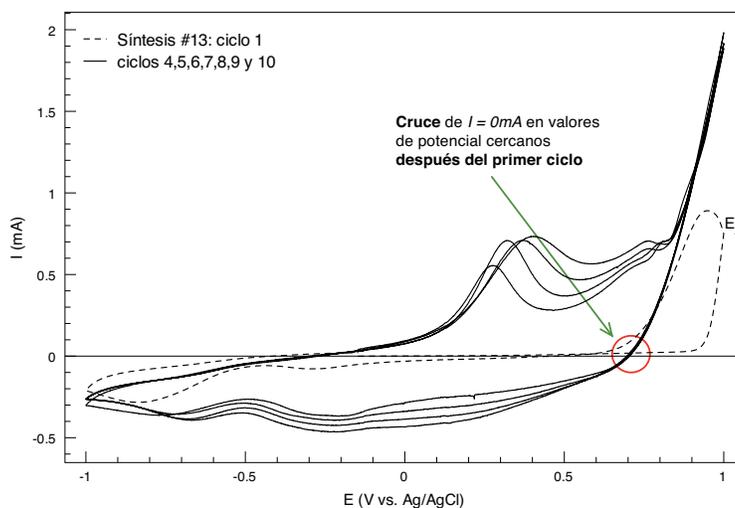


Fig. 3.10. Pico anódico que se forma en el segundo ciclo indica la presencia de una nueva especie en el medio: el polipirrol.

<sup>41</sup> Es importante notar que a pesar de que tanto en el Potencial de Circuito Abierto (PCA) como el PCN se tiene un valor de corriente  $I = 0\text{mA}$ , no son lo mismo. Se podría decir que el PCA es un PCN, pero el PCN no es necesariamente un PCA (el PCA es un subconjunto del PCN).

i) Aumento progresivo de la corriente con cada ciclo

En todos los casos se observa un aumento en la corriente con cada ciclo de la síntesis (Figura 3.11). Este fenómeno tiene una explicación relativamente simple: cuando el polímero se forma sobre el ET, el material que está en contacto con el electrolito deja de ser acero, y pasa a ser polipirrol.

Siendo la corriente una propiedad extensiva, una mayor área del electrodo implica una corriente mayor, y ya que con cada ciclo se deposita más polímero sobre la superficie del electrodo, el área efectiva de éste se incrementa. El hecho de que la corriente aumenta considerablemente con cada ciclo, incluso después de haberse recubierto el electrodo desde el primero, nos dice que la estructura del polipirrol debe ser porosa.

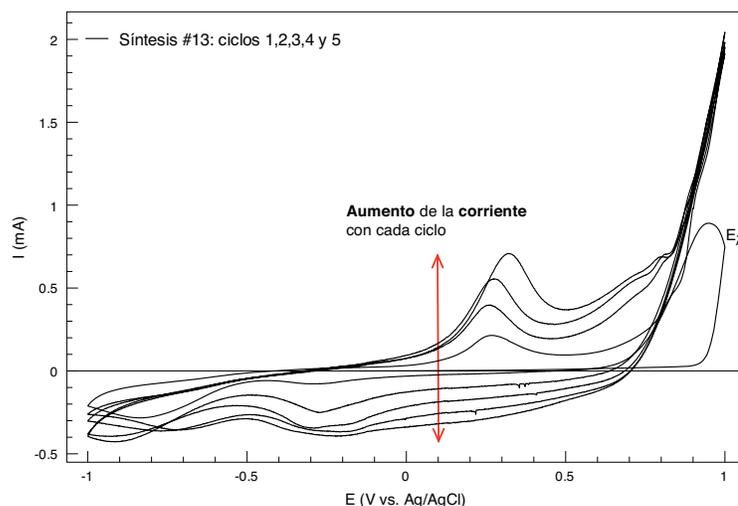


Fig. 3.11. El aumento de la corriente con cada ciclo indica que la superficie efectiva del electrodo incrementa progresivamente.

j) Desplazamiento y ensanchamiento del pico anódico hacia valores de potencial más altos

Con el paso de los ciclos el pico anódico característico (además del resto de los picos de la curva) se va modificando: el valor de potencial en que se encuentra y el máximo de corriente que alcanza aumentan, y además, se hace más ancho (Figura 3.12). Dicho desplazamiento se

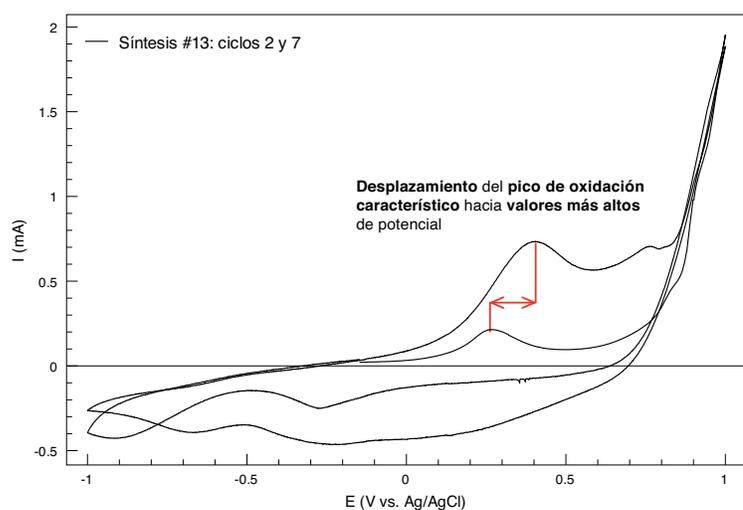
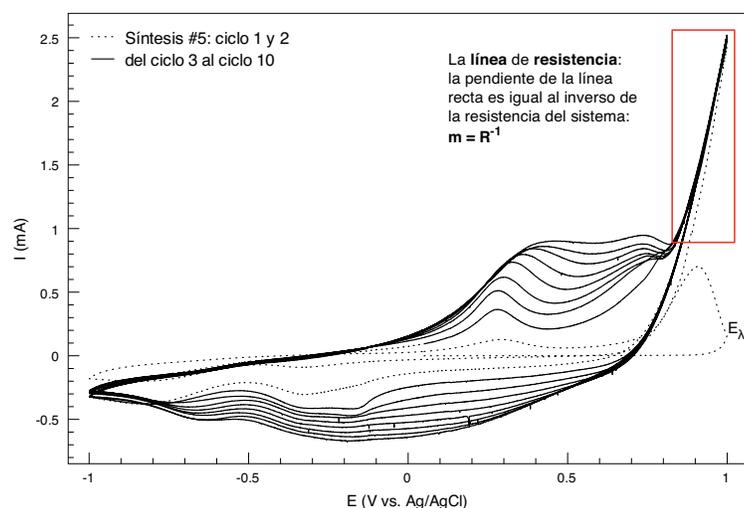


Fig. 3.12. El aumento de la corriente con cada ciclo indica que la superficie efectiva del electrodo incrementa progresivamente.

atribuye a un *efecto de memoria* del material y está relacionado con los procesos de carga y descarga que suceden durante los barridos de potencial, debido a la entrada y salida de iones al polímero [19].

## k) La línea de resistencia

En gran parte de los casos se encuentra que en el extremo derecho del voltamperograma se forma una línea recta con una pendiente pronunciada (*Figura 3.13*). Si se parte de la suposición de que una línea recta indica que el sistema tiene un *comportamiento óhmico* en la zona donde ésta se encuentra, es posible calcular un valor para la resistencia asociada al sistema en dicha zona. En este caso nos referimos a dicha línea como *línea de resistencia*.



*Fig. 3.13.* La línea de resistencia se forma en el extremo derecho del voltamperograma.

No es posible saber a qué parte de la celda corresponde dicho comportamiento óhmico, por lo tanto, se toma como una medida de caracterización del sistema completo. Calcular la resistencia asociada a dicha línea es de utilidad porque nos permite obtener un dato adicional para conocer la consistencia o similitud entre las distintas polimerizaciones bajo condiciones iguales (por ejemplo en las

secuencias de crecimiento, donde la única variable es el tiempo de polimerización).

La pendiente de la *línea de resistencia* es proporcional al inverso de la resistencia. Dependiendo de las condiciones de síntesis, la línea de resistencia puede formarse desde el segundo ciclo, o bien en alguno posterior. Hay casos en donde no se forma del todo. Se puede decir que hay una transición en la forma de la curva desde el primer ciclo hasta que se forma dicha línea en el extremo derecho del voltamperograma, y dicha transición rápida o lenta se corresponde con la formación rápida o lenta del polímero sobre el electrodo<sup>42</sup>. En algunos casos la pendiente de dicha línea cambia conforme transcurre la síntesis.

<sup>42</sup> Por ejemplo las *Síntesis 4, 5, 8, 10, 13, 14, 19, 21, 26*.

### 3.3 Secuencias de crecimiento

Para el estudio de la **morfología** del polipirrol se han organizado catorce síntesis<sup>43</sup> en cuatro *secuencias de crecimiento* diferentes. En general, entre las síntesis que componen cada una de las secuencias, la única variable es el número de ciclos, que determina el tiempo de polimerización<sup>44</sup>. En la *tabla 3.1* se presentan las síntesis que componen cada una de las cuatro secuencias, así como los parámetros del programa de síntesis correspondientes:

Secuencia	Rapidez de Barrido	Síntesis	No. de Ciclos	Intervalo de Barrido (V vs. Ag)	Tiempo de Polimerización
I	10 mV/s	4	5	-1.0 a 1.0	0.56h
		9	10	-1.0 a 1.0	1.11h
		21	30	-1.0 a 1.0	3.33h
		23	60	-1.0 a 1.0	6.67h
II	50 mV/s	24	5	-1.0 a 1.0	0.11h
		25	10	-1.0 a 1.0	0.22h
		26	30	-1.0 a 1.0	0.67h
		27	60	-1.0 a 1.0	1.33h
III	100 mV/s	29	30	-1.0 a 1.0	0.33h
		30	48	-1.0 a 1.0	0.53h
		31	60	-1.0 a 1.0	0.67h
IV	10 mV/s	18	1	-0.65 a 1.05	0.05h
		19	7	-0.65 a 1.05	0.66h
		20	7	-0.95 a 1.05	0.78h

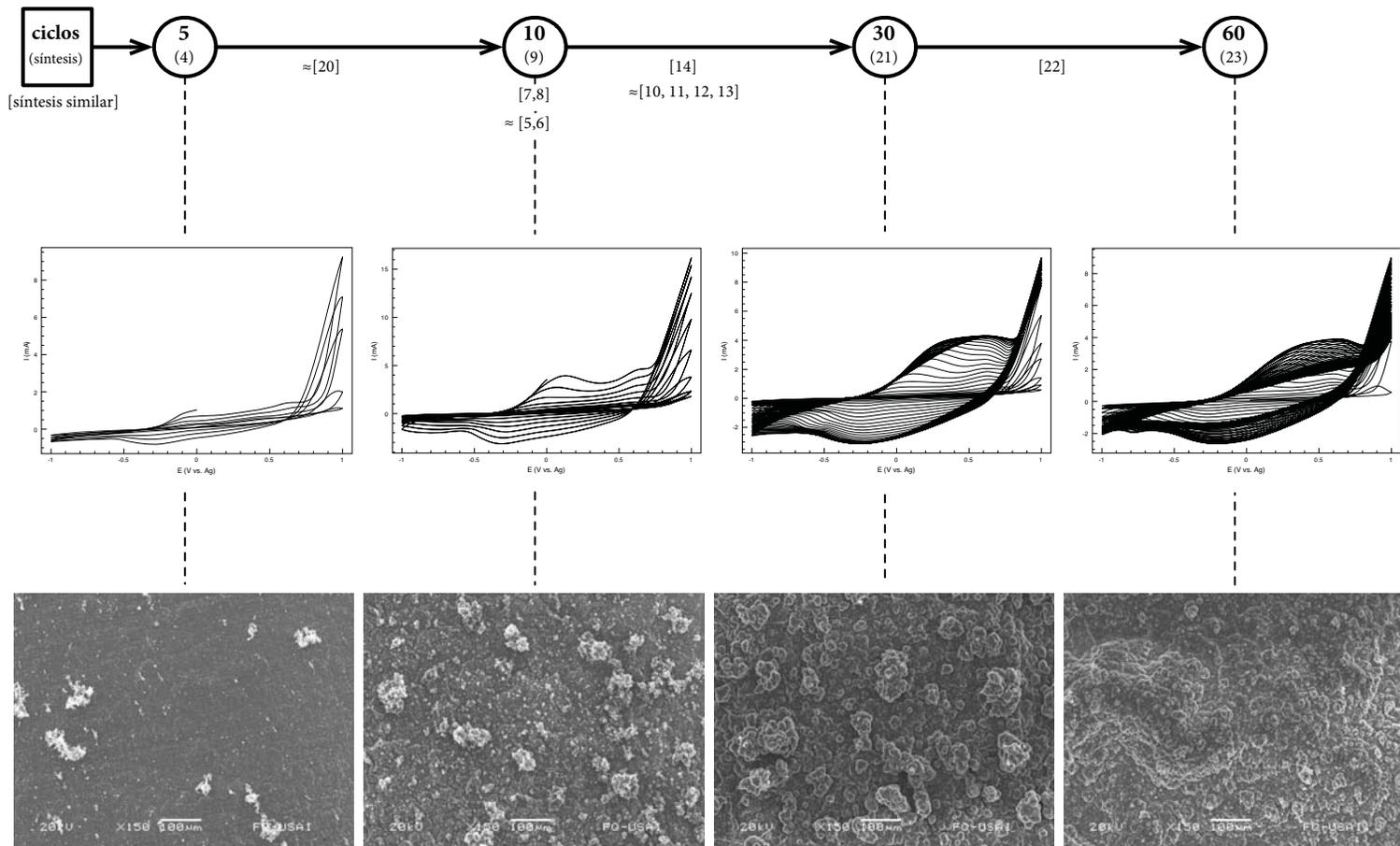
*Tabla 3.1* Condiciones de síntesis de cada uno de los experimentos que componen las cuatro secuencias para el estudio de la morfología del polímero.

Estudiar la morfología del polímero bajo esta perspectiva es útil porque, a pesar de que las micrografías corresponden a películas diferentes, se pueden comparar como si fuesen de la misma polimerización, aunque en distintas etapas de crecimiento. Cada secuencia se representa mediante un esquema donde se incluyen los voltamperogramas y micrografías ordenados con respecto al número de ciclos.

<sup>43</sup> Para apoyar las conclusiones sobre el estudio de la morfología, a lo largo de esta sección también se hace referencia a algunas de las otras síntesis que se encuentran en el anexo.

<sup>44</sup> Dentro de cada secuencia de crecimiento, dado que el intervalo de potencial y la rapidez de barrido son parámetros fijos, el número de ciclos y el tiempo de polimerización son parámetros intercambiables.

Secuencia de crecimiento  $I^{45}$ : 10 mV/s; de -1 V a 1 V vs. Ag



Esquema 3.1. Secuencia de Crecimiento I de polipirrol, de -1V a 1V, a 10mV/s

<sup>45</sup> En cada círculo se indica el número de ciclos y el número de síntesis. Los números que se encuentran dentro de corchetes, debajo de los círculos o de las flechas, corresponden a polimerizaciones que no forman parte de la secuencia, pero comparten todos o gran parte de los parámetros experimentales, por lo tanto, se mencionan para hacer aún más comparaciones y obtener más información útil en cada caso.

### 3.3.1 Secuencia de crecimiento I

En el *esquema 3.1* se muestra la primer secuencia de crecimiento del polímero, con las micrografías y voltamperogramas correspondientes a cada una de las síntesis que la componen. Esta primer secuencia corresponde a la síntesis del polipirrol con un barrido de **10mV/s** (barrido *lento*) en el intervalo de **-1V a 1V (vs. Ag)**, con el número de ciclos como única variable. Los detalles de la información correspondiente a cada uno de los voltamperogramas de la secuencia se presenta a continuación:

Síntesis	PICOP	Cruce	Pico Anódico	PCN	Resistencia <sup>46</sup>	Tiempo
<b>4</b>	0.98V	0.84V	(0.012V, 0.26mA)	0.60V	36Ω	0.56h
<b>9</b>	0.72V	0.67V	(0.05V, 1.12mA)	0.60V	21Ω	1.11h
<b>21</b>	0.96V	0.82V	(0.08V, 0.8mA)	0.67V	41Ω	3.33h
<b>23</b>	0.96V	0.70V	(0.014V, 0.17mA)	0.65V	40Ω	6.67h

En general, los cuatro voltamperogramas presentan la misma forma<sup>47</sup>, lo que va de acuerdo con el hecho de que la única variable es el tiempo de polimerización. Cada etapa de la secuencia muestra la evolución de la corriente en el voltamperograma, que alcanza un valor máximo cerca de *30 ciclos*, y después disminuye con cada ciclo de tal manera que, en *60 ciclos*, ésta es significativamente menor. Los datos de las cuatro síntesis son consistentes entre sí, con excepción de la *Síntesis 9*, que presenta valores de PICOP, cruce y resistencia menores al resto, aunque el PCN sí tiene un valor similar al de las otras películas. En todos los casos la curva típica del ICOP se replica durante los primeros ciclos y el crecimiento se da mediante zonas aisladas. Todos estos datos indican que, en principio, la naturaleza de las cuatro películas de polipirrol es la misma, por lo que es válido hacer la representación del crecimiento paulatino del polímero sobre el ET mediante el *esquema 3.1*.

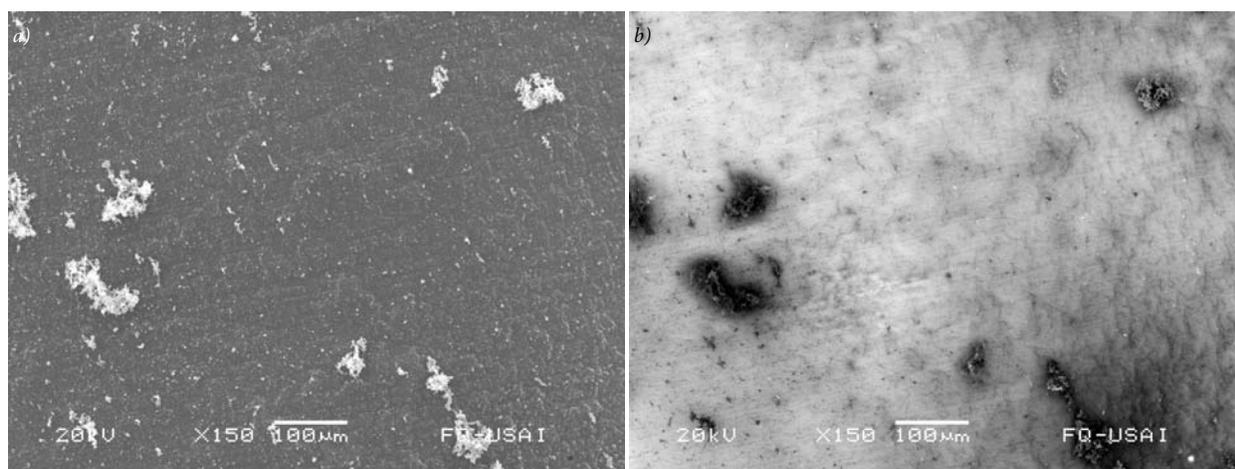
Las micrografías que se presentan en dicho esquema muestran al polímero con un aumento de *150X*. Es evidente que la estructura del depósito cambia significativamente con el tiempo. Esto no es trivial, ya que el hecho de que a mayor tiempo de síntesis mayor sea la cantidad de polímero depositado, no implica que haya un cambio en la estructura del material. Es decir, podría esperarse que a pesar de aumentar su tamaño, siempre tenga la misma estructura, ya sea compacta o porosa, delgada o gruesa, sin embargo, se observa una transición que va de plana y compacta a sumamente porosa, para después compactarse de nuevo.

A *5 ciclos* (primer imagen del *esquema 3.1*), se observa que la película de polímero tiene una estructura compacta y plana, aunque también hay algunas protuberancias dispersas sobre la superficie. Al comparar las dos imágenes de la *Figura 3.14*, donde se presentan dos versiones de la micrografía antes

<sup>46</sup> Ésta se refiere a la que se calcula con la *línea de resistencia* del último ciclo de la síntesis.

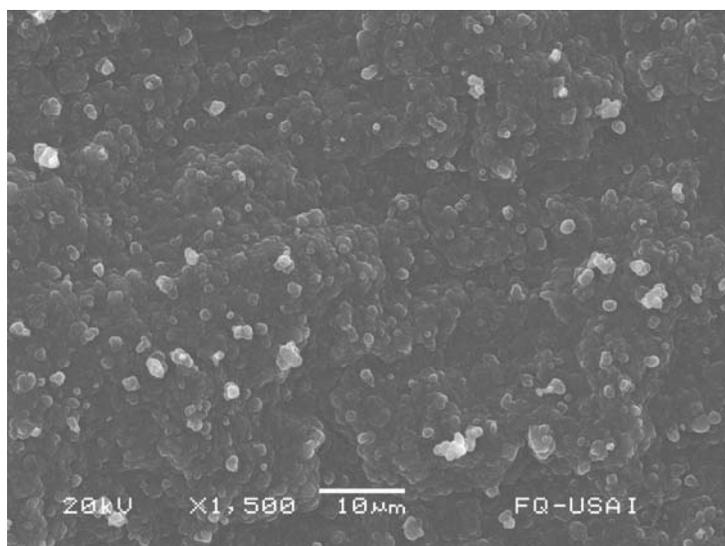
<sup>47</sup> Es importante notar que la escala del eje que representa la corriente no es la misma en todos los casos.

mencionada, se observa un contraste casi opuesto en sus tonos de gris: en la imagen con electrones secundarios (*Figura 3.14a*) se observa la película de polipirrol de un color oscuro donde las protuberancias tienen un color claro, mientras que en la que se obtuvo con electrones retrodispersados (*Figura 3.14b*) se observa lo contrario. Esto demuestra que la película es muy delgada, ya que toda la región de color claro en la *Figura 3.14b* es consecuencia de electrones retrodispersados por el *Fe* del electrodo de trabajo, que al ser un elemento más pesado que los que componen al polipirrol, presenta un tono mucho más claro. Si en la primer imagen solamente se observa polímero, y en la segunda parece haber solamente acero (con excepción de las protuberancias), es porque la película de polipirrol es tan delgada que los electrones retrodispersados que detecta el microscopio provienen del metal.



*Fig. 3.14. Síntesis 4; misma región y perspectiva a 150X con a) electrones secundarios y b) electrones retrodispersados.*

En una micrografía a *1500X* de la misma película (*Figura 3.15, Síntesis 4*) se observa que la superficie del material presenta una textura rugosa, y además muy compacta. La topografía parece irregular, con algunas zonas ligeramente más elevadas que otras. Se distinguen pequeños *glóbulos* aglomerados con poco menos de  $1\mu\text{m}$  de diámetro que componen al material; se observan otras protuberancias que destacan de tono más claro debido a su posición relativa a las demás.



*Fig. 3.15. Síntesis 4; electrones secundarios a 1500X.*

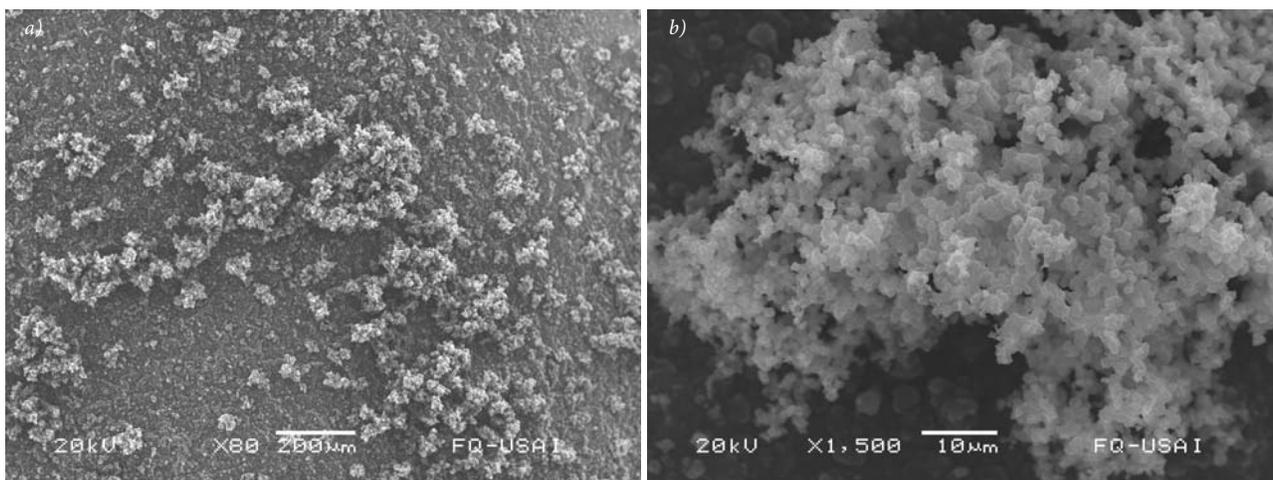
del material presenta una textura rugosa, y además muy compacta. La topografía parece irregular, con algunas zonas ligeramente más elevadas que otras. Se distinguen pequeños *glóbulos* aglomerados con poco menos de  $1\mu\text{m}$  de diámetro que componen al material; se observan otras protuberancias que destacan de tono más claro debido a su posición relativa a las demás.

A *10 ciclos*, en la segunda micrografía de la secuencia (*Esquema 3.1, Síntesis 9*) se

observa un material similar al de la *Figura 3.15*, aunque se aprecia más grueso, muy poroso y con una

topografía mucho más accidentada, así como con un mayor número de protuberancias. En la *Figura 3.16a* se observa la misma película a  $80X$ , lo que permite ver desde una perspectiva más amplia, que en esta segunda etapa el polímero sin duda ya presenta un cambio significativo en su microestructura: deja de ser compacta. Es posible hacer una distinción entre dos zonas, una donde la cantidad de material que sobresale es considerable, y otra en un nivel inferior, que es relativamente más plana y presenta una estructura más parecida a la del polímero a  $5$  ciclos, de tal manera que en esta etapa del crecimiento, la estructura del material recuerda la apariencia que tiene un coral que crece sobre una roca. Sin duda el crecimiento del polímero lleva ventaja en los puntos donde se formaron los primeros núcleos, mismos que corresponden a las protuberancias de la película a  $5$  ciclos (primer imagen del *esquema 3.1*).

En la *Figura 3.16b* se muestra una de las protuberancias de la *Figura 3.14* (*síntesis 4*) a  $1500X$ , donde es posible ver uno de los corales de polipirrol en una etapa inicial de crecimiento. Igual que en la región compacta, éste se compone de glóbulos de  $\sim 1\mu\text{m}$  de diámetro, sin embargo, en el coral no se aglomeran de la misma forma, cada uno está mucho más definido, lo que tiene como consecuencia una estructura sumamente porosa, con muchos espacios, donde la relación superficie/volumen del material es grande, lo que explica el aumento tan drástico de la corriente en el voltamperograma.



*Fig. 3.16. a) Síntesis 9 a 80X y b) una de las protuberancias de la Síntesis 4 a 1500X.*

Cuando el polímero crece hacia afuera, sobre sí mismo, lo hace con la estructura de coral que se observa en la *Figura 3.16b*, y mientras transcurre la polimerización, aunque la estructura porosa permanece, los diminutos glóbulos aumentan su tamaño: a  $10$  ciclos ya tienen poco más de  $2\mu\text{m}$  de diámetro, como se observa en la *Figura 3.17*, que presenta películas de dos síntesis diferentes (la primera es de la *Síntesis 9*) bajo las mismas condiciones experimentales.

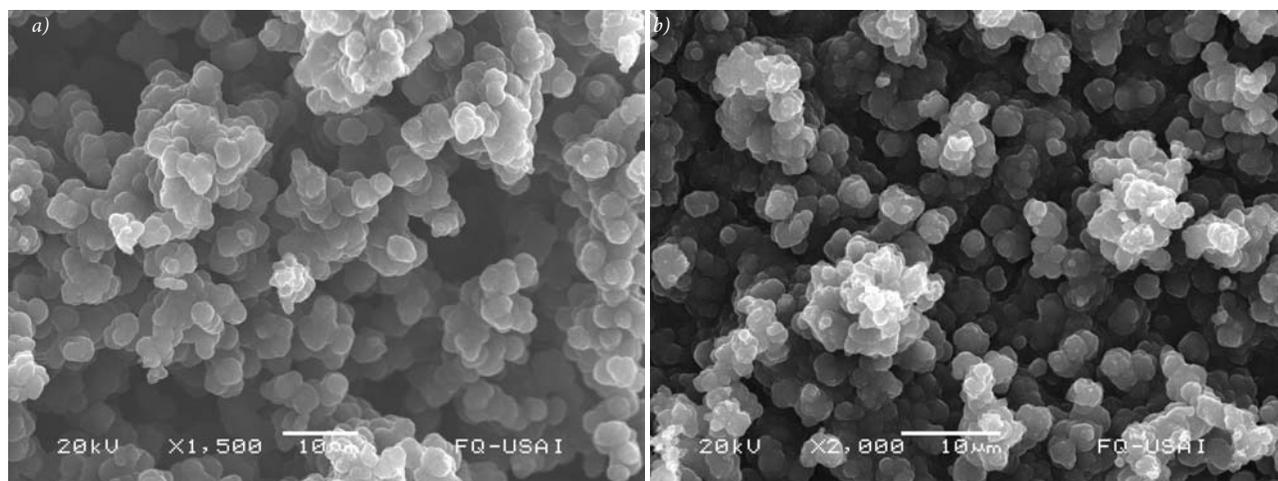


Fig. 3.17. Se observa la estructura casi idéntica de la a) Síntesis 9 a 1500X y b) Síntesis 7 a 2000X.

A 30 ciclos (tercer imagen del *esquema 3.1*) la película de polímero tiene un aspecto mucho más uniforme, es decir, en donde antes se podían distinguir dos zonas diferentes (“coral y roca”), ahora hay una sola. La estructura del material es aún porosa, aunque mucho menos que en el caso anterior. Los glóbulos que la componen han aumentado su tamaño considerablemente, hasta tener un diámetro de aproximadamente  $15\mu\text{m}$ . Al comparar el polímero a 10 y a 30 ciclos con un aumento de 1500X (*Figuras 3.17a* y *3.18* respectivamente), se puede apreciar un cambio drástico en la microestructura. Se hace mucho más evidente el aumento en el tamaño de los glóbulos y la diferencia en la porosidad del material: a 30 ciclos hay mucho menos espacios vacíos. En el voltamperograma de la síntesis correspondiente la corriente ha cesado de aumentar, lo que indica que la relación superficie/volumen del material comienza a disminuir, lo que concuerda con el hecho de que la estructura es mucho menos porosa.

También es interesante observar que los glóbulos grandes de  $15\mu\text{m}$  de la imagen a 150X (tercer imagen del *esquema 3.1*) son aglomerados de muchísimos glóbulos más pequeños que tienen de  $1\mu\text{m}$  a  $2\mu\text{m}$  de diámetro. Por lo tanto, el aumento de tamaño en los glóbulos es consecuencia de la fusión de otros más pequeños.

En la última etapa, la correspondiente a 60 ciclos (última imagen del *esquema 3.1*), también se observa un material con estructura uniforme, y una vez más, con cambios significativos: el material es otra vez muy compacto, de hecho, mucho más parecido al de la primera etapa de la secuencia. Al observar la topografía de la película, es evidente que ésta tiene un grosor mucho mayor que en los casos anteriores. Igual que en la etapa anterior, la estructura del material está formada por glóbulos, sin embargo, ahora estos presentan formas y tamaños irregulares, es decir, los glóbulos se alejan más de la forma esférica y hay una mayor dispersión en la distribución de tamaños. Los que tienen dichas características los llamaremos glóbulos *polimorfos*. Éstos tienen diámetros que van de 15 a  $30\mu\text{m}$ .

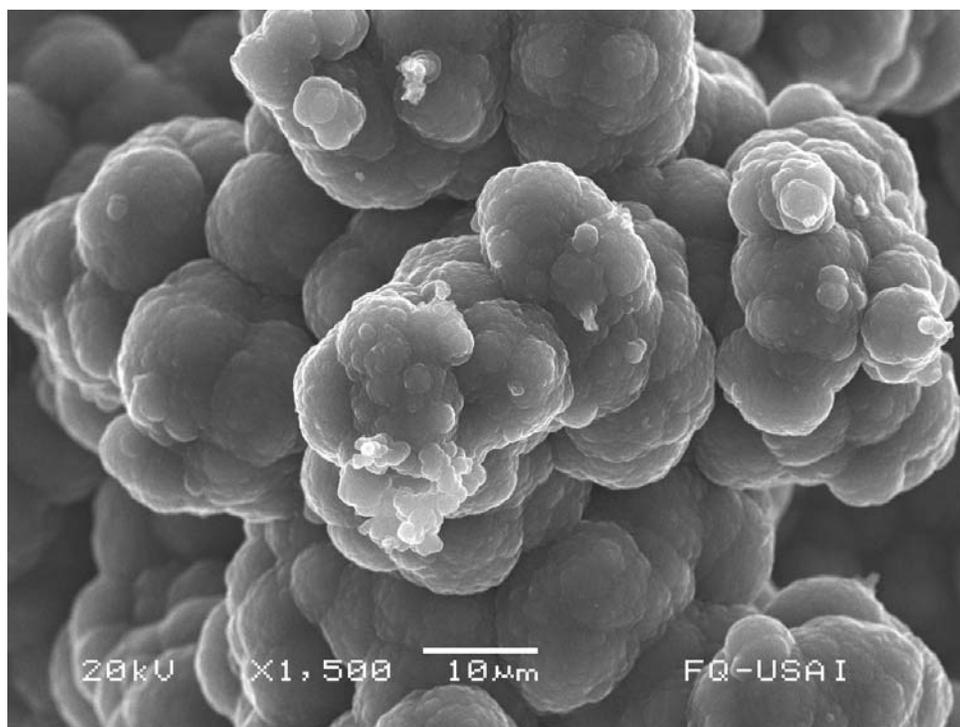


Fig. 3.18. Síntesis 21. Acercamiento a alguno de los glóbulos.

En la *Figura 3.19* (*Síntesis 23*) se observa un acercamiento de la película en dos regiones diferentes. Una vez más, salta a la vista la falta de espacios libres en el material, mucho más notable a *60 ciclos* que a *30 ciclos*. En el voltamperograma correspondiente, la caída de corriente del pico anódico característico desde el valor máximo alcanzado hasta el valor del último ciclo es de *2mA* aproximadamente. Es evidente que desde antes de *30 ciclos*, el polímero ya no crece hacia afuera, sino que se comienzan a llenar los huecos de la estructura porosa mediante la fusión de glóbulos hasta convertirse en un material compacto, por lo tanto, la relación superficie/volumen disminuye considerablemente, y consecuentemente también lo hace la corriente.

Al observar la *Figura 3.19* atentamente, podemos darnos cuenta de que una vez más, los grandes glóbulos polimorfos, sin importar el tamaño que tengan, se componen de glóbulos más pequeños de  $\approx 1\mu\text{m}$  de diámetro. El hecho de que bajo estas condiciones de polimerización siempre parecen encontrarse dichos glóbulos diminutos cuasi esféricos, sin importar la morfología de la película, nos ha llevado a llamarles *unidades estructurales primarias*, ya que componen a cualquier otra unidad estructural que pueda tener el material (por ejemplo los corales), y nos habla de la manera en que se deposita el polímero sobre el electrodo, que después de los primeros ciclos, es en realidad un depósito sobre sí mismo.

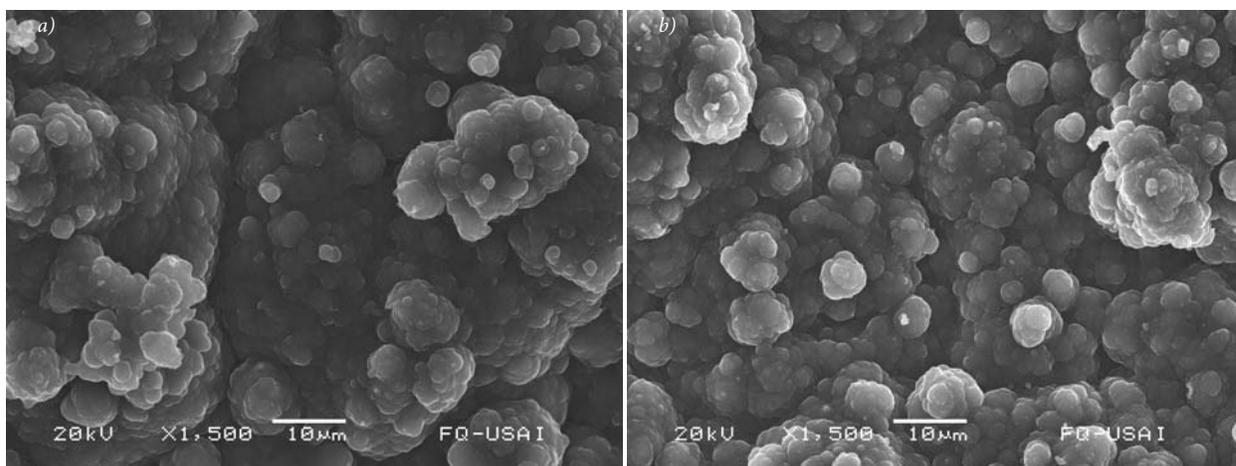


Fig. 3.19. Síntesis 23. Dos zonas diferentes de la misma película de polipirrol a 1500X.

Para tener una idea más clara de la unidad estructural primaria que compone a la película de polipirrol sintetizada bajo en la primer secuencia, en la *Figura 3.20* se muestra una micrografía a 4500X muy ilustrativa, donde se observan con claridad glóbulos de distinto tamaño agrupados en distintos lugares.

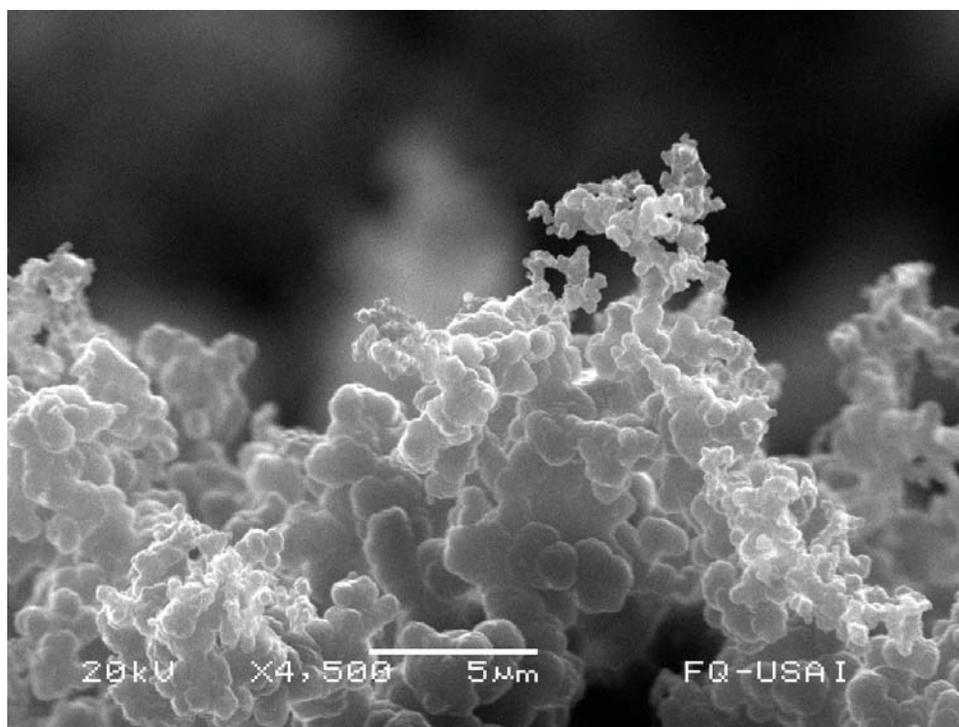
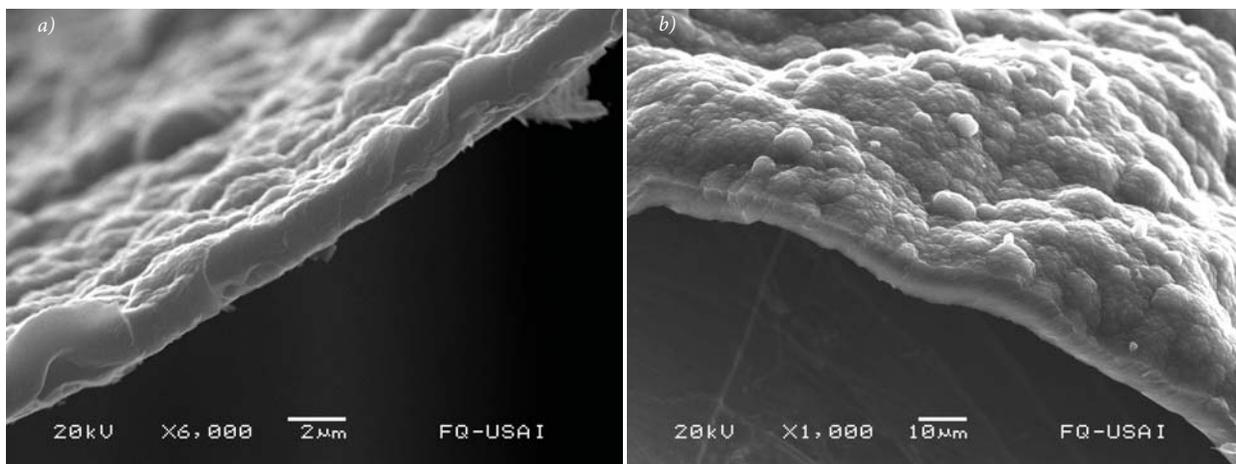


Fig. 3.20. Síntesis 7. Vista lateral de la estructura porosa de la película a 4500X.

Esta imagen es impresionante porque en ella se observa, de abajo hacia arriba, el progreso de la síntesis con el tiempo: es claro que en la parte inferior se tienen glóbulos mucho más grandes que los que se encuentran en la parte superior, y también que de cada glóbulo se van desprendiendo otros más pequeños hacia arriba, como las ramas de un árbol que parten del tronco, o tantas otras cosas que se encuentran en la naturaleza. Se hace evidente en esta micrografía que el polímero presenta un

*crecimiento fractal*, característica común de muchos electrodepositos [46]. Si se pone atención a alguna de las puntas más externas de dichas ramas se pueden observar glóbulos tan pequeños que fácilmente llegan a la escala nanométrica, midiendo aproximadamente  $50nm$ .

En la *Figura 3.21* se presentan dos micrografías, correspondientes a dos películas diferentes, que muestran desde una perspectiva transversal cómo crece el polímero junto a la base del electrodo, de tal manera que se aprecia el espesor de cada una.



*Fig. 3.21.* Vista transversal de la película de polímero, tal cual como crece en el borde del ET para a) *Síntesis 7* y b) *Síntesis 22*

Ambas se sintetizaron bajo las mismas condiciones experimentales, excepto por el número de ciclos, que corresponde a  $10$  ciclos ( $1.11h$ ) para la *Síntesis 7* (*Figura 5.21a*) y  $50$  ciclos ( $5.56h$ ) para la *Síntesis 22* (*Figura 5.21b*). En el borde del electrodo la película tiene este aspecto debido al parafilm que se pone en la base del ET (ver *Sección 2.2.1*). Poniendo atención a la escala que se presenta en cada imagen, se puede medir de manera aproximada el espesor de cada película: la película de la *Síntesis 7* tiene un grosor de  $\approx 1.7\mu m$  y la de la *Síntesis 22* de  $\approx 9\mu m$ . Es interesante notar que tanto la relación del espesor como la del número de ciclos (y tiempo de polimerización) entre ambas películas es prácticamente  $5:1$ .

En la *Figura 3.22a* se presentan las gráficas de *carga transferida* y de *cambio en la línea de resistencia* del material durante la síntesis. El máximo en la curva de transferencia de carga indica el punto donde comienza la caída de corriente en el voltamperograma y, por lo tanto, el punto donde el polímero comienza a crecer en los espacios de la estructura previa, por lo que disminuye el área de la superficie: esto sucede alrededor del ciclo 20. Con mayor tiempo de síntesis, la carga transferida con cada ciclo tiende hacia un valor constante. En la gráfica de resistencia se observa que, a pesar de que el cambio en

el valor de ésta no es grande, en las primeras dos etapas (a 5 y 10 ciclos) la resistencia del sistema es menor al finalizar la síntesis, mientras que en las últimas dos, es mayor<sup>48</sup>.

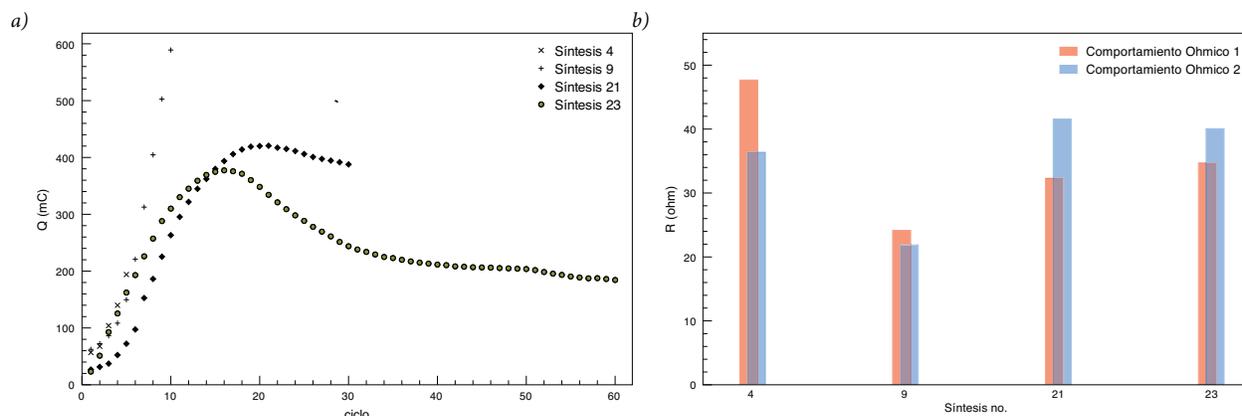


Fig. 3.22. Aproximación de a) la carga anódica transferida y b) la resistencia de cada película que compone la Secuencia I

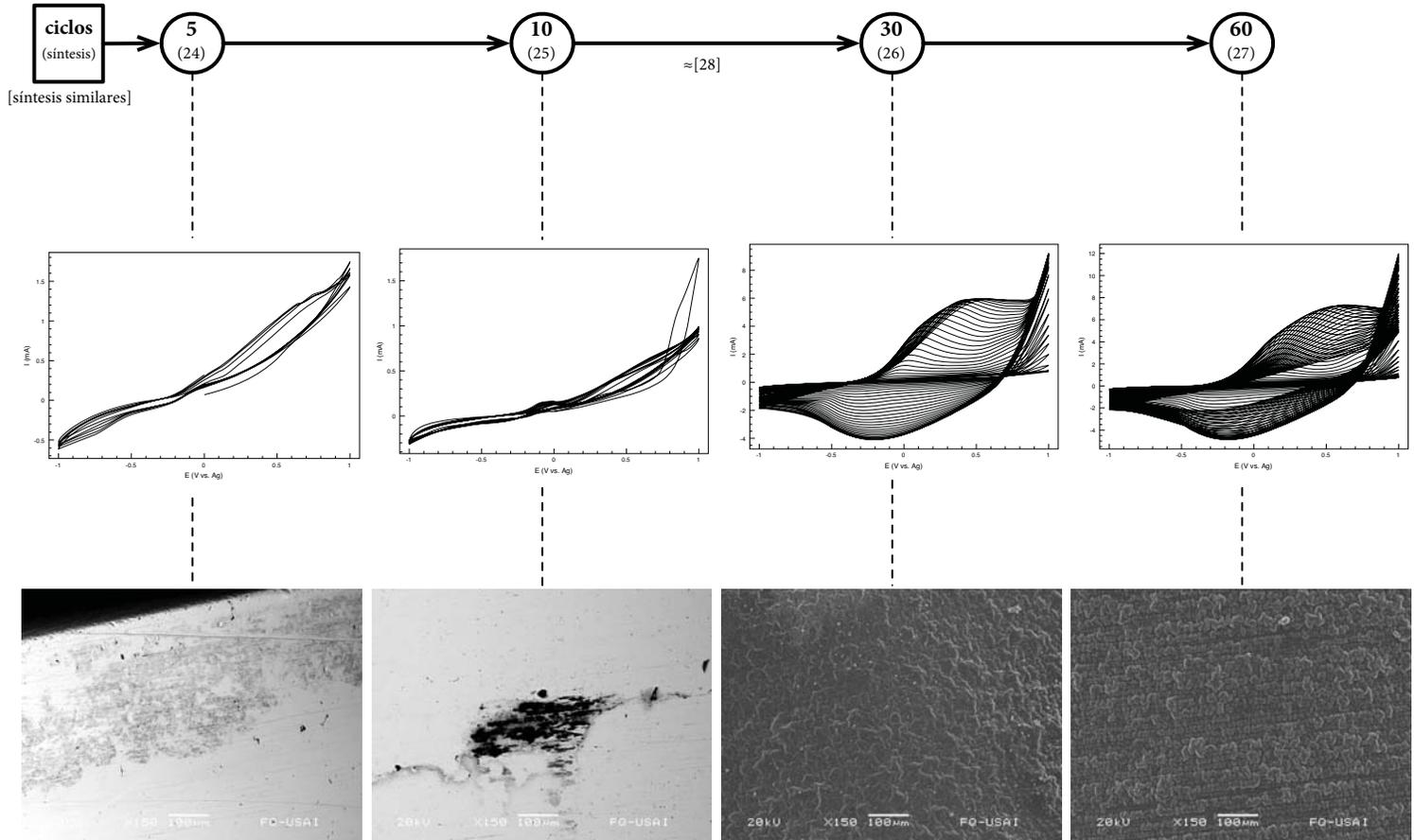
De acuerdo con la *Secuencia de crecimiento I*, a  $10\text{mV/s}$  de  $-1\text{V}$  a  $1\text{V}$  (vs. Ag):

- El crecimiento del polímero comienza con la formación de una película delgada de estructura compacta que cubre al ET. Ésta presenta una textura rugosa donde se distinguen diminutos glóbulos fusionados.
- Cuando el polímero crece sobre sí mismo bajo estas condiciones, tiene una *unidad estructural primaria* cuasi esférica de por lo menos  $50\text{nm}$  de diámetro.
- Con el avance de la síntesis, el polímero comienza a formarse sobre sí mismo, y lo hace de tal manera que se forman *estructuras secundarias* con forma de coral, mediante un *crecimiento fractal*. La estructura cambia significativamente considerando que, al crecer sobre el electrodo se tiene un depósito compacto, pero al crecer sobre sí mismo el polímero forma un depósito poroso.
- El crecimiento continúa mediante la formación de nuevos corales y la extensión de los que ya existían. Es posible distinguir regiones diferentes, de tal manera que la película tiene la apariencia de un coral sobre una roca. Debido a la estructura porosa del material, en esta etapa la relación superficie/volumen va en aumento: los glóbulos que componen los corales aumentan de tamaño a  $2\mu\text{m}$  de diámetro.
- Con el paso del tiempo la estructura de coral se extiende sobre toda la superficie, dando al material un aspecto mucho más uniforme.
- Continúa la formación y crecimiento de glóbulos, que llegan a tener tamaño de hasta  $15\mu\text{m}$  de diámetro, alejándose poco a poco de la geometría esférica.

<sup>48</sup> La barra que corresponde al *comportamiento óhmico 1* se refiere a la resistencia del ciclo en el que se forma por primera vez la susodicha línea, mientras que el *comportamiento óhmico 2* se refiere al último ciclo donde se observa dentro de la misma síntesis donde se observa.

- En lugar de crecer como una estructura porosa de manera indefinida, eventualmente (en este caso alrededor del ciclo 20) el polímero se deposita principalmente en los intersticios entre glóbulos para dar paso a una estructura compacta y, por lo tanto, la relación superficie/volumen disminuye drásticamente, así como la corriente en el voltamperograma.
- Después de casi 7 horas de crecimiento, se tiene una estructura muy compacta, aunque de topografía accidentada, donde se aprecia que el grosor de la película ha aumentado considerablemente. Los glóbulos comienzan a perder forma, y hay mayor dispersión en su tamaño, con un diámetro que varía entre  $15$  y  $30\mu m$ .

Secuencia de crecimiento II: 50mV/s; de -1V a 1V vs. Ag



Esquema 3.2. Secuencia de crecimiento II

### 3.3.2 Secuencia de crecimiento II

En el *esquema 3.2* se muestra la segunda secuencia de crecimiento del polímero. Ésta corresponde a la síntesis de polipirrol con un barrido de **50mV/s** (barrido *semirrápido*) en el intervalo de **-1V a 1V (vs. Ag)** y, una vez más, la única variable es el número de ciclos. Los detalles de la información correspondiente a cada uno de los voltamperogramas de la secuencia se presenta a continuación:

Síntesis	PICOP	Cruce	Pico Anódico <sup>49</sup>	PCN	Resistencia	Tiempo
24	ND	ND	ND	ND	ND	0.11h
25	ND	ND	8(-0.04V, 0.14mA)	ND	ND	0.22h
26	0.92V	0.81V	6(-0.01V, 0.30mA)	0.69V	38Ω	0.67h
27	0.94V	0.87V	21(0.07V, 0.57mA)	0.69V	35Ω	1.33h

A primera vista parece haber gran discrepancia entre los voltamperogramas de las primeras dos etapas de la secuencia con respecto a los de las últimas dos, sin embargo, esto es así porque la escala del eje que mide la corriente en las *Síntesis 26 y 27* no permite observar con claridad los primeros *10 ciclos* de éstas dos síntesis, que de hecho sí tienen una forma similar a los de las *Síntesis 24 y 25*<sup>50</sup> (*Figuras A.26 y A.27* del Anexo). El crecimiento del polímero bajo las condiciones antes mencionadas es lento, de tal manera que para las primeras dos etapas, éste se depositó solamente sobre una pequeña fracción del electrodo, por lo tanto, si en los voltamperogramas correspondientes no se formó la curva típica del ICOP o la línea de resistencia, es porque el tiempo de síntesis no fue suficiente. Los datos que sí se pudieron obtener del voltamperograma son consistentes entre las distintas síntesis.

En todos los casos el crecimiento se da mediante zonas aisladas, aunque sólo para las *Síntesis 26 y 27* transcurre el tiempo suficiente para que el ET se cubra de polímero totalmente. En las micrografías del *esquema 3.2* se puede observar el crecimiento paulatino del polímero sobre el electrodo, donde igual que en los voltamperogramas, el cambio más drástico se observa entre la segunda y la tercera etapa. En los voltamperogramas de las últimas dos etapas, la corriente alcanza un valor máximo, y después disminuye un poco con cada ciclo.

A *5 ciclos* (primer micrografía del *esquema 3.2*), solamente se observa polipirrol cerca de la base del electrodo, en muy escasa cantidad. Se distingue el polímero del electrodo por una diferencia en color y textura. En dicha imagen el polímero presenta un color más oscuro, con una textura rugosa, mientras que el electrodo tiene un color claro y una superficie lisa (con excepción de los defectos), de tal manera que a *150X* el polipirrol parece una costra. Con *10 aumentos* más en la *Figura 3.23*, se observa que el

<sup>49</sup> El número que se encuentra a la izquierda del paréntesis corresponde al ciclo en donde se encuentra por primera vez el pico anódico característico.

<sup>50</sup> Los primeros ciclos de dichas síntesis se encuentran en las *Figuras A.24, A.25, A.26 y A.27* del Anexo.

polipirrol se ha depositado en una capa muy delgada y compacta (tanto así que se perciben los defectos del electrodo debajo de la película); se encuentran pequeñas salientes semiesféricas (o formas parecidas) de  $\approx 0.5\mu\text{m}$  de diámetro que dan la textura rugosa al polímero; en la parte inferior y alrededor del centro de la micrografía se observa lo que parecen *hojuelas* superpuestas en una segunda capa de material, cuya textura parece ser menos rugosa que la de la capa inferior. Las hojuelas que se observan en dicha micrografía abarcan un área de  $\approx 177\mu\text{m}^2$ .

La micrografía que corresponde a la síntesis de *10 ciclos* en la secuencia de crecimiento (segunda imagen del *esquema 3.2*) muestra una película cuya estructura es muy similar a la de *5 ciclos*: se observa que el polímero sólo ha crecido en una pequeña fracción del electrodo (en este caso se observa en uno de sus defectos), aunque de acuerdo con las observaciones a simple vista, lo ha hecho sobre una fracción mayor<sup>51</sup>.

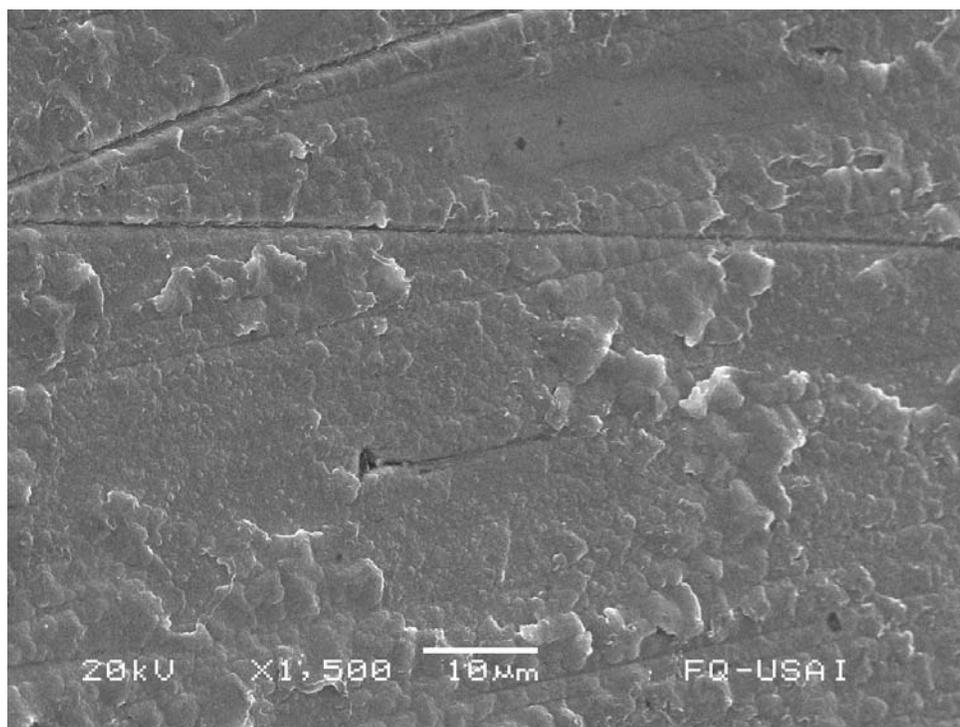
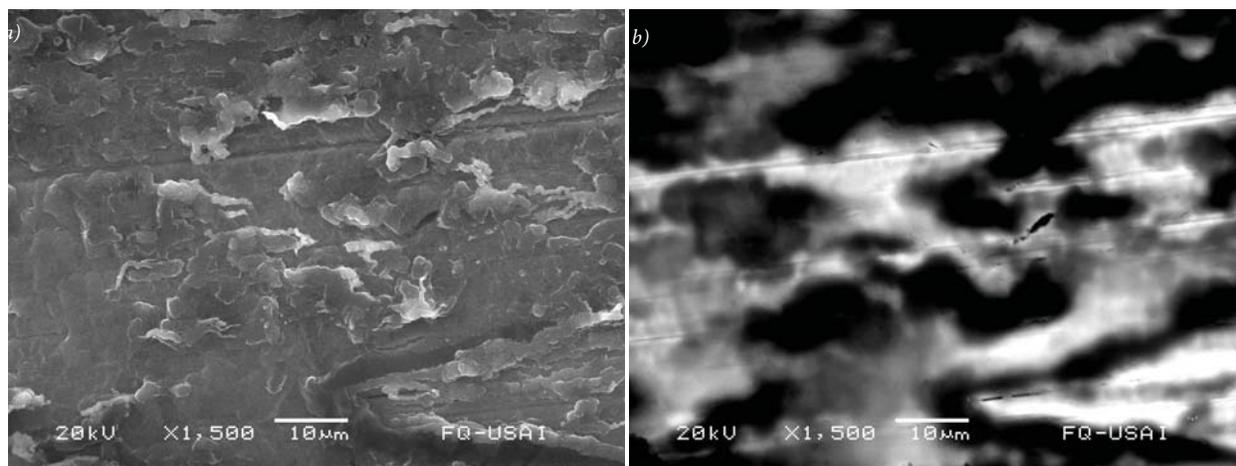


Fig. 3.23. Síntesis 24. Polímero a 1500X

Un acercamiento a 1500X (*Figura 3.24a*) muestra que las llamadas hojuelas superpuestas a la primer capa aumentan en cantidad, mas no en tamaño. En el centro de la misma imagen, con un color más claro, también se observa la formación de más polímero sobre dichas hojuelas, aunque éste presenta una forma distinta, similar a la de raíces de árboles que parecen extenderse horizontalmente. La

<sup>51</sup> En la *Síntesis 24* solamente se depositó polímero en la parte inferior del ET, mientras que en la *Síntesis 25* se depositó tanto en la parte inferior como en la superior (ver Anexo).

micrografía con electrones retrodispersados (*Figura 3.24b*) confirma que la capa que se encuentra debajo de dichas hojuelas de polipirrol es una película muy delgada.



*Fig. 3.24. Síntesis 25. Polímero a 1500X con a) electrones secundarios y b) electrones retrodispersados.*

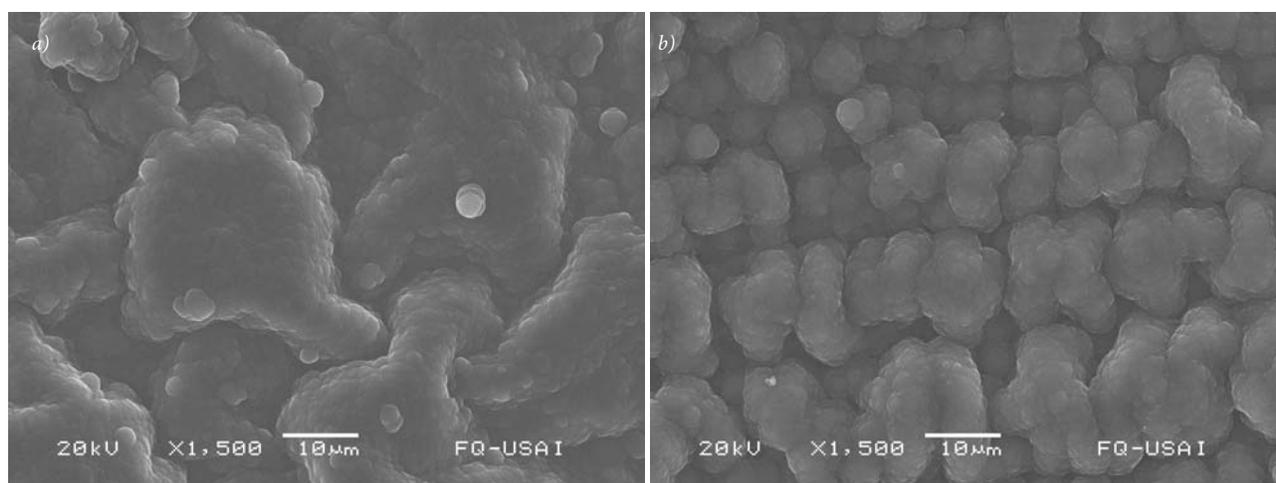
En la tercer etapa de la secuencia, con *30 ciclos* de crecimiento, se observa que la estructura de la película ha cambiado considerablemente (tercer imagen del *esquema 3.2*). En un electrodo que ahora está cubierto completamente de polímero se observa una estructura sustancialmente diferente de la que tiene el polímero en las primeras etapas de crecimiento: ya no se encuentran hojuelas sobre una capa delgada de polímero, sino salientes o montículos que cubren toda la superficie (es una estructura uniforme), y que dan a ésta una textura áspera. Dichos montículos se ensamblan unos con otros como si fueran piezas de un rompecabezas, a las que hemos llamado *ladrillos*, y a pesar de que tienen una forma muy similar entre sí, son polimorfos, . Dichos ladrillos crecen de tal manera que la relación superficie/volumen del material aumenta sin dejar de ser una estructura compacta. Además, varían en cuanto a tamaño considerablemente: el área aproximada que abarca cada uno va desde  $150\mu\text{m}^2$  hasta  $3000\mu\text{m}^2$ .

Entre los ladrillos más pequeños se observa un arreglo en líneas horizontales, que no es fácil percibir debido a que se esconde debajo de los de mayor tamaño. Además, a lo largo de toda la superficie se observa una serie de protuberancias, que parecen indicar puntos donde comienza a crecer más polímero, éstos parecen estar distribuidos de manera uniforme y en general se encuentran en los intersticios entre ladrillos, lo que indica que el polímero que se deposita lo hace llenando huecos, de tal manera que la relación superficie/volumen disminuye y por lo tanto, la corriente también disminuye en el voltamperograma correspondiente.

En el caso de la *Síntesis 27*, que corresponde a la última etapa en la secuencia (última imagen del *esquema 3.2*), se observa que a *60 ciclos* la estructura de la película es casi la misma que a *30 ciclos*,

aunque más uniforme. También tiene una topografía áspera, formada por ladrillos de distintos tamaños que forman un material compacto. Salta a la vista que el patrón de líneas horizontales en que se ordenan los ladrillos, que parece estar escondido en la película de la *Síntesis 26*, ahora se observa fácilmente. Otra de las diferencias entre ambas películas es que la distribución en el tamaño de los ladrillos es mucho menos dispersa, donde abundan los de menor tamaño y además, no se observan glóbulos que destaquen en los intersticios del polímero.

En la *Figura 3.24* se presentan con un aumento de  $1500X$  las películas correspondientes a las últimas dos etapas de la secuencia (*Síntesis 26* y *27*), donde se aprecian con mayor detalle las formas y tamaños de los ladrillos que componen la estructura.



*Fig. 3.24.* Polímero a  $1500X$  de la a) *Síntesis 26* y b) *Síntesis 27*

En la *Figura 3.24a* predominan ladrillos grandes que abarcan áreas de  $\approx 1000\mu\text{m}^2$ , y en la *Figura 3.24b* el área promedio que éstos abarcan es de  $\approx 150\mu\text{m}^2$ . El detalle de estas imágenes nos permite observar que los ladrillos también tienen una superficie rugosa, donde se alcanza a distinguir la forma de pequeños glóbulos fusionados.

Para tener una idea de cómo es la estructura transitoria entre las hojuelas de la *Síntesis 25* y los ladrillos de la *Síntesis 26*, en la *Figura 3.25* se presenta la película correspondiente a la *Síntesis 28*, que debido al intervalo de barrido y número de ciclos con la que se formó, se puede considerar como una etapa intermedia entre la segunda y tercera de la secuencia.

En la *Figura 3.25* se observan *bultos* de polímero que abarcan áreas desde  $\approx 10\mu\text{m}^2$  hasta  $50\mu\text{m}^2$  y tienen la misma forma de los ladrillos en etapas posteriores. A pesar de que estas estructuras son similares a los ladrillos, son mucho más planos, por lo que se pueden considerar como una estructura intermedia entre hojuela y ladrillo. En este punto, todavía se perciben los defectos del electrodo, lo que

indica que la película es aún muy delgada. También se observan protuberancias de tono más claro que indican que el crecimiento continúa hacia fuera.

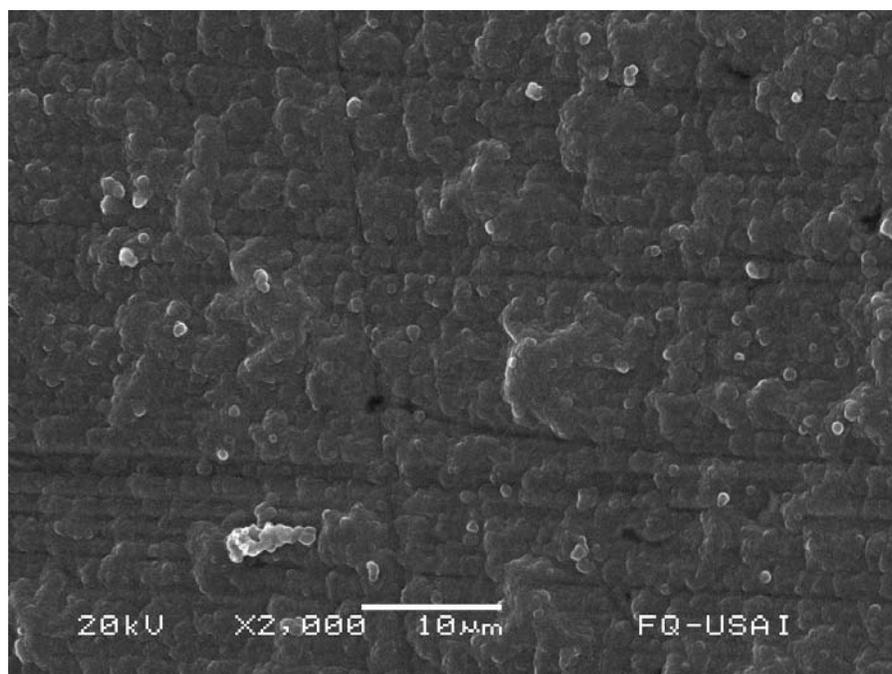


Fig. 3.25. Síntesis 28, que se hizo bajo condiciones muy similares a las de la Secuencia II

En la curva de transferencia de carga (Figura 3.26a) la diferencia entre los máximos correspondientes a las Síntesis 26 y 27 es considerable, ya que la curva correspondiente a la primera se levanta mucho antes que la de la Síntesis 27. De acuerdo con dicha curva, se puede considerar que después de 30 ciclos, la relación superficie/volumen comienza a disminuir. Para la Síntesis 27, a 60 ciclos la pendiente de la curva se hace menos pronunciada, sin embargo, en este punto no hay señales de que la curva tiende hacia un valor constante como en el caso de la primer secuencia. En la Figura 3.26b se observa que con el crecimiento del polímero, la resistencia del sistema aumenta.

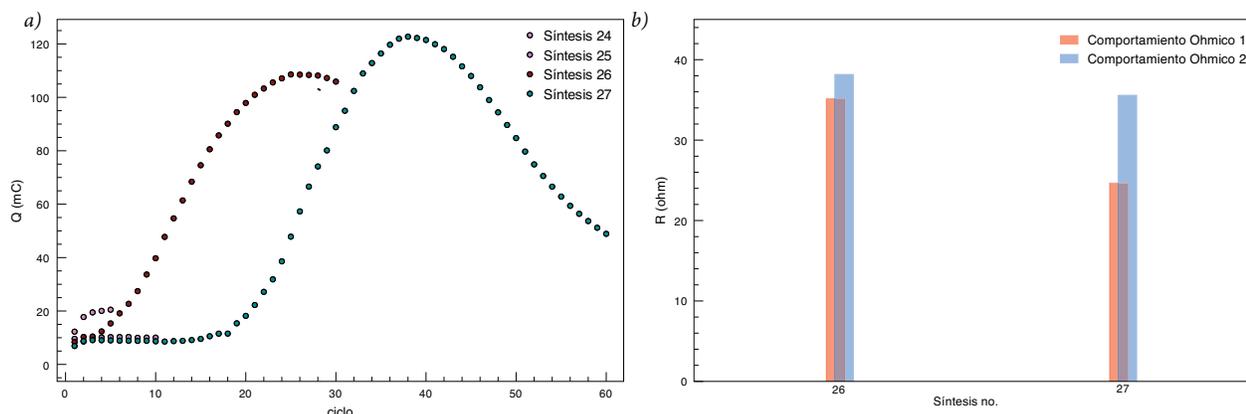
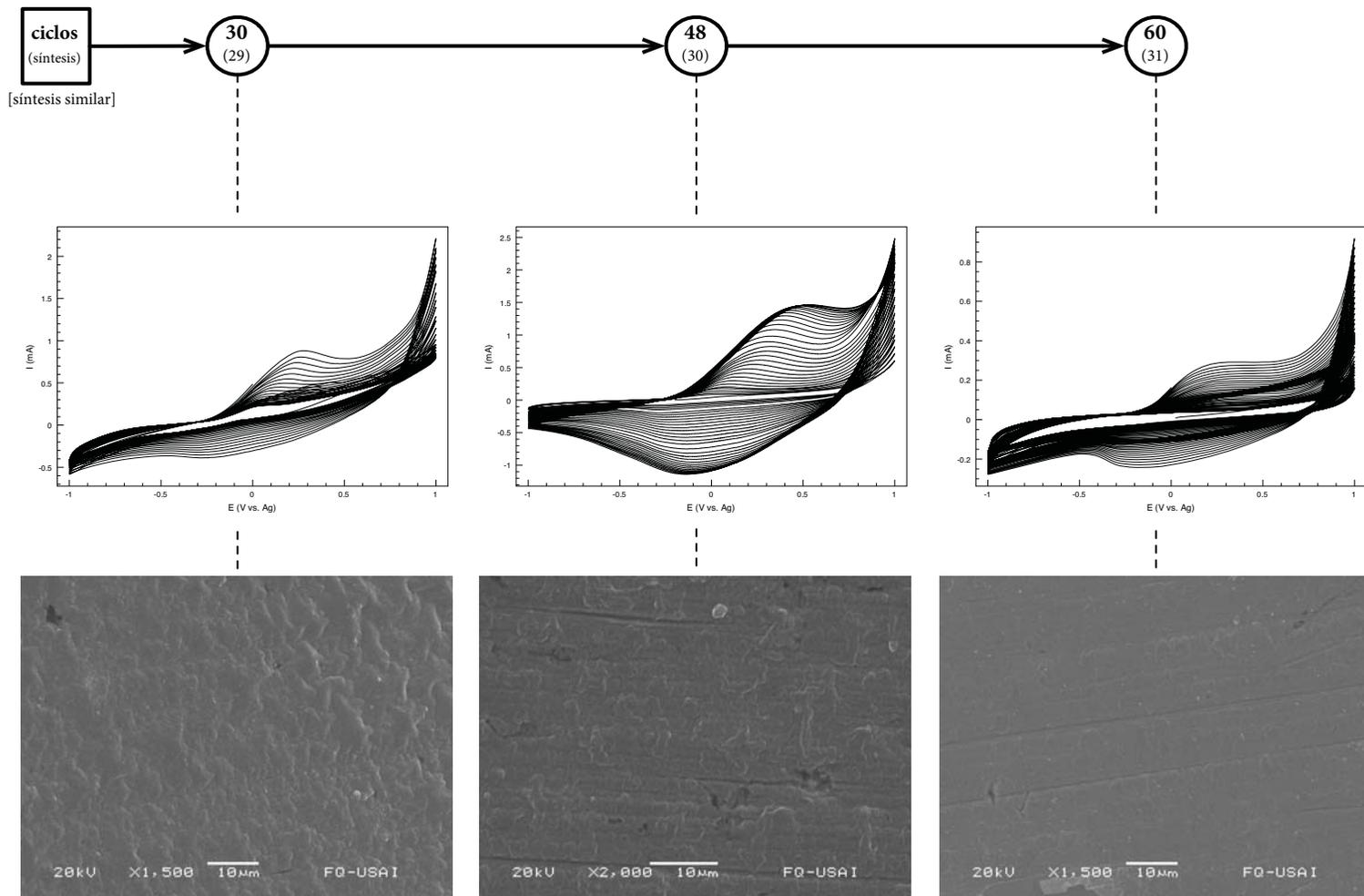


Fig. 3.26. Aproximación de a) la carga anódica transferida y b) la resistencia de cada película que compone la Secuencia II.

De acuerdo con la *Secuencia de crecimiento II*, a  $50\text{mV/s}$  de  $-1\text{V}$  a  $1\text{V}$  (vs. *Ag*):

- Al iniciar el crecimiento, se forma una película muy delgada con una estructura compacta, sobre la que crece una segunda capa en forma de hojuelas que ocupan un área promedio de  $170\mu\text{m}^2$ .
- El crecimiento es lento y todavía a  $10$  ciclos predomina la misma topografía, aunque ya empiezan a formarse nuevas estructuras, que parecen ser raíces.
- El crecimiento continúa mediante la aparición de bultos polimorfos que se forman a partir de las hojuelas antes mencionadas. En general se conserva una estructura compacta, aunque de mayor superficie que el ET.
- Los bultos dan paso a estructuras más grandes tipo ladrillo, que aumentan de tamaño junto con el número de ciclos.
- A  $\frac{3}{4}$  de hora de iniciada la síntesis (cerca de  $30$  ciclos), el polímero presenta cambios sustanciales en la topografía, que ahora se compone de ladrillos polimorfos ordenados en líneas horizontales. Los ladrillos abarcan un área que va de  $150\mu\text{m}^2$  a  $1000\mu\text{m}^2$ . Aún hay glóbulos que destacan, posible señal de que el polímero crece en los intersticios del material. A partir de este momento la relación superficie/volumen disminuye.
- Después de  $30$  ciclos la estructura del polímero no cambia significativamente a pesar de que el tiempo de síntesis aumenta.
- Los ladrillos tienen una textura rugosa, debido a lo que parecen diminutos glóbulos fusionados de aproximadamente  $1\mu\text{m}$  de diámetro.

Secuencia de crecimiento III: 100mV/s; de -1V a 1V vs. Ag



Esquema 3.3. Secuencia de crecimiento III

### 3.3.3 Secuencia de crecimiento III

En el *esquema 3.3* se muestra la tercer secuencia de crecimiento de polipirrol, que corresponde a una rapidez de barrido de **100mV/s** (barrido *rápido*) para un intervalo de **-1V a 1V (vs. Ag)**. A diferencia de las primeras dos secuencias, ésta se compone sólo de tres síntesis. De nuevo, la única variable es el número de ciclos. Los detalles de la información correspondiente a cada uno de los voltamperogramas de la secuencia se presenta a continuación:

Síntesis	PICOP	Cruce	Pico Anódico <sup>52</sup>	PCN	Resistencia	Tiempo
29	ND	ND	7(0.025V, 0.25mA)	0.74V	109Ω	0.33h
30	ND	ND	3(-0.08V, 0.20mA)	0.64V	117Ω	0.53h
31	ND	ND	12(0.11V, 0.05mA)	0.78V	193Ω	0.67h

En este caso, la variación en el número de ciclos entre las síntesis que componen la secuencia es pequeña, ya que cuando se intentaron síntesis con *5 ciclos (0.06h)* o *10 ciclos (0.11h)*, no se formó polímero sobre el electrodo, lo que implica que con una rapidez de barrido de *100mV/s* la polimerización no ocurre fácilmente. Es posible que en los cortos intervalos de tiempo en que el potencial de electrodo está en valores de oxidación del monómero, se formen oligómeros que no alcanzan a formar núcleos críticos, y se difunden en el electrolito sin dar origen a una fase sólida.

El crecimiento del polímero se da mediante zonas aisladas; en ninguno de los tres casos se cubrió el ET por completo. La forma de los voltamperogramas es muy similar entre las tres síntesis aunque, con excepción del correspondiente a la *Síntesis 30*, presentan inconsistencias en cuanto a la corriente registrada: en la *Síntesis 29*, la corriente aumenta drásticamente en el segundo ciclo, después disminuye del ciclo 2 al ciclo 7 y a partir del ciclo 8 aumenta de nuevo; en la *Síntesis 31* la corriente aumenta hasta el ciclo 32 y luego disminuye, como es típico en otros casos, sin embargo, a partir del ciclo 40 aumenta nuevamente hasta el último ciclo. Además, la corriente máxima de la última síntesis en la secuencia es significativamente menor a la de los primeros dos casos, mientras que cabría esperar lo contrario.

Es interesante notar que aunque en las tres síntesis hay depósito de polipirrol, en ningún momento aparece la curva típica del ICOP en el voltamperograma. A pesar de las inconsistencias en los voltamperogramas de las *Síntesis 29* y *31*, los datos correspondientes al PCN, resistencia y posición del pico anódico son consistentes entre las tres síntesis de la secuencia.

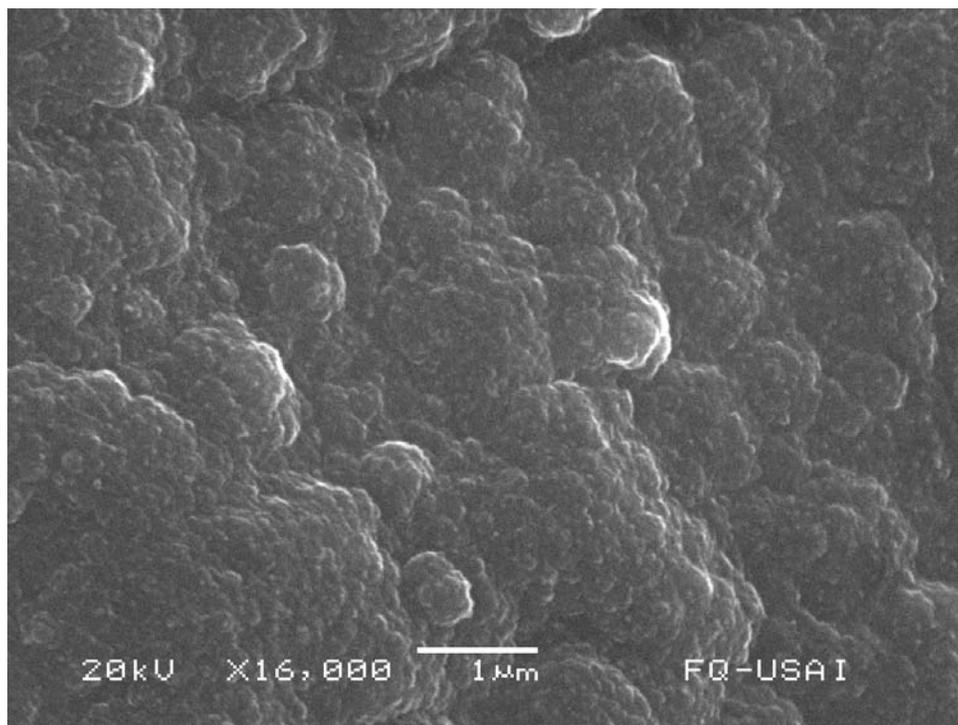
<sup>52</sup> El número que se encuentra a la izquierda del paréntesis corresponde al ciclo en donde se encuentra el pico anódico característico por primera vez.

### Capítulo 3

Las micrografías que se presentan en el *esquema 3.3* muestran al polímero con un aumento de  $1500X$ . Las tres películas tienen una estructura muy similar, lo que indica que para el barrido rápido,  $30$  ciclos de diferencia ( $0.33h$  en este caso) no causan una diferencia significativa en la estructura del polímero.

En los tres casos se tiene una película muy delgada, tanto así que a  $60$  ciclos todavía se distinguen los defectos del electrodo que están por debajo de ésta. Se observan *bultos* de material que abarcan áreas de diferentes tamaños: de  $10$  a  $90\mu m^2$  para la *Síntesis 29*; de  $10$  a  $35\mu m^2$  para la *Síntesis 30*; de  $10$  a  $20\mu m^2$  para la *Síntesis 31*. Sobre dichos bultos pueden observarse algunos diminutos glóbulos dispersos de tono más claro que destacan en la superficie (particularmente en las *Síntesis 29* y *31*).

En la *Figura 5.27* se presenta una micrografía de la película correspondiente a la primer etapa de la secuencia (*Síntesis 29*) con un aumento de  $16000X$ , donde una vez más, bajo un aumento tan grande el panorama ya no es el mismo. Con una topografía accidentada, se observa una película compacta, uniforme y de textura rugosa. Desde esta perspectiva ya no es posible distinguir los bultos antes mencionados. Al observar con atención la superficie, se distinguen glóbulos diminutos con un diámetro aproximado de  $60nm$ , éstos se aglomeran, o fusionan, y dan la textura rugosa al material.



*Fig. 3.27.* Película de polipirrol correspondiente a la *Síntesis 29* a  $16000X$ .

Las curvas de transferencia de carga (*Figura 3.28a*), al ser un reflejo de la corriente en los voltamperogramas, también son inconsistentes entre sí. Solamente la *Síntesis 30* alcanza un máximo.

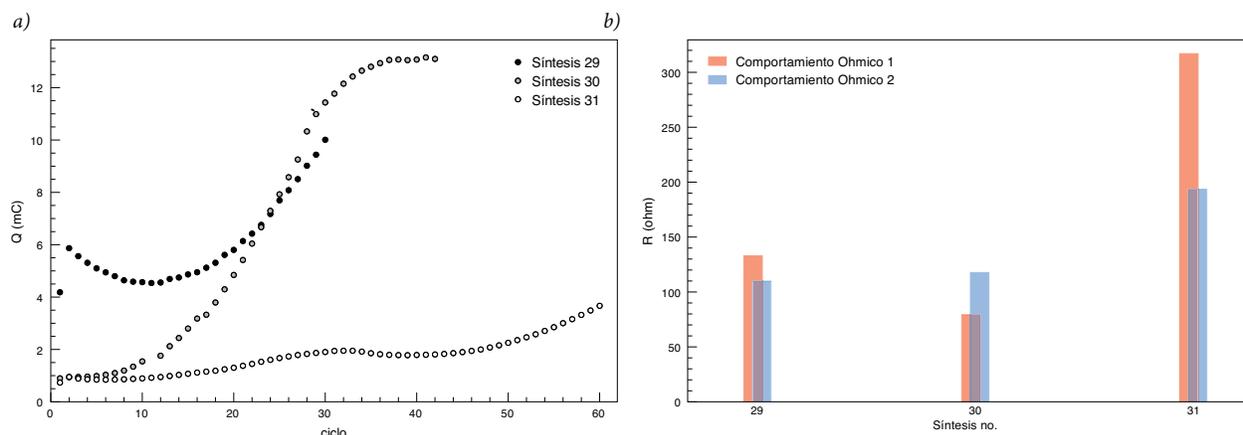


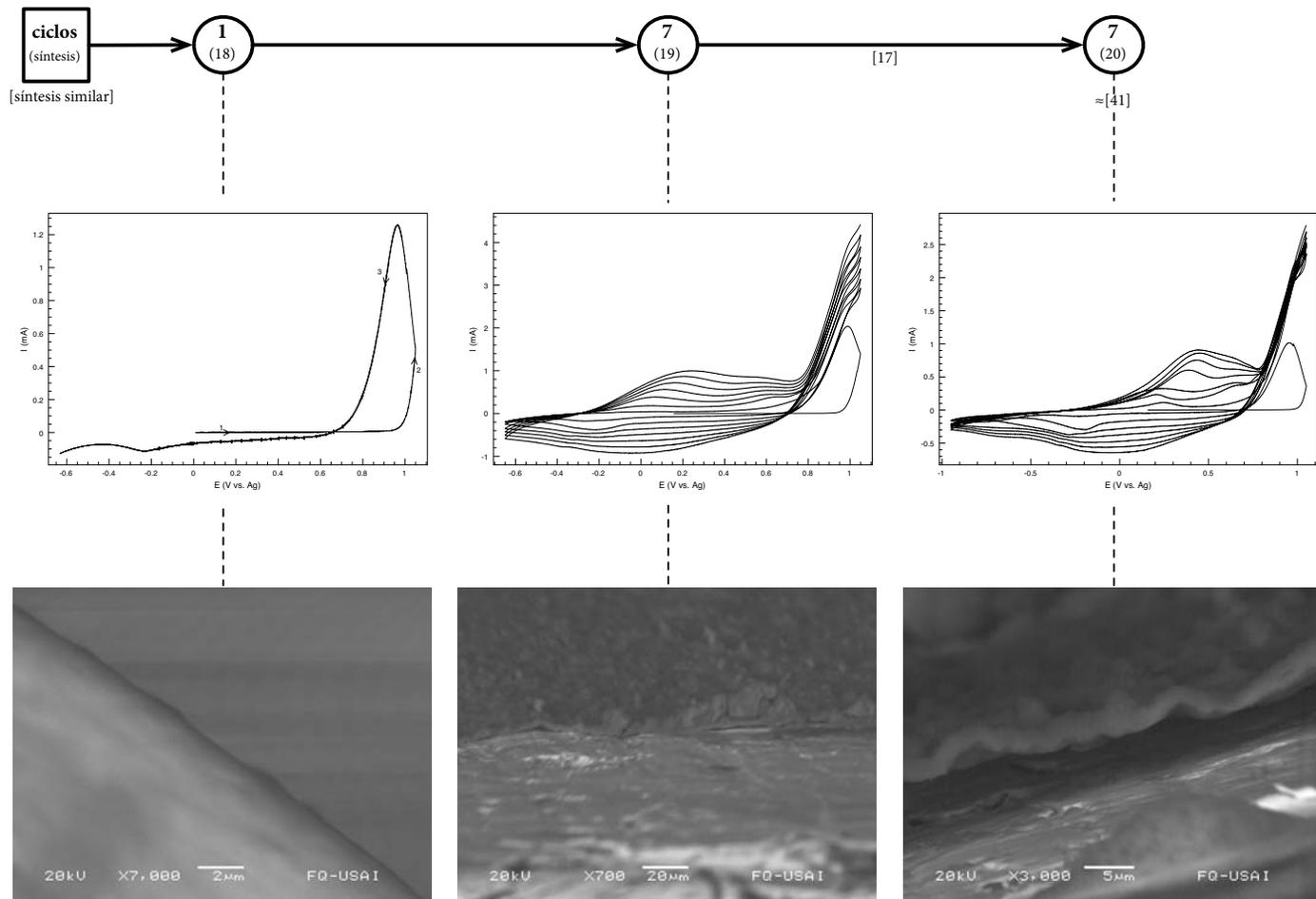
Fig. 3.28. Aproximación de a) la carga anódica transferida y b) la resistencia de cada película que compone la Secuencia III.

Las mismas inconsistencias se encuentran en la gráfica del cambio de resistencia (*Figura 3.28b*), donde se observa que solamente en la *Síntesis 30* la resistencia del sistema aumenta conforme se deposita más material, mientras que en los otros dos casos disminuye.

De acuerdo con la *Secuencia de crecimiento III*, a  $100\text{mV/s}$  de  $-1\text{V}$  a  $1\text{V}$  (vs. *Ag*):

- El crecimiento del polímero se da mediante zonas aisladas y es muy lento, de tal manera que  $\frac{3}{4}$  de hora de síntesis no son suficientes para que el electrodo se cubra por completo de polímero.
- Después de  $30$  ciclos sobre el ET se encuentra una película muy delgada, de estructura compacta, donde se distinguen algunos bultos planos.
- Con un aumento de  $16000\times$ , se observa que los bultos se componen de glóbulos fusionados de cerca de  $70\text{nm}$  de diámetro.
- A  $60$  ciclos, la estructura de la película no presenta cambios.

Secuencia IV<sup>53</sup>: 10mV/s; de -0.65V a 1.05V y de -0.95V a 1.05V vs. Ag



Esquema 3.4. Secuencia de crecimiento IV

<sup>53</sup> Las *síntesis similares* a las que se hace referencia en este esquema tienen mayor variación en las condiciones de polimerización con respecto a las síntesis principales de la secuencia, sin embargo, se utilizan porque aportan información importante.

### 3.3.4 Secuencia IV

En el *esquema 3.4* se muestra la última secuencia para estudiar la morfología del polímero. Ésta también se compone de tres síntesis. Es diferente al resto porque no hay una única variable durante toda la secuencia: entre la primera y segunda síntesis se varía el número de ciclos, pero entre la segunda y la tercera solamente se cambia el intervalo de barrido (por esta razón no la llamamos *Secuencia de crecimiento*). Para la *Síntesis 18* y la *Síntesis 19* el intervalo de barrido va de **-0.65V** a **1.05V (vs. Ag)**, con *1* y *7* ciclos respectivamente. La *Síntesis 20* se hizo en un intervalo de barrido de **-0.95V** a **1.05V (vs. Ag)** para *7* ciclos. En los tres casos la rapidez de barrido es de **10mV/s**.

La finalidad de esta secuencia es explorar la posibilidad de cambios en el espesor de la película de polímero con la extensión del intervalo de barrido hacia valores de potencial más negativos, así como observar una película de polímero con un solo ciclo de síntesis, para observar cómo es el depósito de polipirrol en una etapa más temprana. Los detalles de la información correspondiente a cada uno de los voltamperogramas de la secuencia se presenta a continuación:

Síntesis	PICOP	Cruce	Pico Anódico	PCN	Resistencia	Tiempo
<b>18</b>	1.02V	0.66V	ND	ND	ND	0.05h
<b>19</b>	1.00V	0.66V	(0.04V, 0.18mA)	0.70V	73Ω	0.66h
<b>20</b>	1.02V	0.67V	(0.25V, 0.11mA)	0.69V	114Ω	0.78h

En esta secuencia, en las tres síntesis el polímero crece mediante una capa uniforme que se forma desde el primer ciclo y presenta cambios de color que se observan con mucha claridad<sup>54</sup>. Los tres voltamperogramas son muy similares entre sí, incluyendo el de la *Síntesis 20*, que a pesar de tener un intervalo más extendido hacia la izquierda tiene esencialmente la misma forma.

Ya que en el *esquema 3.4* no se puede representar el crecimiento paulatino del polímero sobre el electrodo debido a que no tienen ni la misma perspectiva ni el mismo aumento, las micrografías se analizan de manera independiente, la primera para obtener información acerca del crecimiento del polímero durante etapas más tempranas y las últimas dos para relacionar el espesor de la película con el número de ciclos.

En la *Síntesis 18*, el tiempo de polimerización (*0.05h*) corresponde a *1* ciclo. Al finalizar la síntesis, a simple vista se observaba una película de polímero color verde<sup>55</sup> que cubría al electrodo por completo. En la micrografía correspondiente (primer imagen del *esquema 3.4*) se observa al ET inclinado en toda

<sup>54</sup> Todas estas síntesis corresponden a la etapa experimental previa al pulido del ET con la pasta más fina (ver *Sección 2.2.1*), por lo que la superficie del electrodo podría ser un factor determinante de este comportamiento.

<sup>55</sup> Como se mencionó antes, la película es tan delgada que es transparente, y parece que es el acero el que cambia de color.

la mitad inferior izquierda de la imagen, las líneas horizontales que se distinguen en la mitad superior corresponden al fondo del microscopio. Incluso a  $7000X$ , a primera vista no se distingue alguna estructura ajena al ET, sin embargo, al observar cuidadosamente la línea que separa al electrodo del fondo, se observan algunas protuberancias en color negro, que parecen ser un material diferente, sobrepuesto al metal<sup>56</sup>; al observar con atención el resto del electrodo también se observan algunas manchas oscuras, que recuerdan a islas en el mar, y deben ser de la misma naturaleza que las protuberancias antes mencionadas, aunque tienen otro aspecto dado el ángulo en que se encuentran. Dichas protuberancias son pequeñas, no son prominentes, están dispersas y no tienen forma definida: este debe ser el polipirrol, que forma una película tan delgada, que incluso es difícil de ver con una resolución tan grande.

En la segunda micrografía de la secuencia (segunda imagen del *esquema 3.4*), con una perspectiva lateral desde la base del electrodo, se observa la película de polipirrol sobrepuesta a este último. Con ayuda de la escala es posible estimar que el espesor de la película se encuentra, en promedio, cerca de  $2\mu m$ <sup>57</sup>. Además, en el fondo se aprecia la estructura globular que se forma en la *Secuencia de crecimiento I*.

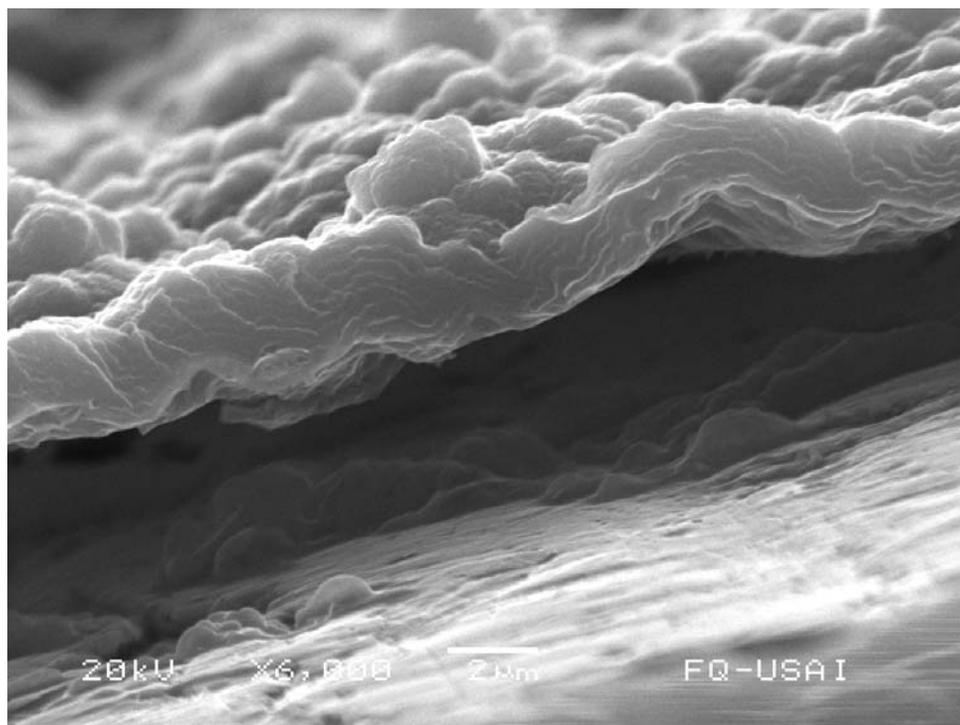


Fig. 3.29. Vista transversal de la película de la *Síntesis 20*.

<sup>56</sup> El electrodo se ha pulido y, si bien tiene imperfecciones, suelen ser surcos o huecos, no protuberancias.

<sup>57</sup> Debido al aumento de la micrografía, es difícil observar el borde de la película, por lo tanto, dicho espesor promedio es una estimación precaria, que se calculó a partir de una medida aproximada del grosor de la película en 20 lugares diferentes.

La última imagen del esquema corresponde a la *Síntesis 20*, que a pesar de tener el mismo número de ciclos que la *Síntesis 19*, tiene el mayor tiempo de polimerización: un intervalo de potencial más extenso implica un mayor tiempo para completar cada ciclo. En la micrografía correspondiente se muestra a  $3000X$  una perspectiva transversal de la película de polipirrol, que corresponde a la parte que crece junto a la base del electrodo. En la *Figura 3.29* se muestra la misma perspectiva pero con un aumento dos veces mayor.

Sorpresivamente, esta película (*Figura 3.29*, *Síntesis 20*) tiene un espesor promedio cercano a  $2\mu\text{m}$  de espesor, muy cercano al valor medido para la película de la *Síntesis 19*. Este hecho parece estar en contra de la intuición, ya que podría esperarse que al tener un mayor tiempo de polimerización, se tendrá un mayor espesor de la película. A pesar de que entre las *Síntesis 19* y *20* el tiempo de síntesis no es el mismo, el número de ciclos sí lo es, hecho que sugiere que el espesor de la película de polímero depende directamente del número de ciclos, siempre y cuando el límite superior del intervalo de barrido sea el mismo. Esto es lógico tomando en cuenta que la oxidación del pirrol, y por lo tanto la formación del polímero, se da únicamente en el extremo positivo del intervalo de barrido.

Las curvas de transferencia de carga presentan puntos dispersos, aunque con la misma tendencia; en ningún momento se alcanza un máximo, ya que el número de ciclos no es suficiente. En la gráfica del cambio en la línea de resistencia, se observa que tanto para la *Síntesis 19* como para la *Síntesis 20*, el cambio en el valor de resistencia entre los primeros ciclos y los últimos no es significativo.

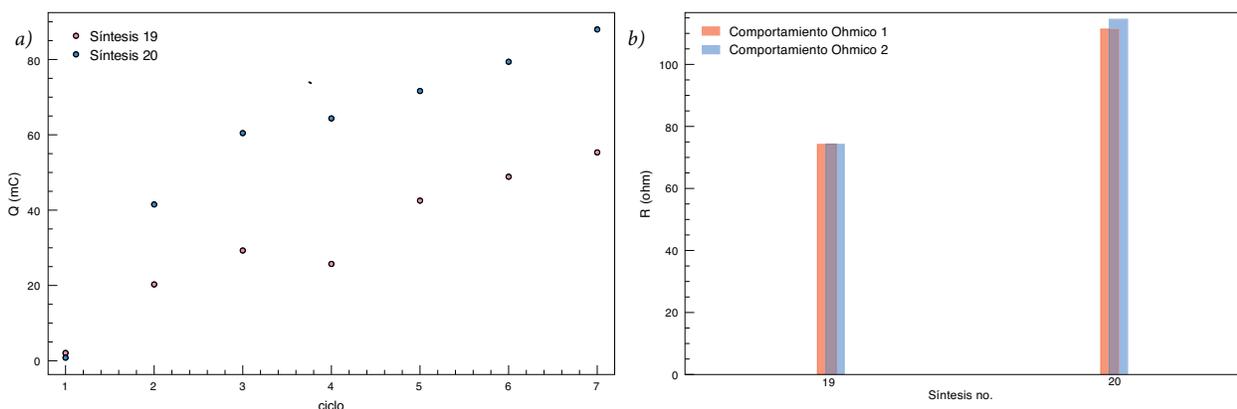


Fig. 3.30. Aproximación de a) la carga anódica transferida y b) la resistencia de cada película que compone la *Secuencia IV*.

De acuerdo con la *Secuencia IV*, a  $10\text{mV/s}$ :

- Cuando el polímero crece a partir de una capa uniforme, en una de las etapas más tempranas del crecimiento se forman pequeñas protuberancias planas, sin textura perceptible.
- Para el mismo límite superior del intervalo de barrido, el espesor de la película depende directamente del número de ciclos, no del tiempo de síntesis.

### 3.4 Análisis global de resultados

El análisis de cada una de las cuatro *secuencias de crecimiento* presentado en la sección anterior nos permite saber más acerca de la dependencia de la morfología de una película de polipirrol con respecto al tiempo de síntesis (o número de ciclos) con el que se lleva a cabo la polimerización. Comparar entre sí las diferentes secuencias nos permite saber más sobre la dependencia de la morfología con respecto a la rapidez de barrido de potencial.

#### 3.4.1 Voltamperograma

Los datos del voltamperograma correspondientes a la posición del pico anódico característico y PCN son similares en las cuatro secuencias, lo que indica que a pesar de las diferencias en los parámetros de síntesis, la naturaleza de las películas de polipirrol debe ser esencialmente la misma. Es más difícil comparar la posición del pico anódico característico, ya que éste se desplaza con el paso de los ciclos, además de que puede aparecer por primera vez en un ciclo diferente dependiendo de las condiciones de síntesis. En cuanto al PCN, parece haber una tendencia hacia valores más positivos conforme aumenta la rapidez de barrido, sin embargo, la variación es sutil, y dadas las circunstancias (la falta de control sobre ciertos parámetros importantes), que hacen difícil la reproducibilidad exacta entre experimentos, no es posible concluir al respecto.

Para los tres barridos (rápido, semirrápido y lento) se observan, durante los primeros ciclos de síntesis, dos picos anódicos y los dos picos catódicos correspondientes, lo que implica que el polímero tiene por lo menos dos estados de oxidación diferentes dentro del intervalo de barrido que trabajamos o bien, hay dos tipos de polímero [45]. Dichos picos se juntan rápidamente en uno solo debido a que se hacen más anchos con el aumento en la corriente. El ensanchamiento de los picos es mucho mayor a  $50\text{mV/s}$  y  $100\text{mV/s}$ , de tal manera que los dos picos anódicos se juntan al poco tiempo de iniciar la polimerización, mientras que a  $10\text{mV/s}$  estos permanecen definidos mucho más tiempo.

La curva típica del ICOP aparece desde el primer ciclo en el barrido lento, y en algún ciclo posterior en el barrido semirrápido, pero no aparece en ningún momento en el barrido rápido<sup>58</sup>. La corriente aumenta con cada ciclo en las tres secuencias. Para el barrido lento lo hace desde el primer ciclo y con incrementos mayores, mientras que para el barrido rápido dicho aumento tarda varios ciclos en comenzar, y lo hace en incrementos menores. El barrido semirrápido presenta un comportamiento intermedio.

---

<sup>58</sup> Dicho fenómeno no depende solamente de la rapidez de barrido, también depende del límite superior del intervalo de barrido. Un barrido semirrápido con un límite superior mayor (*Síntesis 28*) presenta la curva típica del PICOP desde el primer ciclo.

Es interesante observar que la corriente máxima que alcanza el pico anódico característico a  $50\text{mV/s}$  es mayor que la que alcanza el correspondiente a  $10\text{mV/s}$ , fenómeno relacionado a procesos de transferencia de carga y difusión de iones en el bulto del polímero [18]. El hecho de que en el barrido rápido se alcanza una corriente mayor, no implica que la transferencia de carga es también mayor: la corriente que fluye es mayor pero en un periodo de tiempo más corto, por lo tanto, la carga transferida es menor (*Figura 3.31a*). En la *Figura 3.31* se observa que para el barrido lento la carga transferida es mayor que para el barrido semirrápido, y mucho mayor que para el barrido rápido.

En la *Figura 3.31b* se aprecia que la síntesis con el barrido rápido presenta valores de resistencia más altos que para el barrido lento y semirrápido.

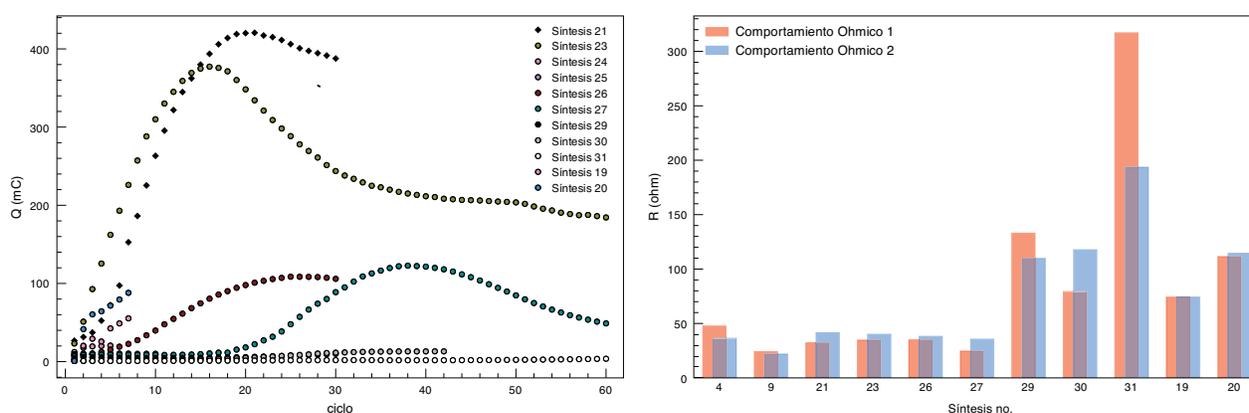


Fig. 3.31. Aproximación de a) la carga anódica transferida y b) la resistencia de las películas de todas las secuencias.

De acuerdo con los resultados de la *Secuencia I* y de la *Secuencia IV*, se sugiere que el espesor de la película tiene una relación directa con el número de ciclos de síntesis, para el mismo límite superior en el intervalo de barrido. Es importante notar que el parámetro más importante en este caso es el número de ciclos y no el tiempo de síntesis, debido a que, como se explicó antes, el depósito de polímero sobre el electrodo se da durante la aplicación de los potenciales altos en el barrido, que es donde se da la oxidación del monómero que da paso a la formación del polímero. Por lo tanto, a pesar de que modificar el intervalo de barrido puede modificar el tiempo de síntesis, si dos intervalos distintos tienen el mismo límite superior, el espesor de la película será el mismo siempre que el número de ciclos sea el mismo. Esto no implica que la extensión o sustracción del intervalo de barrido en el límite inferior no afecte la estructura del polímero a nivel molecular o morfológico.

### 3.4.2 Morfología

En el estudio de las secuencias de manera individual se manifiesta el hecho de que la morfología del material tiene una dependencia directa con el tiempo de síntesis (número de ciclos). En todos los casos, y como es de esperarse, se encontró que a mayor tiempo de síntesis hay un mayor depósito de material, aunque al mismo tiempo también hay un cambio en la microestructura de la película. Al comparar las

distintas secuencias entre sí, se observa que cada una presenta unidades estructurales diferentes, inclusive para tiempos de síntesis iguales.

Resulta particularmente ilustrativo hacer comparaciones entre las *Síntesis 4 (I)*<sup>59</sup>, *Síntesis 26 (II)*, *Síntesis 31 (III)* y *Síntesis 19 (IV)*, así como entre las *Síntesis 9 (I)* y *Síntesis 27 (II)*, que tienen prácticamente el mismo tiempo de síntesis (0.6h y 1.11h respectivamente). Al comparar las micrografías de las *Síntesis 4, 26, 31* y *19*, se observa que las estructuras que se forman en cada caso son claramente diferentes (corales, ladrillos, bultos, glóbulos, etc.). Las diferencias en estructura de las películas correspondientes a la *Síntesis 9* y *27* son aún más marcadas. Si en cambio se hace una comparación de las micrografías tomando en cuenta el número de ciclos: *Síntesis 4 (I)* y *24 (II)* (5 ciclos); *Síntesis 9 (I)* y *25 (II)* (10 ciclos); *Síntesis 21 (I)*, *26 (II)* y *29 (III)* (30 ciclos); *Síntesis 23 (I)*, *27 (II)* y *31 (III)* (60 ciclos), también se observan estructuras muy diferentes en el polipirrol. Esto demuestra que la rapidez de barrido es un factor determinante de la morfología del polímero, ya que a pesar de que se tenga el mismo tiempo de polimerización, para barridos distintos, se tienen estructuras considerablemente distintas. El tiempo de síntesis, aunque sí influye en la estructura del material, lo hace de manera menos drástica.

El barrido lento genera una película compuesta de unidades estructurales tipo coral que tienen geometría o crecimiento fractal. Las estructuras tipo coral son sumamente porosas, ya que se componen de glóbulos pequeños. Dependiendo del tiempo de síntesis, los glóbulos serán de mayor o menor tamaño; cuando aumentan de tamaño, estos se fusionan y se llenan espacios, lo que tiene como consecuencia una película de estructura compacta. Por lo tanto, el cambio de la morfología es constante y, con las mismas unidades estructurales se pueden generar por lo menos tres tipos de superficie diferentes.

El barrido semirrápido genera unidades estructurales secundarias tipo hojuela para un número de ciclos reducido (con estructura delgada y plana), y tipo ladrillo con un alto grado de ordenamiento para un número de ciclos mayor, donde en general se aprecia una estructura mucho más compacta que en el caso del coral. En este caso la estructura fractal, si es que existe, es menos evidente. Después de 30 ciclos la estructura ya no presenta cambios significativos. Por lo tanto, a 50mV/s es posible generar dos tipos de estructuras diferentes.

El barrido rápido genera una película muy delgada y compacta, que aparentemente no presenta cambios a partir de 30 ciclos.

---

<sup>59</sup> El número romano que se encuentra en el paréntesis indica la *Secuencia* a la que pertenece la *Síntesis* en cuestión.

En general, nuestros resultados van de acuerdo con los que se han reportado previamente en la literatura científica, donde se pone de manifiesto la naturaleza globular del polipirrol con películas frágiles para las síntesis con  $\text{LiClO}_4$  como electrolito soporte [47]. También se han reportado microgranos con una orientación definida [33]. Se reporta que en general, un crecimiento rápido lleva a una estructura tipo coliflor (como la de la *síntesis 22*), y que un crecimiento lento presenta capas con una superficie plana con películas muy delgadas (como la de la *secuencia III*) [48], misma tendencia que se observa en nuestros resultados, donde el barrido lento tiene como consecuencia un crecimiento rápido, y el barrido rápido tiene genera un crecimiento lento.

El análisis global pone de manifiesto el hecho de, aunque ambos parámetros (rapidez de barrido y tiempo de síntesis) afectan la morfología, es la rapidez de barrido la que presenta los cambios más drásticos en la microestructura. Es decir, marca una diferencia más importante que el tiempo de síntesis en la morfología del polímero.

## Capítulo 4

### Conclusiones

Se logró elaborar una serie de materiales a través de un método de síntesis electroquímica potenciodinámico que permite representar el crecimiento paulatino del polipirrol sobre el electrodo de trabajo para tres tipos de barrido diferentes. En estos experimentos se puede observar el cambio gradual en la microestructura de la película conforme aumenta el depósito de polímero.

En la *Figura 4.1* se resume la información que respecta a la morfología del polipirrol para la polimerización con tres barridos diferentes, en un intervalo de potencial de -1V a 1V (vs. Ag).

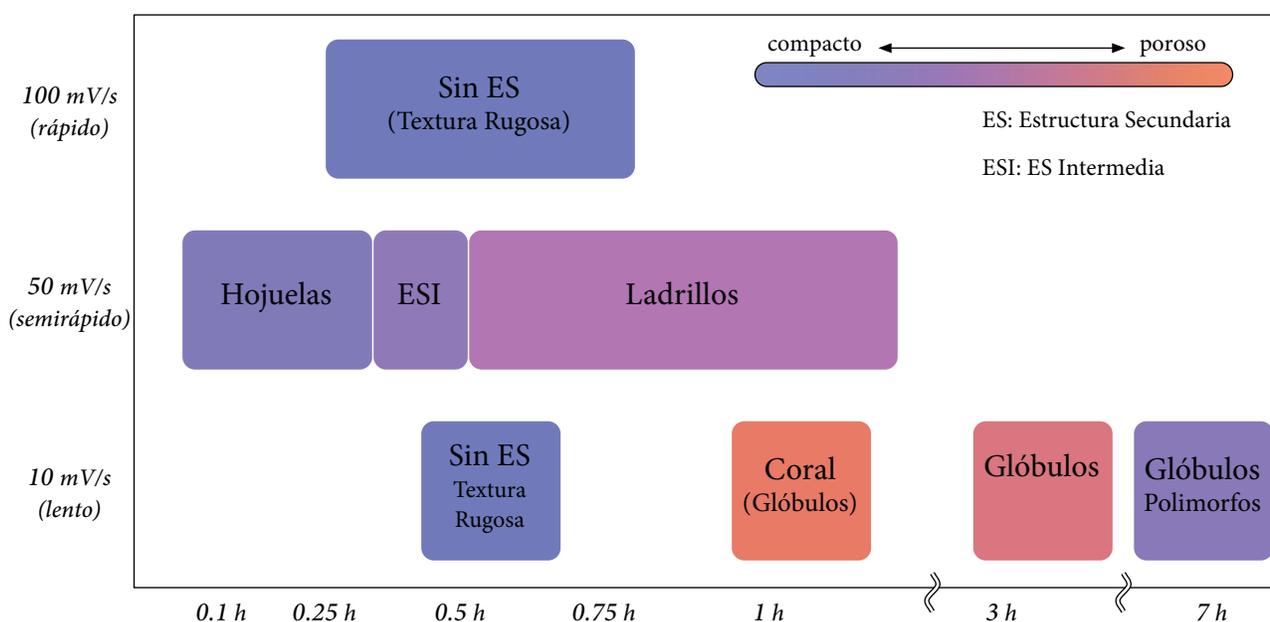


Fig. 4.1. Esquema que relaciona el tiempo de síntesis, la rapidez del barrido y la morfología resultante para la síntesis de películas de polipirrol dopadas con  $\text{LiClO}_4$ .

De acuerdo con la información que se encuentra en dicha figura, se puede concluir que la morfología del polipirrol dopado con  $\text{LiClO}_4$  depende tanto del tiempo de polimerización como de la rapidez de barrido, pero presenta cambios más drásticos al variar la rapidez de barrido. Se demuestra que, dependiendo de la rapidez de barrido, se obtienen películas cuya morfología se compone de estructuras secundarias diferentes, incluso cuando el tiempo de polimerización es el mismo.

En general, un barrido lento ( $10 \text{ mV/s}$ ) conduce a estructuras porosas, mientras que los barridos rápidos ( $50$  y  $100 \text{ mV/s}$ ) permiten obtener depósitos más compactos. Esto se atribuye a que, al crecer las cadenas de polipirrol en un barrido lento, las macromoléculas responden a los cambios de potencial con torsiones y repliegues, formando glóbulos. En los barridos rápidos, por el contrario, las cadenas no

tienen tiempo de replegarse sobre sí mismas, y quedan depositadas sobre el electrodo en una configuración más plana.

Cuando el tiempo de polimerización es prolongado, la porosidad del depósito disminuye, pues se llenan de polímero los espacios intersticiales y los glóbulos se fusionan. Esto se puede observar en las curvas de seguimiento de carga eléctrica contra número de ciclos: al alcanzar un máximo en la carga eléctrica se ha alcanzado la máxima área superficial electroactiva, y a partir de ese punto la carga transferida decrecerá.

El límite inferior del intervalo de barrido de potencial no tiene influencia en el grosor de la película, debido a que la oxidación del monómero, y por lo tanto la formación del polímero, ocurren en el extremo superior de dicho intervalo. Por lo tanto, en un método potenciodinámico, el grosor de la película no depende en sí del tiempo de polimerización, sino del número de ciclos y del límite superior de dicho intervalo. Se sugiere una relación lineal entre el espesor de la película y el número de ciclos de polimerización (por lo menos para polimerizaciones con no más de *10 ciclos*), sin embargo, a pesar de que es una relación interesante, para concluir al respecto se necesita un estudio más profundo.

#### *En perspectiva*

Partiendo de este trabajo, hay varias cuestiones interesantes en las que se puede profundizar. Conocer la conductividad de las películas que se sintetizaron en este estudio sería muy importante, por ejemplo, fabricando pastillas de cada polímero para medir su conductividad mediante el método de las cuatro puntas. De esta manera ya no sólo se estudiaría la morfología, sino también parte de las propiedades del polímero dentro de la relación *síntesis-morfología-propiedades*.

También sería interesante profundizar en la influencia del intervalo de potencial en la morfología del polímero. Específicamente, podría estudiarse la supuesta proporcionalidad entre el espesor de la película y el número de ciclos. Además, si dicho espesor depende únicamente del límite superior del intervalo de potencial, no significa que lo mismo suceda con la morfología, es decir, podría estudiarse cuál es el efecto que tiene el intervalo inferior en la morfología del polímero.

Otra cuestión muy interesante es el crecimiento fractal observado para el polímero con el barrido a *10mV/s*. Se ha reportado que para electrodepositos de metales en una celda bidimensional (celda plana), se encuentran patrones diferentes (fractales o no) en función del potencial aplicado [49]. Hacer una polimerización de polipirrol conductor en una celda de este tipo [50], con las mismas variaciones en las condiciones de síntesis utilizadas en este trabajo sería muy interesante.

## Referencias

- [1] Braun, D.; Cherdrón, H.; Rehahn, N.; Ritter, H.; Voit, B. POLYMER SYNTHESIS: THEORY AND PRACTICE. 4<sup>th</sup> Edition. **2005**. Springer.
- [2] Silk, T.; Hong, Q.; Tamm, J.; Compton, R. AFM STUDIES OF POLYPYRROLE FILM SURFACE MORPHOLOGY I: THE INFLUENCE OF FILM THICKNESS AND DOPANT NATURE. *Synthetic Metals*. **93**. **1998**. pp. 5-64.
- [3] Lewis, T.; Wallace, G. COMMUNICATIVE POLYMERS: THE BASIS FOR THE DEVELOPMENT OF INTELLIGENT MATERIALS. *Journal of Chemical Education*. **74** (6). **1997**. pp. 703-708.
- [4] Wallace, G.; Spinks, G.; Kane-Maguire, L.; Teasdale, P. CONDUCTIVE ELECTROACTIVE POLYMERS: INTELLIGENT POLYMER SYSTEMS. CRC Press. 3<sup>rd</sup> Edition. **2009**.
- [5] Rubinson, J. FROM BIOLOGY TO ENGINEERING: THE PRESENT STATUS OF CONDUCTING POLYMERS. Capítulo 1 de Rubinson, J.; Mark, H. (editores) CONDUCTING POLYMERS AND POLYMER ELECTROLYTES: FROM BIOLOGY TO PHOTOVOLTAICS. ACS Symposium Series 832. American Chemical Society. Washington D. C. **2002**. pp. 2-15.
- [6] Inzelt, G. CONDUCTING POLYMERS: A NEW ERA IN ELECTROCHEMISTRY. Springer. **2008**.
- [7] Basset, D. POLYMER MORPHOLOGY: A GUIDE TO MACROMOLECULAR SELF ORGANIZATION. *Macromolecular Symposia*. **214**. **2004**. pp. 5-15.
- [8] Haudin, J. MICROSTRUCTURE DES POLYMÈRES. Chapitre 8 de MATÉRIAUX POUR L'INGÉNIEUR. Presses de l'Ecole de Mines. **2010**.
- [9] Sawyer, L.; Grubb, D.; Meyers, G. POLYMER MICROSCOPY. 3<sup>rd</sup> Edition. Springer. **2008**.
- [10] Geil, P. THE MORPHOLOGY OF CRYSTALLINE POLYMERS. *Journal of Chemical Education*. **58** (11). **1981**. p. 879.
- [11] Beaucage, G. Chapter 1: INTRODUCTION TO POLYMER MORPHOLOGY. **1998**. Se encuentra en la Internet en la dirección: <http://www.eng.uc.edu/~gbeaucag/Classes/Morphology.html> revisada por última vez el 6 de noviembre de 2013.
- [12] Ewing, G. SCANNING ELECTRON MICROSCOPY-PART 1. *Journal of Chemical Education*. **49** (8). **1972**. A413-A419.
- [13] Fahlman, B. MATERIALS CHEMISTRY. Springer. 1<sup>st</sup> Edition. **2007**.
- [14] Hewitt, P. CONCEPTUAL PHYSICS. 9<sup>th</sup> Edition. Addison Wesley. **2001**. pp. 417-419.
- [15] Leeuw, D. PLASTIC ELECTRONICS. *Physics World*. March **1999**. pp. 31-34.
- [16] Kanatzidis, M. CONDUCTIVE POLYMERS. *Chemical and Engineering News*. December 3<sup>rd</sup>. **1990**. pp. 36-54.
- [17] Márquez, O.; Márquez, J.; POLÍMEROS CONDUCTORES. Capítulo 4 de Alonso-Vante, N. (editor). ELECTROQUÍMICA Y ELECTROCATÁLISIS, Vol. 1a. e-libro.net. **2003**. pp. 238-308.

- [18] Audebert, P.; Miomabdre F. ELECTROCHEMISTRY OF CONDUCTING POLYMERS. Capítulo 18 en Skotheim, T.; Reynolds, J. CONJUGATED POLYMERS: THEORY, SYNTHESIS, PROPERTIES AND CHARACTERIZATION. CRC Press. 3<sup>rd</sup> Edition. **2007**. pp 18/1-18/40.
- [19] Frontana, B.; Heinze, J.; Ludwigs, S.; ELECTROCHEMISTRY OF CONDUCTING POLYMERS: PERSISTENT MODELS AND NEW CONCEPTS. *Chemical Reviews*. 110. **2010**. pp. 4724-4771.
- [20] Hyun, S.; Song, K.; Lee, J. RECENT ADVANCES IN POLYPYRROLE. Capítulo 8 en Skotheim, T.; Reynolds, J. (editores). CONJUGATED POLYMERS: THEORY, SYNTHESIS PROPERTIES AND CHARACTERIZATION. CRC Press. 3<sup>rd</sup> Edition. **2007**. pp. 8/1-8/87.
- [21] Brédas, J.; Beljonne, D.; Coropcenau, V.; Cornil, J. ELECTROACTIVE CONJUGATED OLIGOMERS AND POLYMERS: A MOLECULAR PICTURE OF CHARGE TRANSFER PROCESSES. *Educación Química*. 15 (4). **2004**. pp. 388-398.
- [22] Lomax, J. CONDUCTIVE MIDSHIPMEN-A CLASSROOM ACTIVITY MODELING BONDING IN SOLIDS. *Journal of Chemical Education*. 69 (10). **1992**. pp. 794-795.
- [23] Resnick, R.; Halliday, D.; Krane, K. PHYSICS. Volume II. 4<sup>th</sup> Edition. John Wiley & Sons. **1992**.
- [24] Hiromasa, G.; Yoneyama, H.; Togashi, F; Ohta, R.; Tsujimoto, A.; Kita, E.; Ohshima, K. PREPARATION OF CONDUCTING POLYMERS BY ELECTROCHEMICAL METHODS AND DEMONSTRATION OF A POLIMER BATTERY. *Journal of Chemical Education*. 8 (85). **2008**. pp. 1067-1070.
- [25] Drobny, J. POLYMERS FOR ELECTRICITY AND ELECTRONICS: MATERIALS, PROPERTIES AND APPLICATIONS. Wiley. **2011**.
- [26] Groenendaal, L. CONDUCTIVE POLYMERS. Capítulo 8 de Crawford, P. (Editor). FLEXIBLE FLAT PANEL DISPLAYS. John Wiley & Sons. **2005**. pp. 135-143.
- [27] Street, G. B.; Clarke, T. C.; Geiss, R. H.; Lee, V. Y.; Nazzal, A.; Pfluger, P.; Scott, J. C. CHARACTERIZATION OF POLYPYRROLE. *Journal de Physique Colloques*. 44. **1983**. pp. C3/599 - C3/606.
- [28] Bolto, B.; McNeill, R.; Weiss, D. ELECTRONIC CONDUCTION IN POLYMERS III: ELECTRONIC PROPERTIES OF POLYPYRROLE. *Australian Journal of Chemistry*. 16. **1963**. pp. 1090-1103.
- [29] Dall'Olio, A.; Dascola, G.; Varacca, V.; Bocchi, V.; RÉSONANCE PARAMAGNETIQUE ÉLECTRONIQUE ET CONDUCTIVITÉ D'UN NOIR D'OXYPYRROL ÉLECTROLITIQUE. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Academie de Sciences. Série C, Sciences Chimiques*. 267. **1968**. p. 433.
- [30] Diaz, A.; Kanazawa, K.; Gardini, G. ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION OF PYRROLE. *Journal of the Chemical Society: Chemical Communications*. **1979**. p. 635.
- [31] Feast, W.; Tsiboulakis, J.; Pouwer, K.; Groenendaal, L.; Meijer, E. SYNTHESIS, PROCESSING AND MATERIAL PROPERTIES OF CONJUGATED POLYMERS. *Polymer*. 37 (22). **1996**. pp. 5017-5047.
- [32] Nicholson, J. THE CHEMISTRY OF POLYMERS. RCS Publishing. 3<sup>rd</sup> edition. **2006**.

- [33] Li, J.; Wang, E.; Green, M.; West, P. IN SITU AFM STUDY OF THE SURFACE MORPHOLOGY OF POLYPYRROLE FILMS. *Synthetic Metals*. 74. **1995**. pp. 127-131.
- [34] Cortés, M.; Moreno, J. ELECTROPOLYMERIZED CONDUCTING POLYMER AS ACTUATOR AND SENSOR DEVICE. *Journal of Chemical Education*. 9 (82). **2005**. pp. 1372-1373.
- [35] Sadki, S.; Schottland, P.; Brodie, N.; Guillaume, S.; THE MECHANISMS OF PYRROLE ELECTROPOLYMERIZATION. *Chemical Society Review*. 29. **2000**. pp. 283-293.
- [36] Génies, E.; Bidan, G.; Diaz, A. SPECTROCHEMICAL STUDY OF POLYPYRROLE FILMS. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 149. **1983**. pp. 101-113.
- [37] Andrieux, C.; Audebert, P.; Hapiot, P.; Savéant, J. IDENTIFICATION OF THE FIRST STEPS OF THE ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION OF PYRROLES BY MEANS OF FAST POTENTIAL STEP TECHNIQUES. *Journal of Physical Chemistry*. 95. **1991**. pp. 10158-10164.
- [38] Epstein, A. INSULATOR-METAL TRANSITION AND METALLIC STATE IN CONDUCTING POLYMERS. Capítulo 15 en Skotheim, T.; Reynolds, J. CONJUGATED POLYMERS: THEORY, SYNTHESIS, PROPERTIES AND CHARACTERIZATION. CRC Press. 3<sup>rd</sup> Edition. **2007**. pp. 15/53-15/57.
- [39] Silk, T.; Hong, Q.; Tamm, J.; Compton, R. AFM STUDIES OF POLYPYRROLE FILM SURFACE MORPHOLOGY: I. THE INFLUENCE OF FILM THICKNESS AND DOPANT NATURE. *Synthetic Metals*. 93. **1998**. pp. 59-64.
- [40] Kaplin, D.; Qutubuddin, S. ELECTROCHEMICALLY SYNTHETIZED POLYPYRROLE FILMS: EFFECTS OF POLYMERIZATION POTENTIAL AND ELECTROLYTE TYPE. *Polymer*. 36 (6). **1995**. pp. 1275-1286.
- [41] Silk, T.; Hong, Q.; Tamm, J.; Compton, R. AFM STUDIES OF POLYPYRROLE FILM SURFACE MORPHOLOGY: II. ROUGHNESS CHARACTERIZATION BY THE FRACTAL DIMENSION ANALYSIS. *Synthetic Metals*. 93. **1998**. pp. 65-71.
- [42] Shapiro, J.; Smith, T. MORPHOLOGY OF POLYPYRROLE FILMS GROWN IN THIN-LAYER CELLS AND ON INDIUM-TIN OXIDE CONDUCTIVE GLASS. *Polymer*. 36 (6). **1995**. pp. 1133-1140.
- [43] Qi, Z.; Shan, J.; Pickup, P. CONDUCTING POLYMER-SUPPORTED FUEL CELL CATALYSTS. Capítulo 13 de Rubinson, J.; Mark, H. (editores) CONDUCTING POLYMERS AND POLYMER ELECTROLYTES: FROM BIOLOGY TO PHOTOVOLTAICS. ACS Symposium Series 832. American Chemical Society. Washington D. C. **2002**. pp. 166-183.
- [44] Ferreira, C.; Aeiyaeh, S.; Delamar, M.; Lacaze, P. ELECTROPOLYMERIZATION OF PYRROLE ON IRON ELECTRODES. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 284. **1990**. pp. 351-369.
- [45] Heinze, J.; Zhou, M. ELECTROPOLYMERIZATION OF PYRROLE AND ELECTROCHEMICAL STUDY OF POLYPYRROLE: 1. EVIDENCE FOR STRUCTURAL DIVERSITY OF POLYPYRROLE. *Electrochimica Acta*. 44. **1999**. pp. 1733-1748.
- [46] Talanquer, V. FRACTUS, FRACTA, FRACTAL: FRACTALES DE LABERINTOS Y ESPEJOS. 3<sup>ra</sup> Edición. Fondo de Cultura Económica. México. **2003**.

- [47] Kaplin, D. Qutubuddin, S. ELECTROCHEMICALLY SYNTHETIZED POLYPYRROLE FILMS: EFFECTS OF POLYMERIZATION POTENTIAL AND ELECTROLYTE TYPE. *Polymer*. 36 (6). **1995**. pp. 1275-1286.
- [48] Vorotyntsev, M. Zinovyeva, V. Konev, V. MECHANISMS OF ELECTROPOLYMERIZATION AND REDOX ACTIVITY: FUNDAMENTAL ASPECTS. Capítulo 2 de Cosnier, S. Karyakin, A. (editores). ELECTROPOLYMERIZATION: CONCEPTS, MATERIALS AND APPLICATIONS. Wiley-VCH. pp.27-50.
- [49] Eba, H.; Sakurai, K. PATTERN TRANSITION IN Zn-Cu BINARY ELECTROCHEMICAL DEPOSITION. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 571. **2004**. pp. 149-158.
- [50] Fuji, M.; Arii, K.; Yoshino, K. TWO-DIMENSIONAL GROWTH OF POLYPYRROLE WITH A FRACTAL PATTERN AND DEPENDENCE OF PATTERN ON POLYMERIZATION CONDITION. *Synthetic Metals*. 55. **1993**. pp. 1159-1164.

## **ANEXO**

## ANEXO

Con la finalidad de reforzar los resultados, análisis y conclusiones de este trabajo, en este anexo se presentan las 46 síntesis<sup>1</sup> a las que se hace referencia en el Capítulo 3. De esta forma dicho capítulo ha quedado libre de una saturación innecesaria de información, y al mismo tiempo ésta se rescata para consulta.

Cada síntesis se presenta de manera individual, por página, con la siguiente información en cada caso:

1. Nombre de la síntesis<sup>2</sup>.
2. Tabla con los parámetros establecidos para la síntesis en cuestión.
3. Voltamperograma de la síntesis<sup>3</sup>.
4. Voltamperograma del primer ciclo de la síntesis.
5. Voltamperograma del ciclo donde se observa por primera vez el pico anódico característico del polímero.
6. Imágenes del polímero obtenidas mediante SEM<sup>4</sup>.
7. Tabla con observaciones:
  - Durante la síntesis.
  - Del voltamperograma.
  - De las micrografías.

El orden en que se acomodaron las síntesis se estableció de acuerdo a la similitud entre las condiciones experimentales en las que se llevó a cabo la polimerización. Es decir que, en general, números sucesivos corresponden a síntesis que comparten todas o la mayor parte de los parámetros experimentales, lo que facilita la comparación de los resultados.

En la *tabla A.1* se presenta una lista que resume las condiciones experimentales de todas las síntesis. A pesar de que la comparación de resultados puede hacerse entre cualesquiera de éstas, para un análisis más específico, pueden hacerse grupos más reducidos dentro de la misma lista. Por ejemplo, de la *síntesis 16* a la *síntesis 20* la única variación en los parámetros de polimerización es el intervalo de barrido, así como de la *síntesis 33* a la *síntesis 41*, salvo que en el primer caso se utiliza el cilindro de acero como electrodo de trabajo y en el segundo se utiliza una aguja hipodérmica. Dicha tabla es útil para conocer con facilidad los parámetros de polimerización de cualquier *Síntesis*, y hacer comparaciones con la información detallada en el anexo.

---

<sup>1</sup> Incluidas las 14 que componen las *Secuencias de Crecimiento*.

<sup>2</sup> Para facilitar la ubicación de cualquier síntesis en particular, se anota el número correspondiente en la esquina superior externa de cada página.

<sup>3</sup> La escala para los ejes de coordenadas varía en cada caso, se utiliza la que mejor se ajusta a las dimensiones del voltamperograma en cuestión.

<sup>4</sup> En algunas de las micrografías se ajustó el contraste de la imagen original para distinguir mejor la topografía del material.

Tabla A.1

Síntesis	ET	Intervalo de Barrido (V vs. ER)	Rapidez de Barrido (mV/s)	Ciclos	Tiempo (h)	ER
1	cilindro de acero	-1.1 a 0.9	10	7	0.78	Ag
2	cilindro de acero	-1 a 0.9	10	10	1.06	Ag/AgCl sat.
3	cilindro de acero	-1.4 a 1	10	10	1.33	Ag
4	cilindro de acero	-1 a 1	10	5	0.56	Ag
5	cilindro de acero	-1 a 1	10	10	1.11	Ag/AgCl sat.
6	cilindro de acero	-1 a 1	10	10	1.11	Ag/AgCl sat.
7	cilindro de acero	-1 a 1	10	10	1.11	Ag
8	cilindro de acero	-1 a 1	10	10	1.11	Ag
9	cilindro de acero	-1 a 1	10	10	1.11	Ag
10	cilindro de acero	-1 a 1	10	15	1.67	Ag/AgCl sat.
11	cilindro de acero	-1 a 1	10	15	1.67	Ag/AgCl sat.
12	cilindro de acero	-1 a 1	10	15	1.67	Ag/AgCl sat.
13	cilindro de acero	-1 a 1	10	15	1.67	Ag/AgCl sat.
14	cilindro de acero	-1 a 1	10	15	1.67	Ag
15	cilindro de acero	-1 a 1.25	10	15	1.88	Ag/AgCl sat.
16	cilindro de acero	-0.95 a 1.25	10	3	0.37	Ag
17	cilindro de acero	-0.9 a 1.1	10	20	2.22	Ag
18	cilindro de acero	-0.65 a 1.05	10	0.5	0.05	Ag
19	cilindro de acero	-0.65 a 1.05	10	7	0.66	Ag
20	cilindro de acero	-0.95 a 1.05	10	7	0.78	Ag
21	cilindro de acero	-1 a 1	10	30	3.33	Ag
22	cilindro de acero	-1 a 1	10	50	5.56	Ag
23	cilindro de acero	-1 a 1	10	60	6.67	Ag
24	cilindro de acero	-1 a 1	50	5	0.11	Ag
25	cilindro de acero	-1 a 1	50	10	0.22	Ag
26	cilindro de acero	-1 a 1	50	30	0.67	Ag
27	cilindro de acero	-1 a 1	50	60	1.33	Ag
28	cilindro de acero	-0.9 a 1.1	50	10	0.22	Ag
29	cilindro de acero	-1 a 1	100	30	0.33	Ag
30	cilindro de acero	-1 a 1	100	48	0.53	Ag
31	cilindro de acero	-1 a 1	100	60	0.67	Ag
32	aguja hipodérmica	-2 a 2	10	3	0.67	Ag
33	aguja hipodérmica	-0.65 a 1.35	10	25	2.78	Ag
34	aguja hipodérmica	-0.7 a 1.3	10	5	0.56	Ag
35	aguja hipodérmica	-0.75 a 1.25	10	5	0.56	Ag
36	aguja hipodérmica	-0.8 a 1.2	10	5	0.56	Ag
37	aguja hipodérmica	-0.85 a 1.15	10	5	0.56	Ag
38	aguja hipodérmica	-0.9 a 1.1	10	10	1.11	Ag
39	aguja hipodérmica	-0.9 a 1.1	10	20	2.22	Ag
40	aguja hipodérmica	-1.1 a 1.1	10	20	2.44	Ag
41	aguja hipodérmica	-0.95 a 1.05	10	11	1.22	Ag
42	aguja hipodérmica	-1 a 1	10	20	2.22	Ag/AgCl sat.
43	aguja hipodérmica	-1 a 1	10	25	2.78	Ag/AgCl sat.
44	aguja hipodérmica	-1 a 1	10	25	2.78	Ag/AgCl sat.
45	aguja hipodérmica	-1.2 a 1	10	25	3.06	Ag/AgCl sat.
46	navaja de afeitar	-1 a 1	10	12	1.33	Ag/AgCl sat.

## SÍNTESIS #1

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
cilindro	-1.1 a 0.9	2000	10	7	0.778

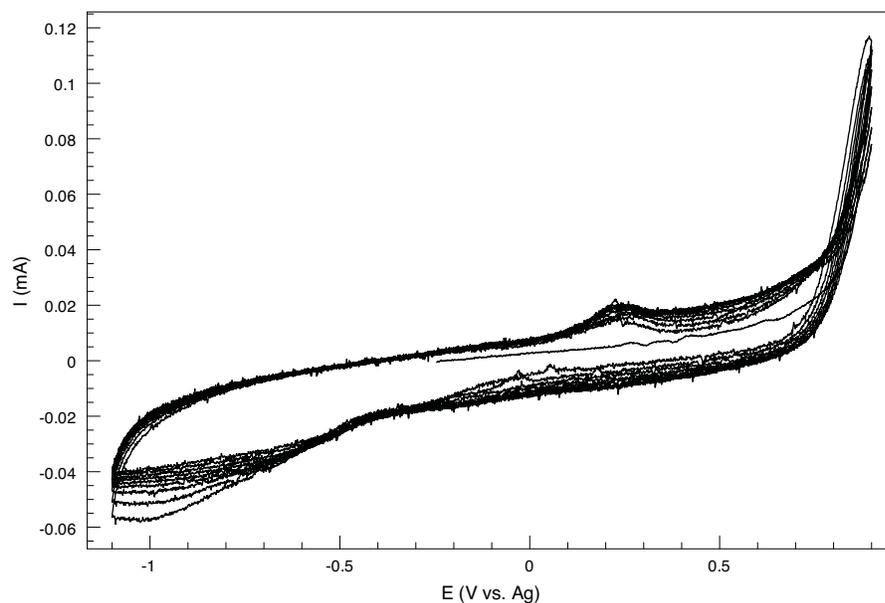


Fig. A.1.1. Voltamperograma de la síntesis.

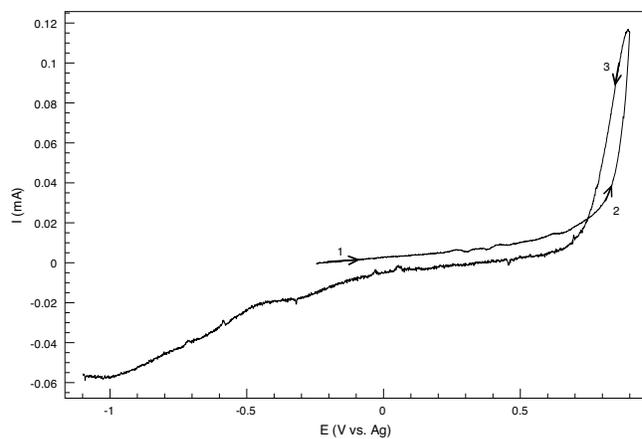


Fig. A.1.2. El primer ciclo de la síntesis.

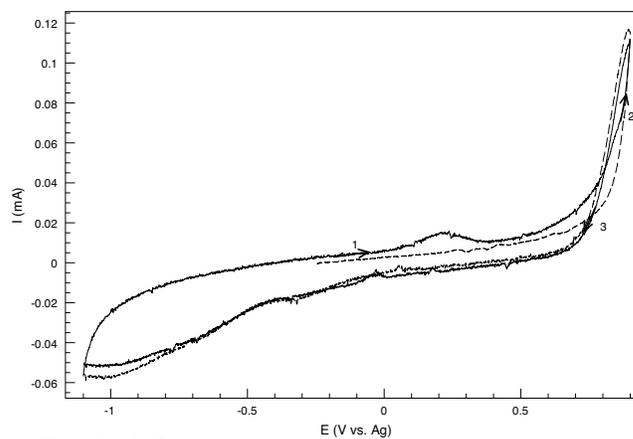


Fig. A.1.3. El segundo ciclo de la síntesis.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	El polímero crece mediante zonas aisladas. Al terminar la síntesis, había polipirrol solamente en algunos puntos del ET. El electrolito permanece inalterado al finalizar la polimerización.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo ( <i>figura A.1.2</i> ) el PICOP se da en <b>0.87V</b> ; hay un cruce en la trayectoria de corriente en <b>0.75V</b> . En el segundo ciclo ( <i>figura A.1.3</i> ) se observa el pico anódico característico del polipirrol en ( <b>0.23V, 0.015mA</b> ); también se da un cruce en <b>0.8V</b> . En la <i>figura A.1.1</i> se puede ver que el resto de los ciclos son casi idénticos al segundo, lo que indicaría un crecimiento lento del polímero, sin embargo, no hay aumento en la corriente; en los ciclos 9 y 10 comienza a aplanarse el pico anódico; el PCN se da en <b>0.54V</b> ; la línea de resistencia se forma en el ciclo 6 a partir de <b>0.85V</b> , y para el ciclo 9 tiene un valor equivalente a <b>1714.06Ω</b> .

## SÍNTESIS #2

ET	Intervalo (V vs. Ag/AgCl)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-1 a 0.9	1900	10	10	1.056

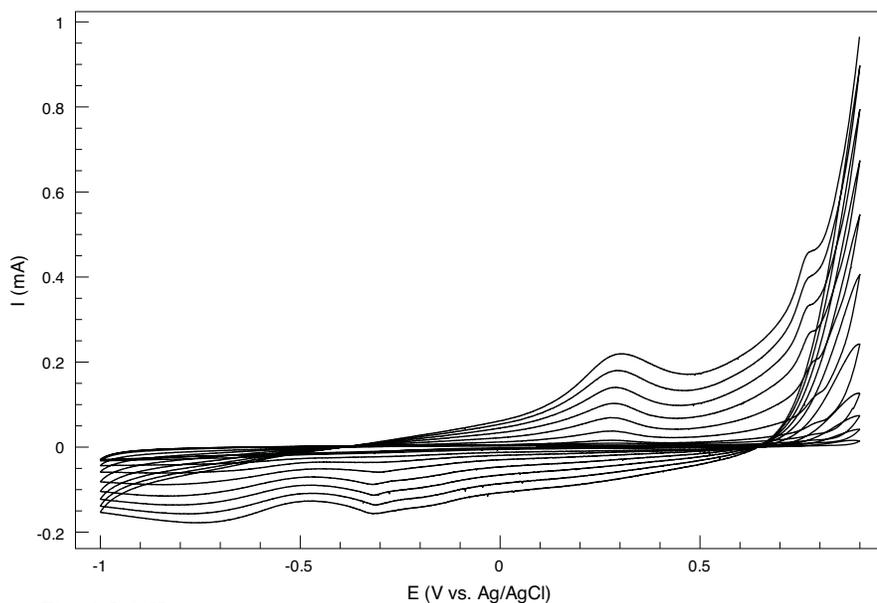


Fig. A.2.1. Voltamperograma de la síntesis.

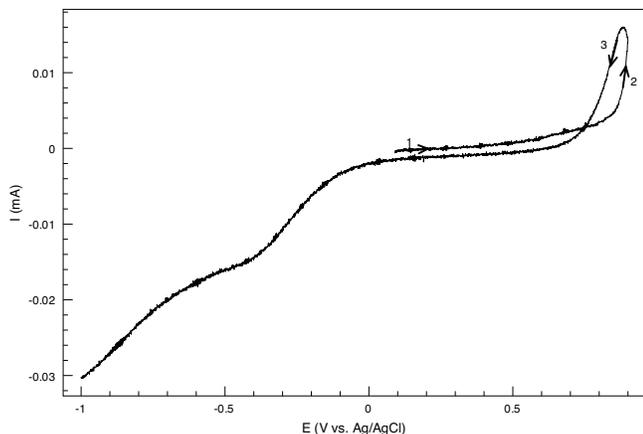


Fig. A.2.2. El primer ciclo de la síntesis.

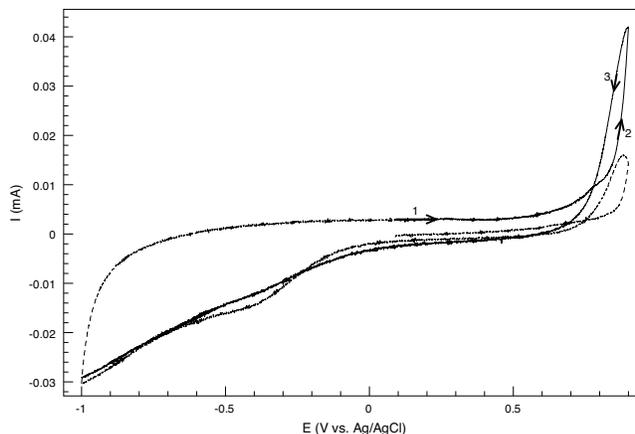


Fig. A.2.3. El segundo ciclo de la síntesis.

OBSERVACIONES	
Síntesis	Para el ciclo 3 todavía no se observa polímero. En el ciclo 5 se observa solamente en un rayón del electrodo, después sí se forma más polipirrol, pero solamente en la parte inferior del electrodo. No se aprecian las propiedades electrocromáticas del material. El polímero que resulta se despega inmediatamente del electrodo y se rompe con mucha facilidad, como una hoja de árbol seca. El electrolito permanece inalterado al final de la síntesis.
Voltamperograma	En el primer ciclo (figura A.2.2) el PICOP se encuentra en 0.89V y el cruce en la trayectoria de corriente en 0.75V; se observa un pico catódico (-0.44V, -0.01mA). En el segundo ciclo (figura A.2.3) no se observa pico anódico alguno, en cambio la forma de la curva es muy similar a la del ciclo 1. Se observa un cruce de la línea en 0.77V; es el mismo caso para los ciclos 3, 4 y 5. Es hasta el ciclo 6 que se aprecian con claridad los picos anódicos (0.28V, 0.04mA) y (0.8V, 0.13mA) así como uno catódico (-0.3V, -0.06mA) (figura A.2.1). Se observa un aumento progresivo de la corriente eléctrica durante todos los ciclos. Los picos permanecen definidos desde que se forman hasta el final de la síntesis y no hay un desplazamiento horizontal significativo. El PCN se encuentra alrededor de 0.66V. La línea de resistencia se forma hasta el ciclo 10, con un valor equivalente a 173.5Ω.

## SÍNTESIS #3

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-1.4 a 1	2400	10	10	1.333

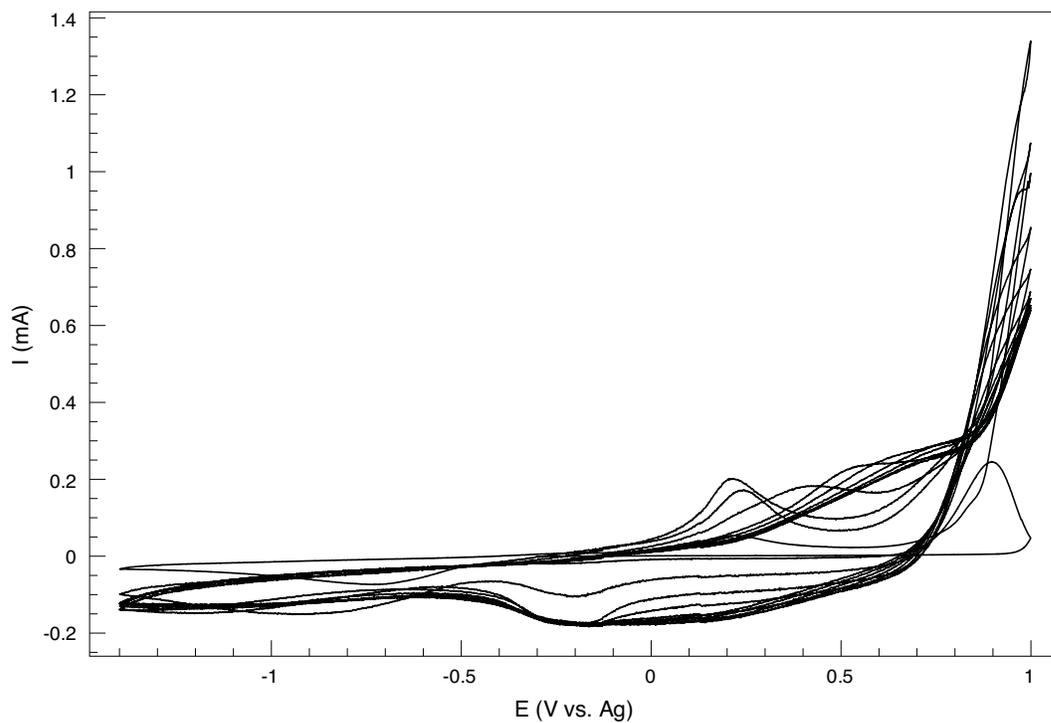


Fig. A.3.1. Voltamperograma de la síntesis.

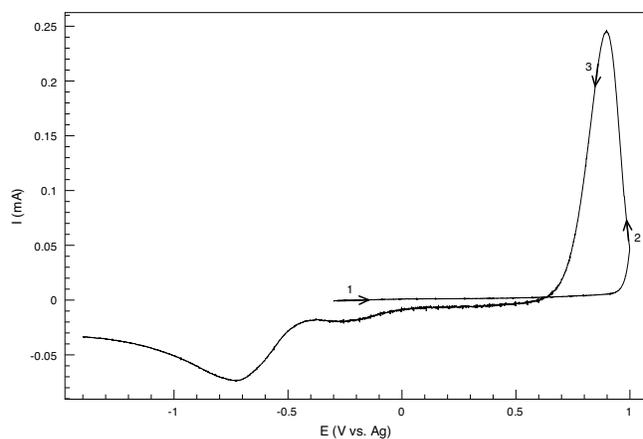


Fig. A.3.2. El primer ciclo de la síntesis.

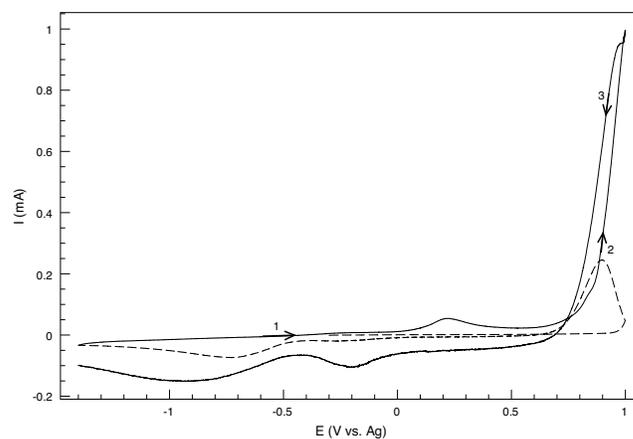


Fig. A.3.3. El segundo ciclo de la síntesis.

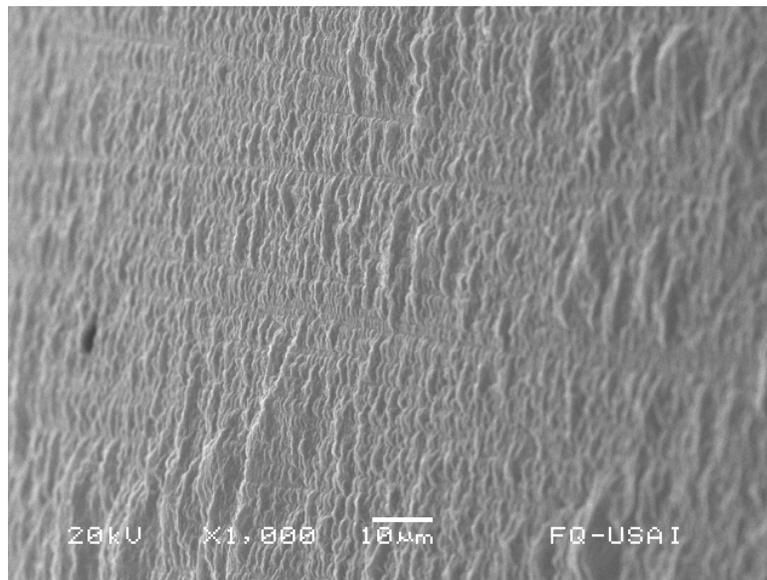


Fig. A.3.4. Micrografía del polímero a 1000X, perspectiva inclinada.

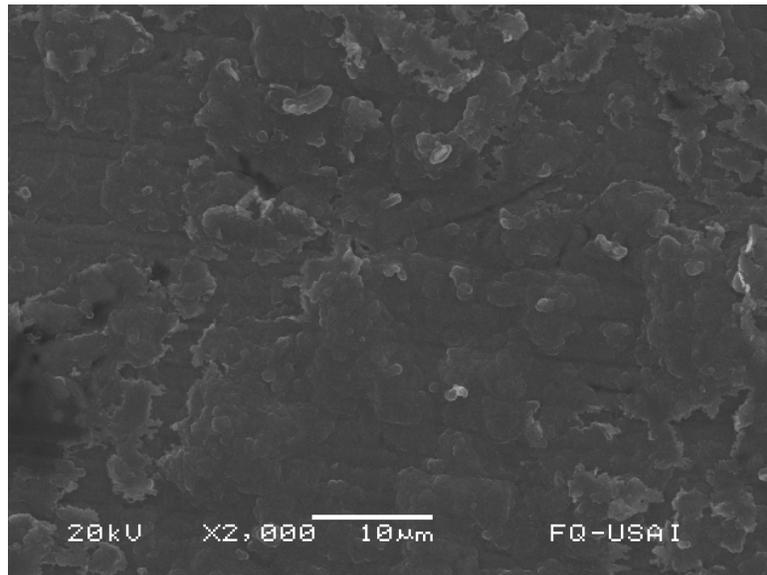


Fig. A.3.5. Micrografía del polímero a 2000X.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	El polímero se forma mediante zonas aisladas pero para el segundo ciclo ya se ha cubierto totalmente. El electrolito parece inalterado al final de la síntesis.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo ( <i>figura A.3.2</i> ) el PICOP se da en <b>0.97V</b> ; hay un cruce en la trayectoria de corriente en <b>0.63V</b> ; se observan dos picos catódicos, uno ancho y pequeño ( <b>-0.26V, -0.02mA</b> ) y otro mejor definido ( <b>-0.73V, -0.07mA</b> ), este último parece ser el que en otras síntesis aparece incompleto (por el intervalo de barrido). En el segundo ciclo ( <i>figura A.3.3</i> ) se observa el pico anódico ( <b>0.22V, 0.05mA</b> ) y un hombro apenas perceptible ( <b>0.85V, 0.15mA</b> ), en el barrido de vuelta se observa otro en el mismo valor de potencial, aunque a una corriente mucho mayor; también hay un cruce de la curva en <b>0.75V</b> . En la <i>figura A.3.1</i> se observa que para el ciclo 3, los picos anódicos crecen pero el pico catódico de la izquierda ha desaparecido; en el ciclo 5 sucede un abatimiento brusco del pico anódico, así como su desplazamiento hacia la derecha; para el ciclo 7 ya no se distingue más que el pico anódico, la corriente cae y la forma de toda la curva se aplana poco a poco; el PCN se da alrededor de <b>0.7V</b> ; la línea de resistencia no se forma del todo, sin embargo, para el ciclo 10 se puede estimar un valor de <b>436.94Ω</b> .
<b>Micrografía</b>	En la primera imagen, se observa al ET cubierto de polipirrol desde una perspectiva ligeramente de lado, lo que permite ver protuberancias que van creciendo. En la <i>figura A.3.5</i> , se observa una estructura plana, compacta, con estructuras tipo hojuela, irregular y sin los típicos glóbulos del polímero.

## SÍNTESIS #4

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-1 a 1	2000	10	5	0.556

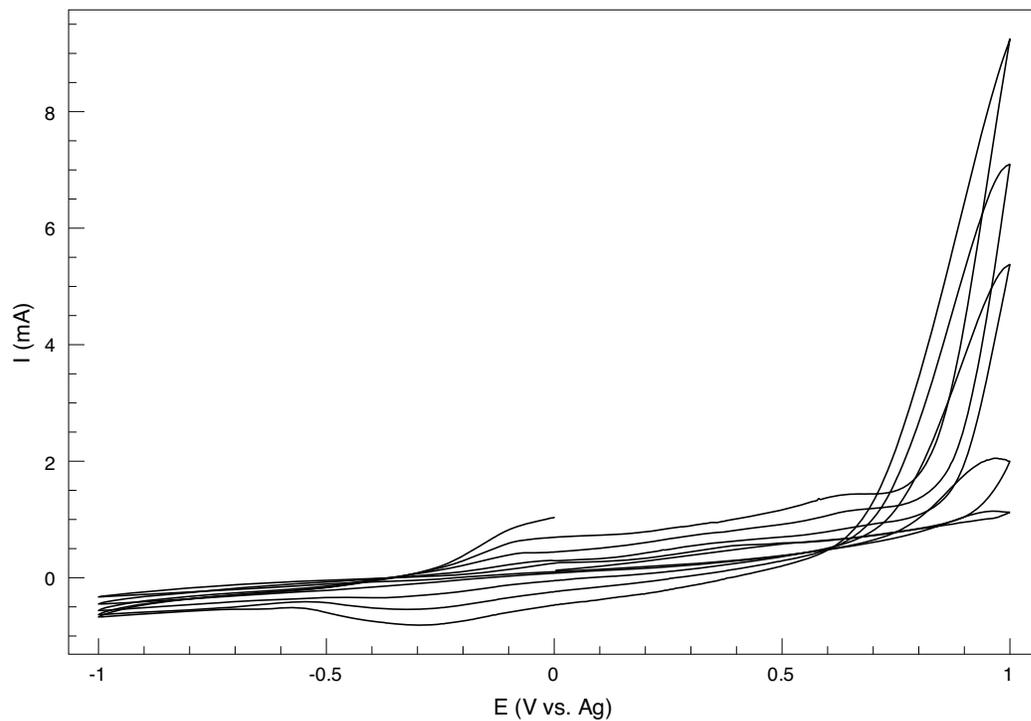


Fig. A.4.1. Voltamperograma de la síntesis.

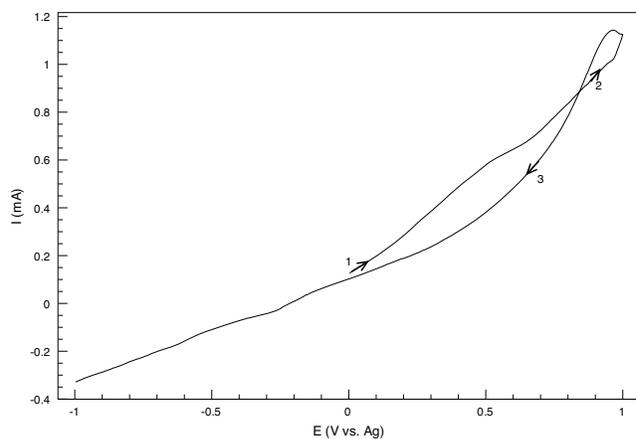


Fig. A.4.2. Primer ciclo de la síntesis.

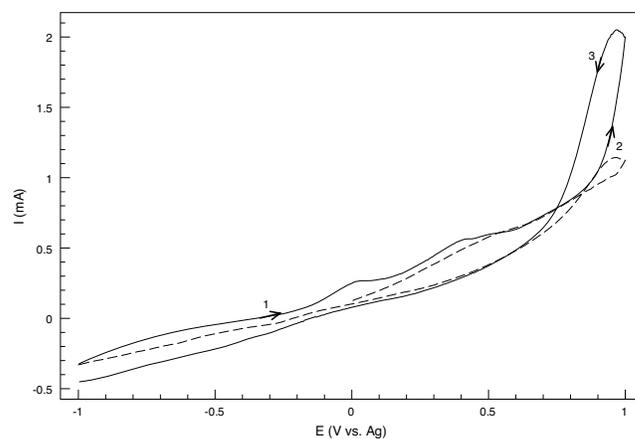


Fig. A.4.3. Segundo ciclo de la síntesis.

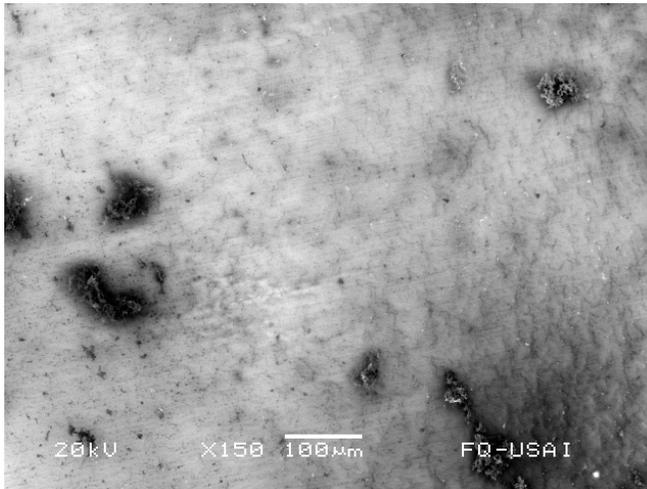


Fig. A.4.4. Micrografía del polímero con electrones retrodispersados a 150X.

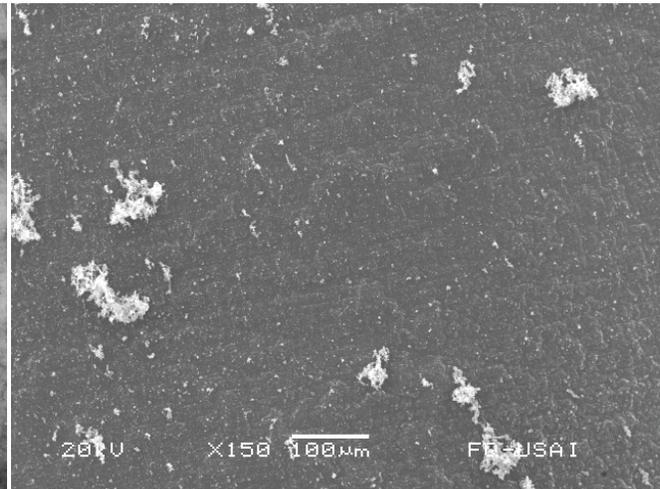


Fig. A.4.5. Micrografía del polímero a 150X.

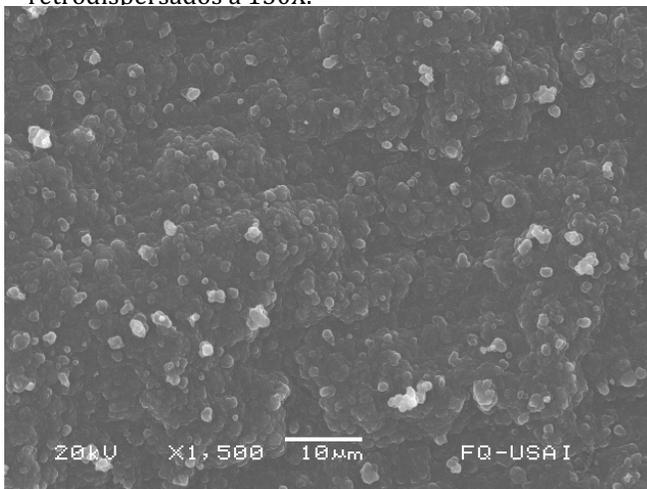


Fig. A.4.6. Micrografía del polímero a 1500X.

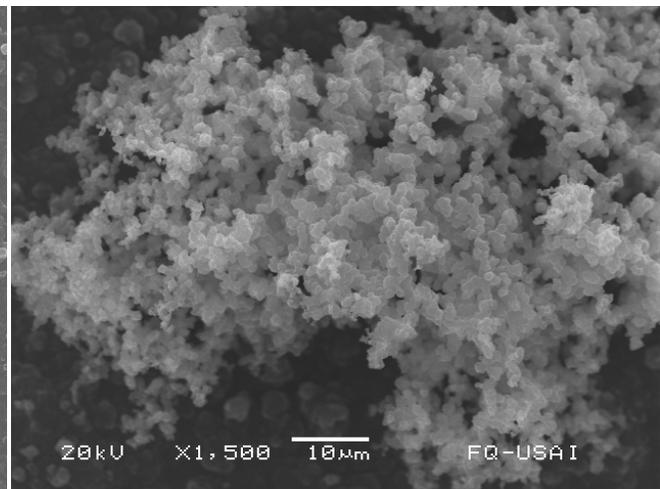


Fig. A.4.7. Micrografía del polímero a 1500X.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	El polímero se forma por zonas aisladas, comenzando por la parte inferior del ET, después por la parte superior. Para el ciclo 4 todavía no hay polímero en casi la mitad del electrodo. Para el final del ciclo 5 prácticamente todo se ha cubierto, sin embargo, quedaron zonas donde no se formó. El electrolito permanece inalterado al final de la síntesis.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo ( <i>figura A.4.2</i> ) el PICOP se da en <b>0.98V</b> ; el cruce en la trayectoria de corriente es en <b>0.84V</b> ; En el ciclo 2 ( <i>figura A.4.3</i> ) se aprecia un pico anódico ( <b>0.012V</b> , <b>0.26mA</b> ). En el ciclo 3 aparece el hombro en <b>0.72V</b> , muy cerca de un cruce en la trayectoria ( <i>figura A.4.1</i> ); ambos picos crecen con el paso de los ciclos; el PCN se da alrededor de <b>0.6V</b> ; no se alcanza a formar la línea de resistencia, sin embargo, para el último ciclo se puede estimar un valor correspondiente a <b>36.37Ω</b> .
<b>Micrografía</b>	Las primeras dos imágenes son de la misma zona, pero la primera es con electrones retrodispersados, lo que permite ver al acero debajo de la capa de polímero que se observa en la segunda imagen, lo que indica que la película es muy delgada; las partes oscuras son donde hay mayor cantidad de polímero, que en la primera imagen se ven como manchas negras (debido a la composición del polímero, cuyos átomos tienen menor masa atómica los que componen al electrodo) y en la segunda como protuberancias. La <i>figura A.4.6</i> muestra un acercamiento de la parte plana del polímero, se observa una estructura compacta. La <i>figura A.4.7</i> muestra un acercamiento de una de las protuberancias; se aprecia una estructura sumamente porosa, como si fuera una coral.

## SÍNTESIS #5

ET	Intervalo (V vs. Ag/AgCl)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-1 a 1	2000	10	10	1.111

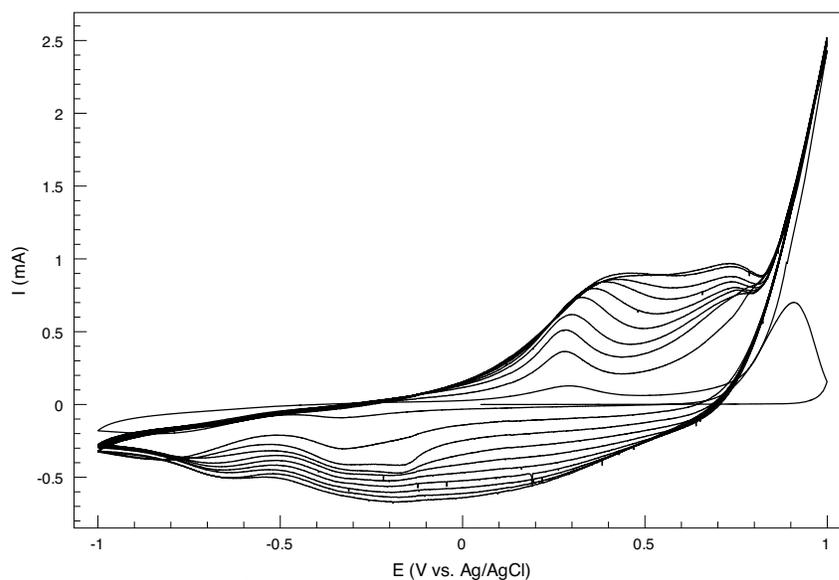


Fig. A.5.1. Voltamperograma de la síntesis.

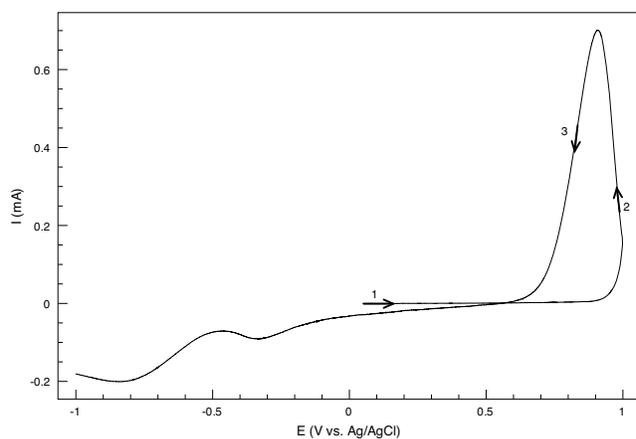


Fig. A.5.2. El primer ciclo de la síntesis.

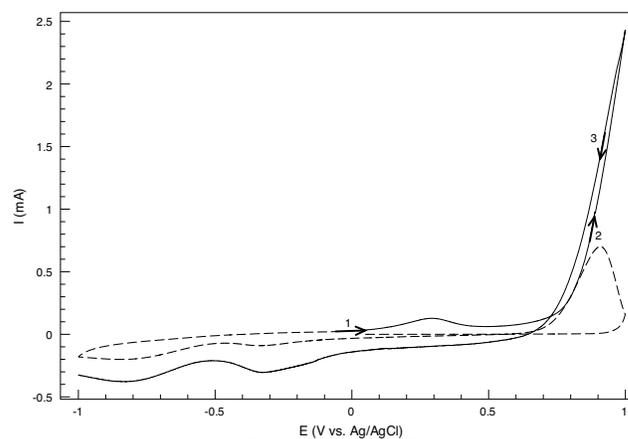


Fig. A.5.3. El segundo ciclo de la síntesis.

OBSERVACIONES	
Síntesis	Desde el primer ciclo, el ET se recubre totalmente de polímero en una capa uniforme. Las propiedades electrocrómicas se distinguen con mucha claridad. El polímero resultante está bien adherido al ET.
Voltamperograma	En el primer ciclo (figura A.5.2) el PICOP se da en 0.98V; el cruce en la trayectoria de corriente se da en 0.57V; se observa un pico catódico en (-0.34V, -0.09mA) y otro en (-0.84V, -0.20mA). En el segundo ciclo (figura A.5.3) se observa un pico anódico en (0.29V, 0.13mA); se observa un cruce de la línea en 0.73V. A partir del ciclo 3 (figura A.5.1) se observa la formación de un segundo pico anódico en (0.8V, 0.81mA) y otro catódico en (-0.17V, -0.41mA); se observa un aumento progresivo de la corriente eléctrica hasta el ciclo 10, así como el ensanchamiento del pico anódico. Hay un desplazamiento del pico anódico principal. El PCN se encuentra alrededor de 0.69V. A partir del ciclo 3 se forma la línea de resistencia, y para el ciclo 10 tiene un valor equivalente a 87.57Ω.

## SÍNTESIS #6

ET	Intervalo (V vs. Ag/AgCl)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-1 a 1	2000	10	10	1.111

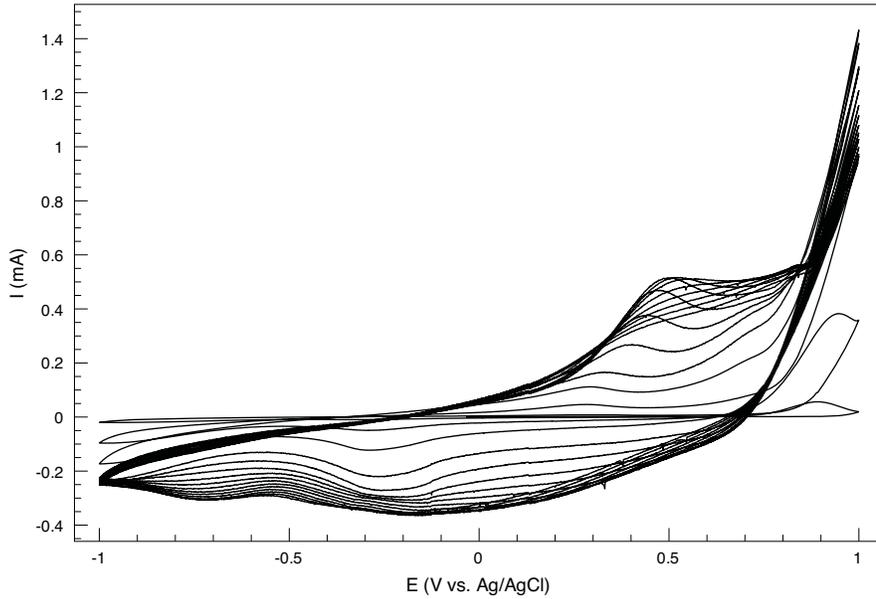


Fig. A.6.1. Voltamperograma de la síntesis.

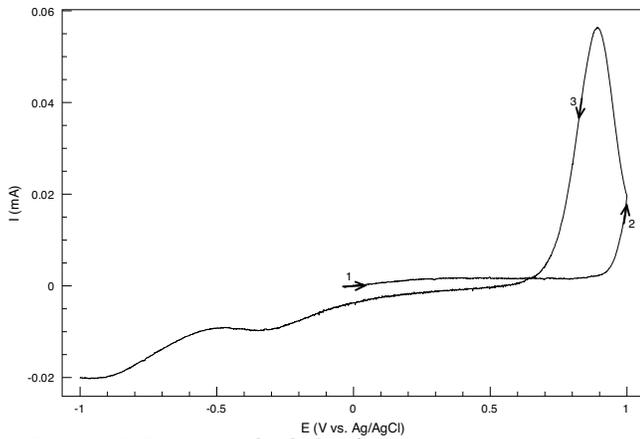


Fig. A.6.2. Primer ciclo de la síntesis.

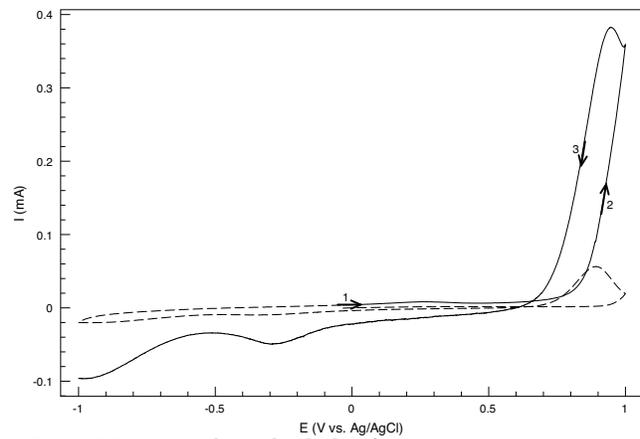


Fig. A.6.3. Segundo ciclo de la síntesis.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	En el primer ciclo, a pesar de que hay un aumento en la corriente de oxidación en el voltamperograma, no se observa la formación del polímero sobre el electrodo. El polímero se forma en zonas aisladas del ET, donde se distinguen las propiedades electrocromáticas. Al final de los ciclos todo el electrodo se ha cubierto de polipirrol. La película de polímero está bien adherida al ET al finalizar la síntesis. El electrolito soporte no presenta cambios.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo ( <i>figura A.6.2</i> ) el PICOP se encuentra en <b>0.97V</b> y el cruce en la trayectoria de corriente en <b>0.65V</b> . Se observa un pico catódico en ( <b>-0.34V, -0.01mA</b> ) y otro alrededor de <b>-0.9V</b> . En el segundo ciclo la forma de la curva es muy similar a la del ciclo 1 ( <i>figura A.6.3</i> ), con un cruce en la trayectoria en <b>0.66V</b> . Es hasta el ciclo 3 ( <i>figura A.6.1</i> ) que se observa el pico anódico ( <b>0.28V, 0.05mA</b> ); se observa un aumento progresivo de la corriente eléctrica hasta el ciclo 9. Del ciclo 10 en adelante la corriente disminuye con cada ciclo y los picos se hacen más anchos. Se observa un desplazamiento del pico anódico principal; los ciclos 12, 13, 14 y 15 tienen una forma muy similar. El PCN se encuentra alrededor de <b>0.68V</b> . A partir del ciclo 4, a potenciales mayores a <b>0.85V</b> , se forma la línea de resistencia, y para el ciclo 15 ésta equivale a <b>244.19Ω</b> .

## SÍNTESIS #7

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-1 a 1	2000	10	10	1.111

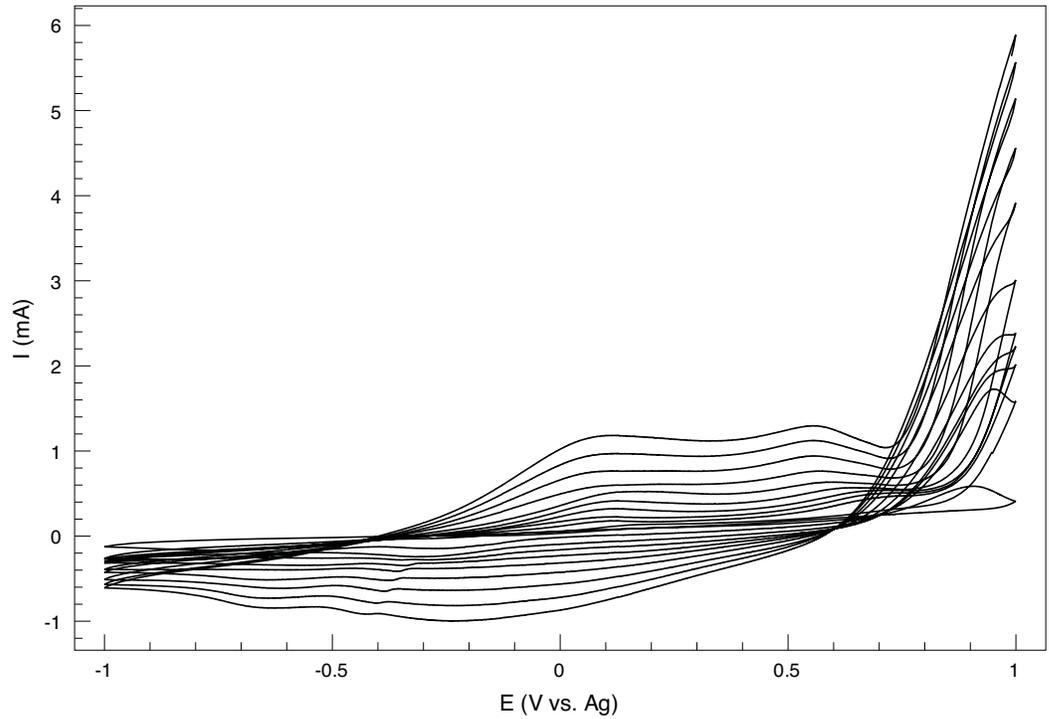


Fig. A.7.1. Voltamperograma de la síntesis.

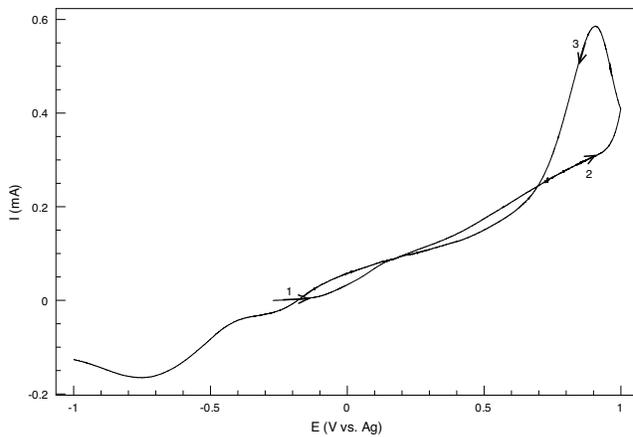


Fig. A.7.2. Primer ciclo de la síntesis.

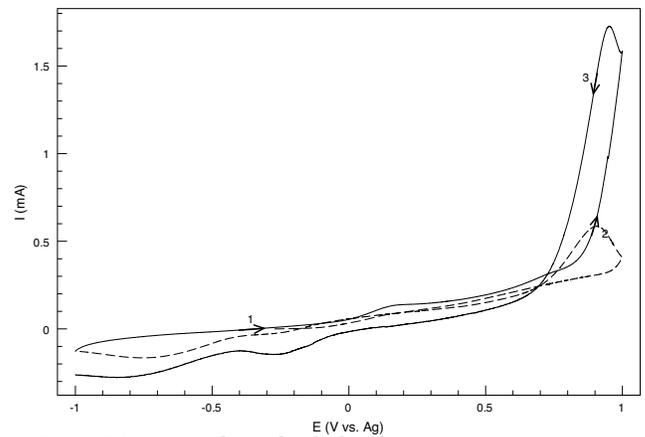


Fig. A.7.3. Segundo ciclo de la síntesis.

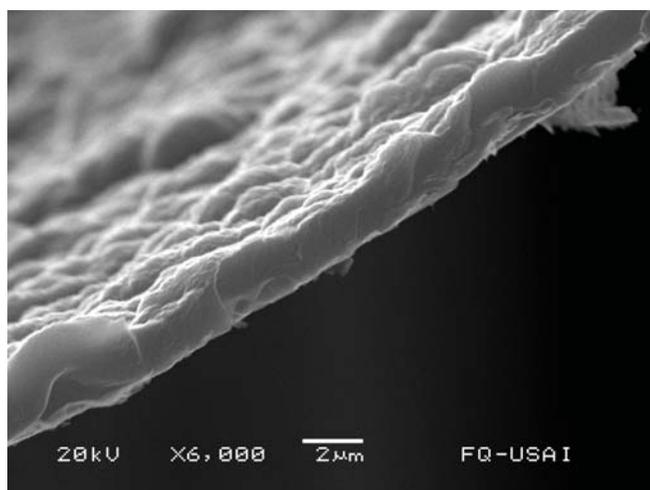


Fig. A.7.4 Vista transversal de la película de polímero a 6000X.

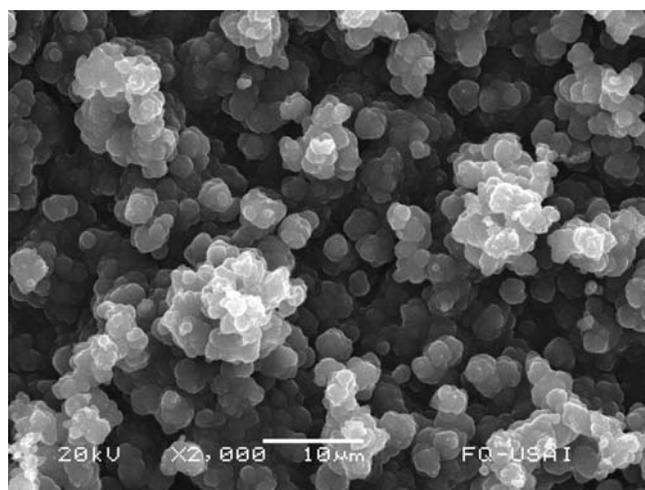


Fig. A.7.5 Micrografía del polímero a 2000X.

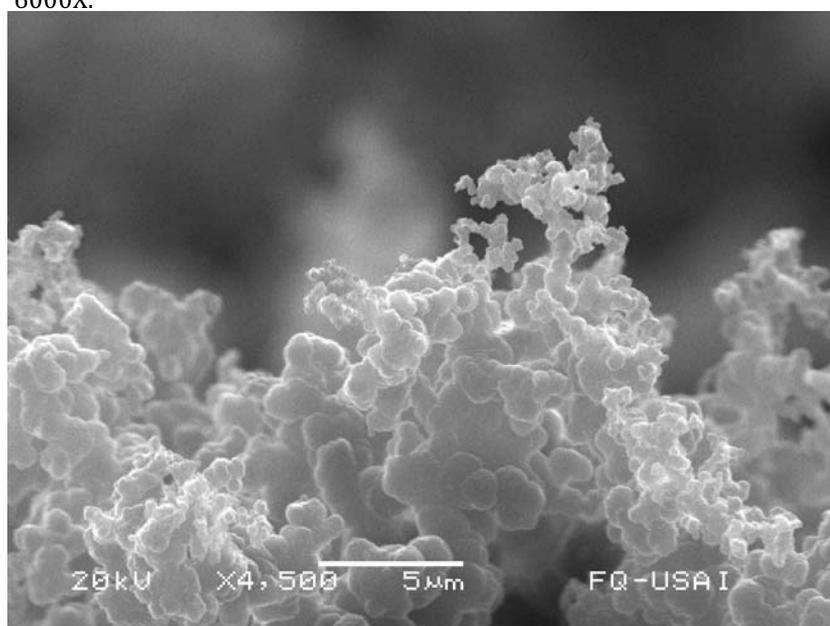


Fig. A.7.6. Acercamiento a una de las protuberancias del polímero a 4500X.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	El crecimiento del polímero es mediante zonas aisladas. Una vez terminada la síntesis, la película se despegue rápidamente del electrodo. El electrolito no presenta cambios al final de la síntesis.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo (figura A.7.2) el ICOP se da en $0.97V$ ; hay un cruce en la trayectoria de corriente en $0.69V$ ; se observan dos picos catódicos, uno en $(-0.24V, -0.02mA)$ y otro más grande en $(-0.72V, -0.16mA)$ ; la línea base no es horizontal. En el segundo ciclo (figura A.7.3) se observa el pico anódico ( $0.16V, 0.13mA$ ) y un hombro apenas perceptible ( $0.75V, 0.32mA$ ) junto a otro cruce de la trayectoria. En la figura A.7.1 se observa que para el ciclo 3, los picos anódicos crecen pero el pico catódico de la izquierda ha desaparecido; conforme pasan los ciclos la corriente aumenta; el crecimiento del polipirrol es lento en este caso; el PCN se da alrededor de $0.6V$ ; la línea de resistencia no se forma del todo, pero se acerca en el último ciclo, y para este se puede estimar un valor de $55.94\Omega$ .
<b>Micrografía</b>	En la figura A.7.4, se aprecia la vista transversal de la película que se ha desprendido del ET, que tiene un grosor cercano a $2\mu m$ . En la siguiente figura se observa la superficie de la película, con una estructura sumamente porosa, pero regular, compuesta de los típicos glóbulos, y con protuberancias que sobresalen, que se pueden distinguir fácilmente porque presentan un color más claro. En la figura A.7.6, hay un acercamiento lateral a una de las dichas protuberancias; en la imagen puede verse como los glóbulos tienen un tamaño menor en la parte superior, seguramente el último sitio donde se depositó el polipirrol.

## SÍNTESIS #8

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-1 a 1	2000	10	10	1.111

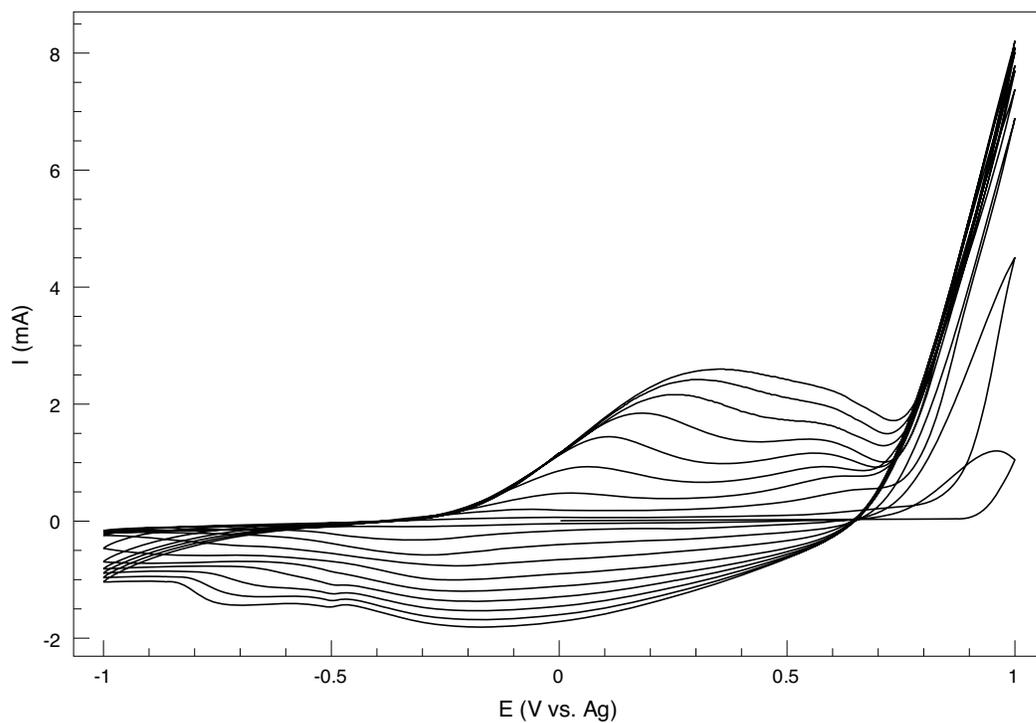


Fig. A.8.1 Voltamperograma de la síntesis.

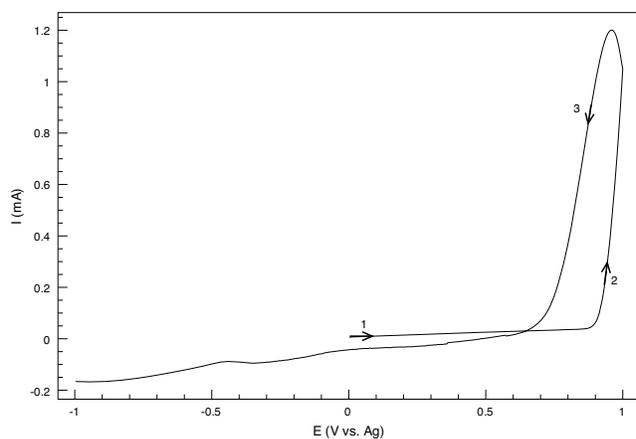


Fig. A.8.2 Primer ciclo de la síntesis.

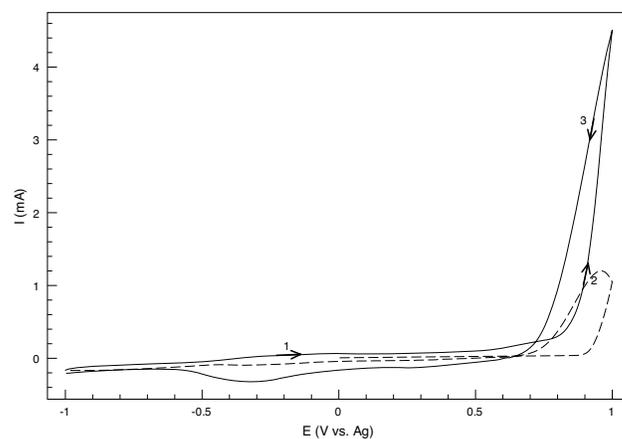


Fig. A.8.3 Segundo ciclo de la síntesis.

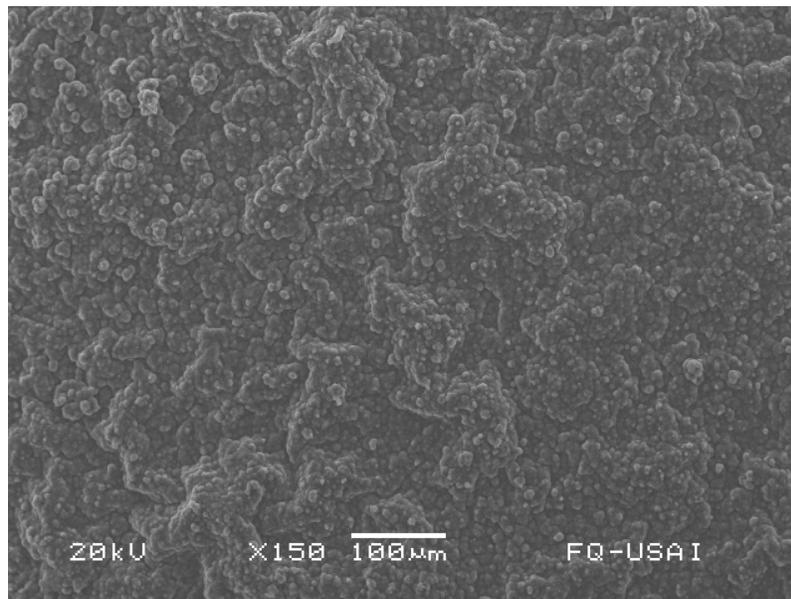


Fig. A.8.4. Micrografía del polímero a 150X



Fig. A.8.5. Micrografía del polímero a 1500X.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	La polimerización comienza en la parte inferior del ET y crece por zonas aisladas. Se observan las propiedades electrocromáticas del polímero, para el ciclo 3 todo el ET se ha cubierto de polipirrol. El electrolito permanece inalterado al final de la síntesis.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo ( <i>figura A.8.2</i> ) el PICOP se da en <b>0.94V</b> ; hay un cruce en la trayectoria de corriente en <b>0.65V</b> ; se observan dos picos catódicos, uno ancho y pequeño en <b>(-0.34V, -0.094mA)</b> y otro incompleto a potenciales más negativos. En el segundo ciclo ( <i>figura A.8.3</i> ) un hombro apenas perceptible en <b>(0.75V, 0.25mA)</b> se encuentra donde hay otro cruce. En la <i>figura A.8.1</i> se observa que para el ciclo 3 ya se distingue el pico anódico característico en <b>(-0.08V, 0.2mA)</b> ; La corriente aumenta con cada ciclo; junto con la difusión de los picos; el pico anódico se desplaza a la derecha y al final de la síntesis ya no se distingue del hombro; el PCN se da alrededor de <b>0.7V</b> ; la línea de resistencia se forma a partir del ciclo 3, y en el ciclo 10 tiene un valor correspondiente a <b>40.47Ω</b> .
<b>Micrografía</b>	En la <i>figura A.8.4</i> se observa en la superficie del polímero una estructura compacta, aunque sin protuberancias, y menos porosa, lo que va de acuerdo con las corrientes de las respectivas curvas. El acercamiento en la siguiente imagen nos muestra los glóbulos que forma el polímero ( <i>figura A.8.5</i> ).

## SÍNTESIS #9

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-1 a 1	2000	10	10	1.111

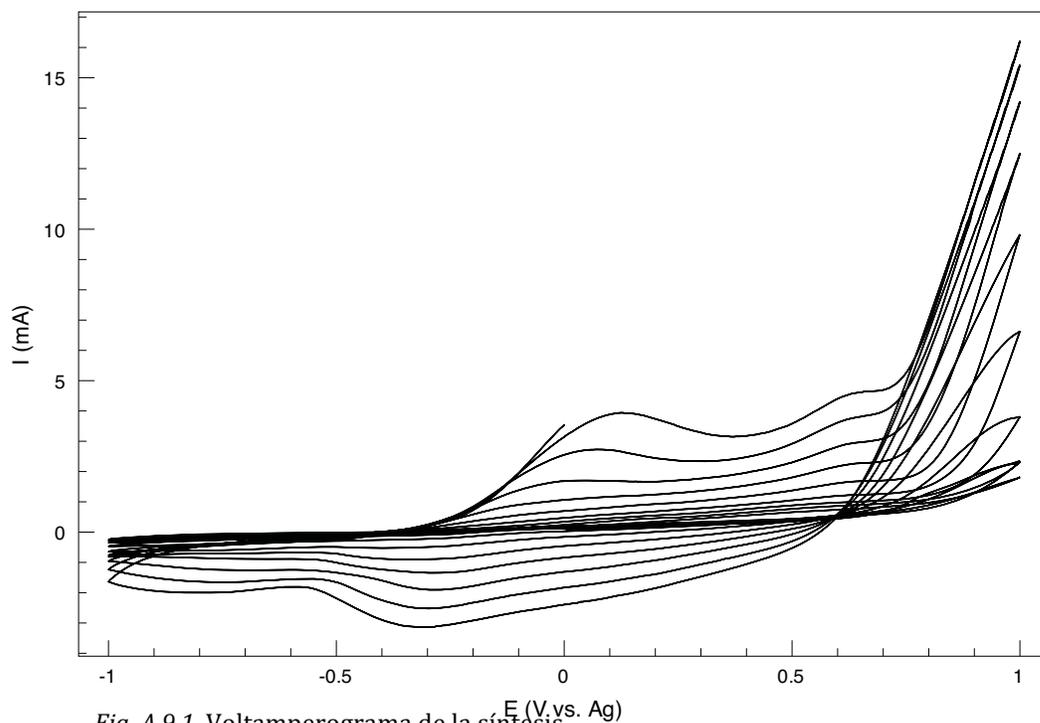


Fig. A.9.1. Voltamperograma de la síntesis.

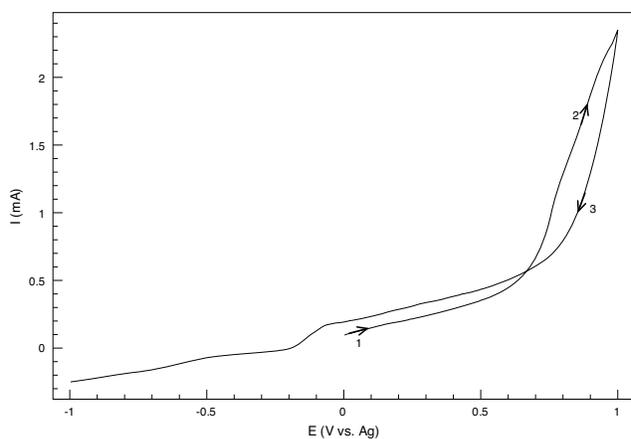


Fig. A.9.2. Primer ciclo de la síntesis.

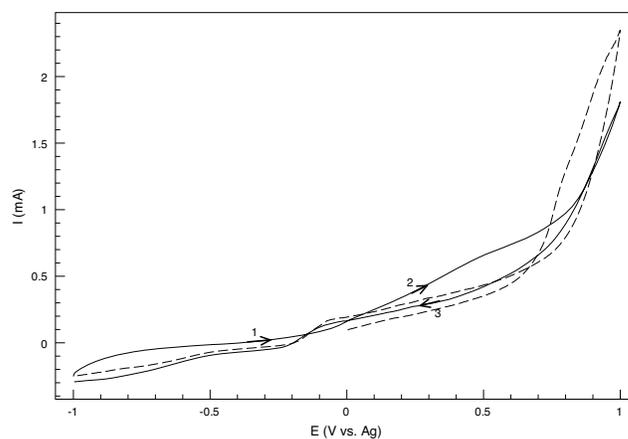


Fig. A.9.3. Segundo ciclo de la síntesis.

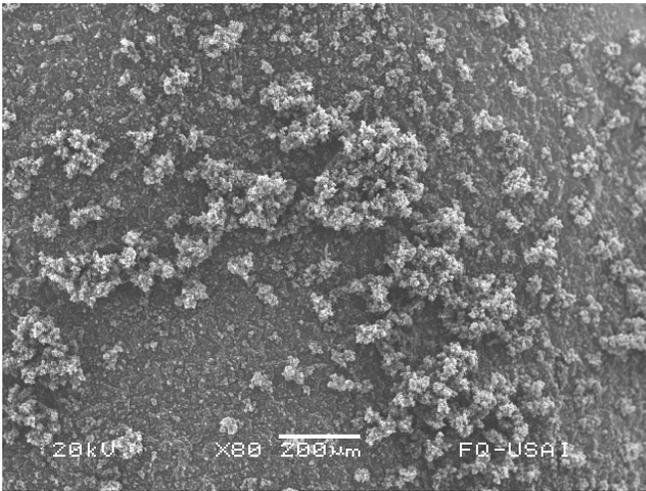


Fig. A.9.4. Micrografía del polímero a 80X.

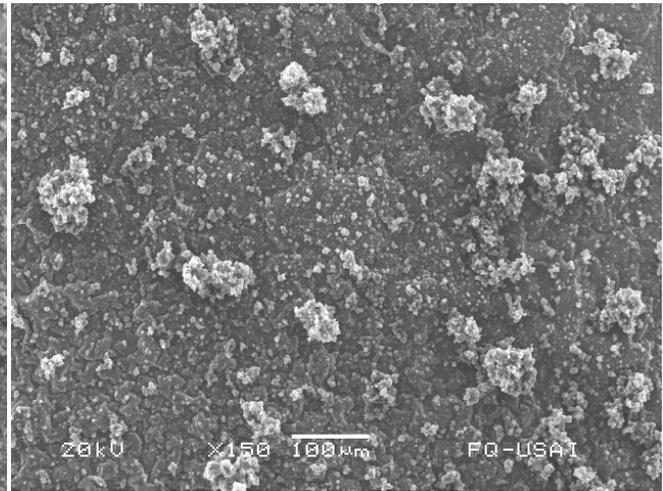


Fig. A.9.5. Micrografía del polímero a 150X.

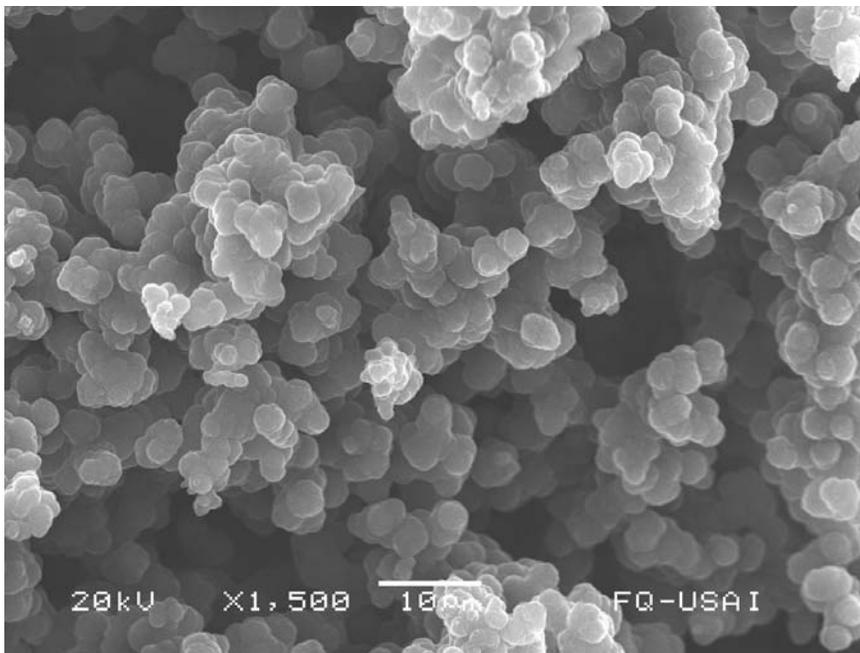


Fig. A.9.6. Acercamiento a 1500X.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	Aparentemente no se formó polímero en el primer ciclo. En el ciclo 2, se observa polímero solamente en la parte inferior del ET, va creciendo mediante zonas aisladas hasta que lo recubre por completo. El electrolito permanece sin cambios al final de la síntesis.
<b>Voltamperograma</b>	La curva del primer ciclo tiene una forma atípica (figura A.9.2), el PICOP se da en 0.72V; hay un cruce en la trayectoria de corriente en 0.67V, aunque por abajo, al contrario de los casos típicos; El ciclo 2 (figura A.9.3) llega a una corriente menor que el anterior en la parte derecha de la curva. Es hasta el ciclo 7 que se aprecia un pico anódico en (0.05V, 1.12mA) y otro en (0.67V, 2.3mA) (que en otros casos es un hombro), ambos tan pequeños y difusos que son difíciles de distinguir (figura A.9.1); ambos picos crecen con el paso de los ciclos; el pico anódico se desplaza a la derecha; el PCN se da alrededor de 0.6V; la línea de resistencia se forma para el ciclo 9, y en el ciclo 10 el valor de resistencia correspondiente es 21.88Ω.
<b>Micrografía</b>	En las primeras dos imágenes se observa la superficie del polímero en dos zonas diferentes, la primera con un aumento de 80X y la segunda con uno de 150X; en general se aprecia la misma forma, plana y compacta, excepto donde hay protuberancias, que son abundantes. En la figura A.9.6 se tiene un acercamiento a una de las protuberancias, se observa la estructura porosa y globular típica en otros casos.

## SÍNTESIS #10

ET	Intervalo (V vs. Ag/AgCl)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-1 a 1	2000	10	15	1.667

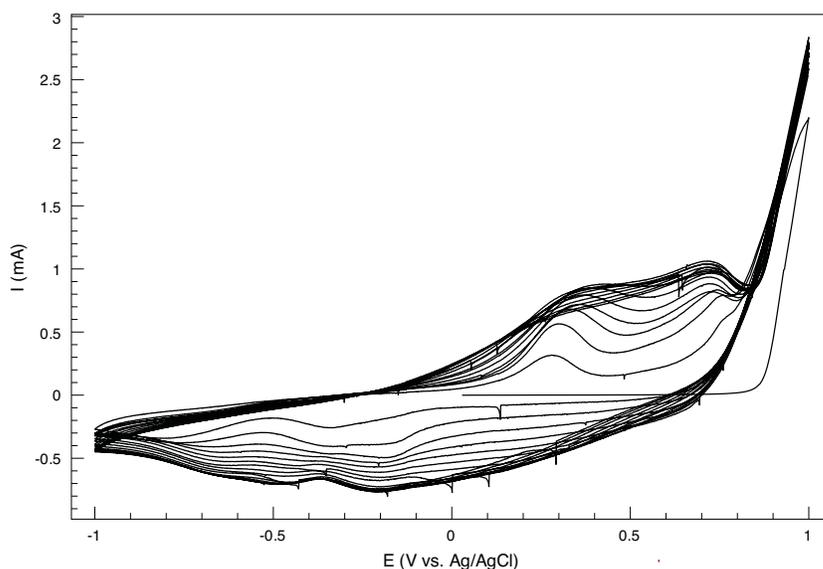


Fig. A.10.1. Voltamperograma de la síntesis.

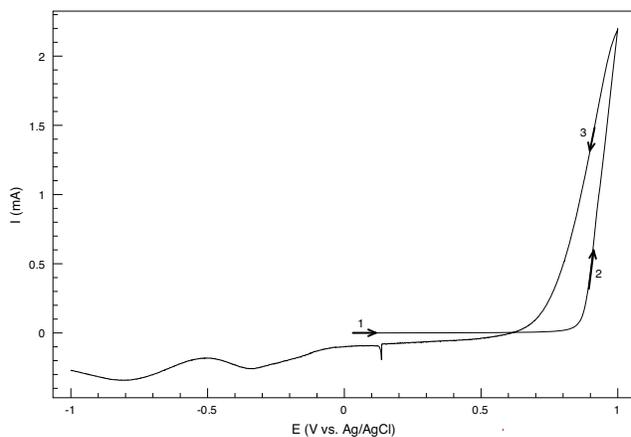


Fig. A.10.2. El primer ciclo de la síntesis.

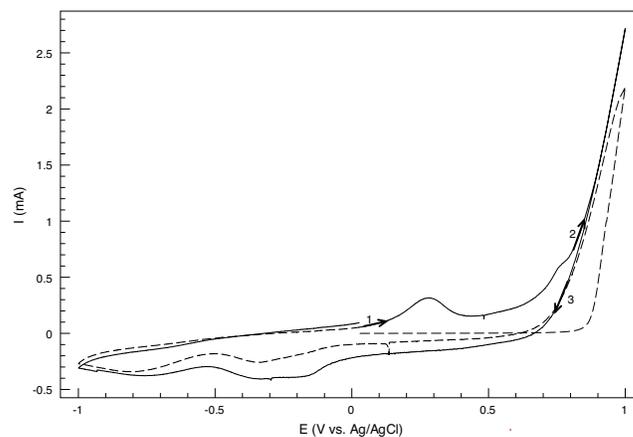


Fig. A.10.3. El segundo ciclo de la síntesis.

OBSERVACIONES	
Síntesis	Desde el primer ciclo se forma una capa uniforme color verde sobre todo el electrodo. Se aprecian con claridad las propiedades electrocromáticas. En la membrana porosa del ER se forma un sólido blanco.
Voltamperograma	En el primer ciclo (figura A.10.2) el PICOP se da en <b>0.88V</b> ; el cruce en la trayectoria de corriente se da en <b>0.62V</b> ; se observa un pico catódico en ( <b>-0.34V, -0.25mA</b> ) y otro en ( <b>-0.8V, -0.34mA</b> ). En el segundo ciclo (figura A.10.3) se observa un pico anódico en ( <b>0.28V, 0.32mA</b> ) y otro en ( <b>0.76V, 0.61mA</b> ). Se observan los picos característicos de la respuesta redox del polipirrol (figura A.10.1) con un aumento progresivo de la corriente eléctrica hasta el ciclo 8, a partir del ciclo 9 ésta comienza a disminuir, al mismo tiempo que los picos se ensanchan y se hacen más difusos, hasta casi desaparecer. También se observa un desplazamiento en el valor de potencial de los picos.; el PCN se da alrededor de <b>0.65V</b> ; la línea de resistencia se forma desde el ciclo 2, que se aprecia por último en el ciclo 11, con un valor de equivalente a <b>78.23Ω</b> .

SÍNTESIS #11

ET	Intervalo (V vs. Ag/AgCl)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-1 a 1	2000	10	15	1.667

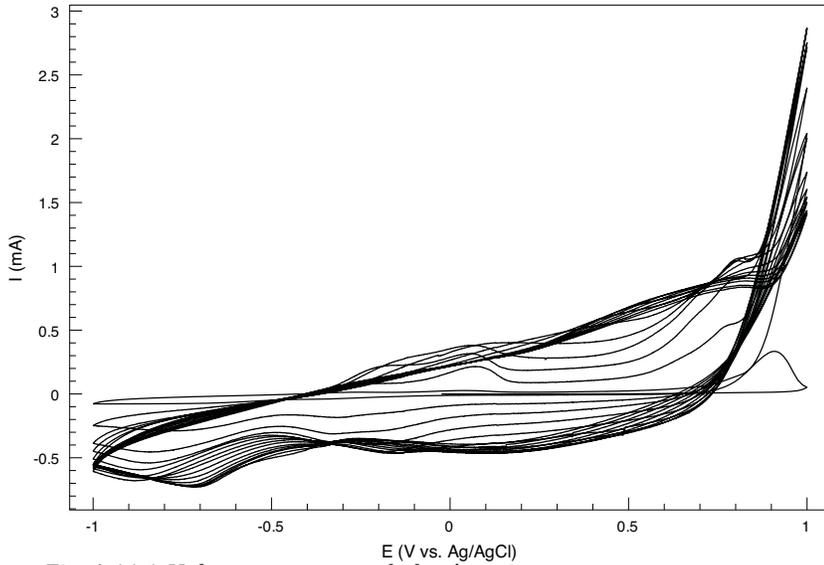


Fig. A.11.1. Voltamperograma de la síntesis.

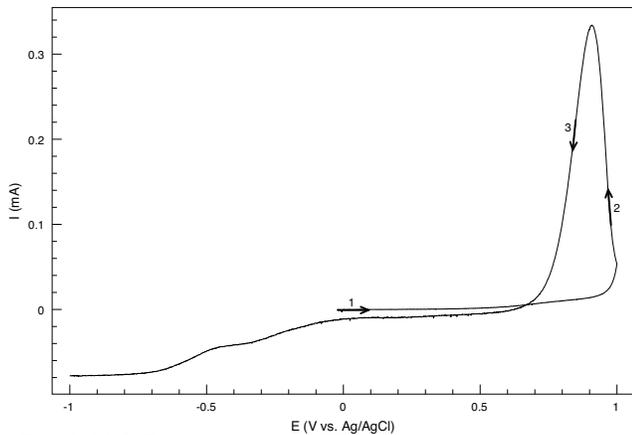


Fig. A.11.2. Primer ciclo de la síntesis.

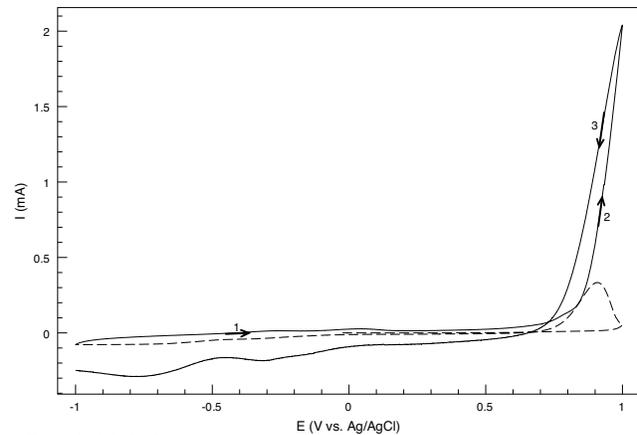


Fig. A.11.3. Segundo ciclo de la síntesis.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	El polímero se forma en zonas aisladas y, hasta el ciclo 4, aún hay partes del ET donde no se observa. Al final de la síntesis todo el ET se ha cubierto del polipirrol. Se observan las propiedades electrocrómicas del polímero. Durante la síntesis, también se formó polímero en el EA, donde se observaba del color opuesto al del ET en cualquier momento dado, ya que los electrodos tienen una polaridad opuesta.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo (figura A.11.2) el PICOP se encuentra en 0.98V; el cruce en la trayectoria de corriente está en 0.67V. En el segundo ciclo (figura A.11.3) se observa un pico anódico apenas perceptible en (0.04V, 0.03mA), y dos picos catódicos, uno en (-0.32V, -0.18mA) y otro en (-0.77V, -0.29mA); se observa un cruce en la trayectoria de corriente en 0.91V. A partir del ciclo 3 (figura A.11.1) se observa un segundo pico anódico (0.78V, 0.54mA); en el ciclo 4 aparece otro pico anódico (-0.16V, 0.22mA), sin embargo, para el ciclo 6 parece haberse unido al pico característico en 0.04V; también en el ciclo 4 se forma claramente la línea de resistencia, aunque desaparece después del ciclo 6, con el decaimiento de la corriente. Con cada ciclo se observa un cruce en la trayectoria de la corriente, siempre en valores cercanos entre sí; se observa un aumento progresivo de la corriente eléctrica hasta el ciclo 6, donde ésta comienza a disminuir, por lo que el pico anódico desaparece; del ciclo 9 al 15 la forma de la curva es casi la misma; el PCN se encuentra alrededor de 0.72V; la línea de resistencia en el ciclo 5 equivale a 67.76Ω.

## SÍNTESIS #12

ET	Intervalo (V vs. Ag/AgCl)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-1 a 1	2000	10	15	1.667

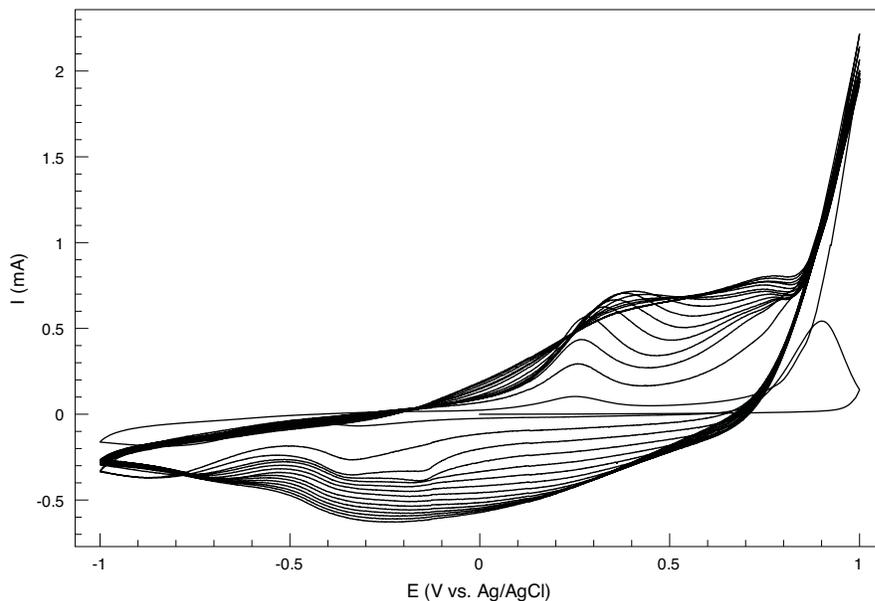


Fig. A.12.1. Voltamperograma de la síntesis.

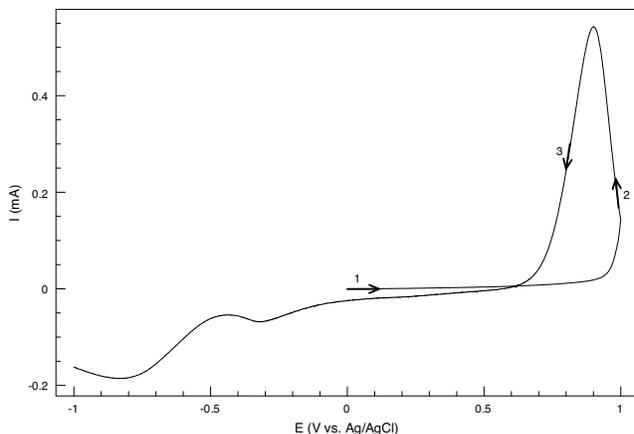


Fig. A.12.2. El primer ciclo de la síntesis.

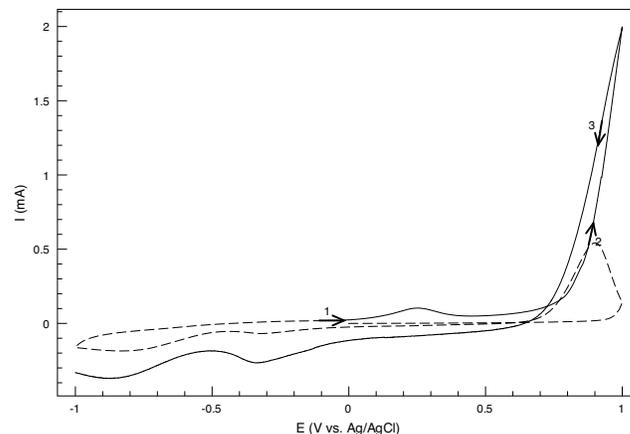


Fig. A.12.3. El segundo ciclo de la síntesis.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	El polímero se forma sobre el ET como una capa uniforme. Se distinguen las propiedades electrocromáticas del polímero muy bien, de tal forma que con los cambios de color, parece que es el acero mismo el que cambia de color (en los primeros ciclos, cuando la película es aún muy delgada). Al final de la síntesis el electrolito no presenta cambios.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo ( <i>figura A.12.2</i> ) el PICOP se da en <b>0.97V</b> ; el cruce en la trayectoria de corriente se da en <b>0.62V</b> ; se observa un pico catódico en ( <b>-0.32V, -0.07mA</b> ) y otro en ( <b>-0.83V, -0.18mA</b> ). En el segundo ciclo ( <i>figura A.12.3</i> ) se observa un pico anódico en ( <b>0.25V, 0.1mA</b> ); se observa otro cruce de la curva en <b>0.72V</b> . A partir del ciclo 3 ( <i>figura A.12.1</i> ) se observa un segundo pico anódico en ( <b>0.83V, 0.7mA</b> ) y un otro pico catódico en ( <b>-0.15V, -0.33mA</b> ); se observa un aumento progresivo de la corriente eléctrica hasta el ciclo 9, después comienza a disminuir y los picos se ensanchan; hay un desplazamiento del pico anódico principal. Desde el ciclo 12 al 15 ya no hay un cambio significativo en la forma de las curvas. El cruce en el PCN se da alrededor de <b>0.7V</b> ; la línea de resistencia se observa desde el ciclo 3 y, para el ciclo 15, tiene un valor equivalente a <b>109.71Ω</b> .

## SÍNTESIS #13

ET	Intervalo (V vs. Ag/AgCl)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-1 a 1	2000	10	15	1.667

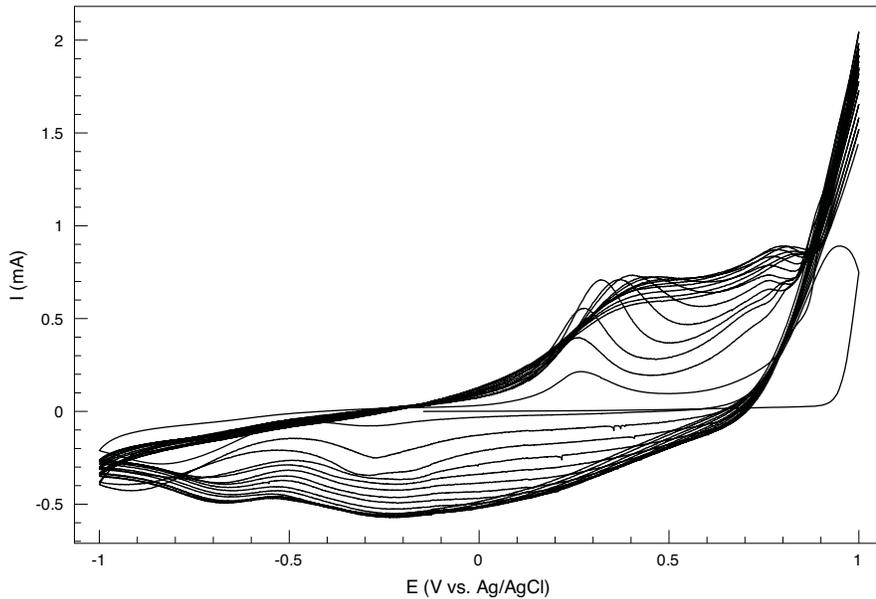


Fig. A.13.1. Voltamperograma de la síntesis.

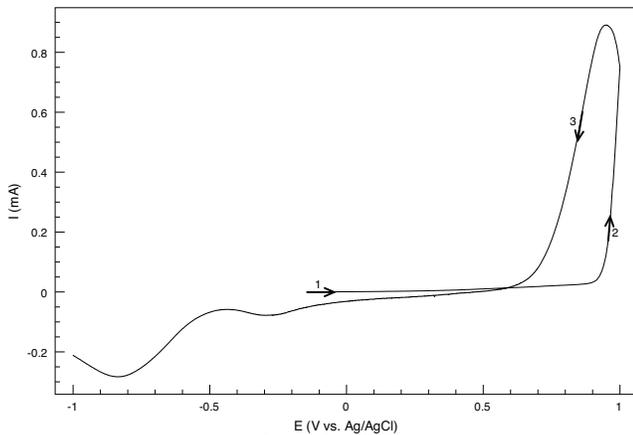


Fig. A.13.2. Primer ciclo de la síntesis.

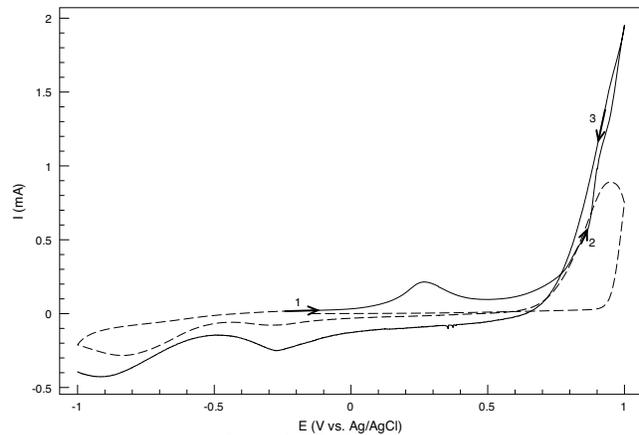


Fig. A.13.3. Segundo ciclo de la síntesis.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	Este experimento se hizo con pirrol recién destilado. El polímero se forma desde el primer ciclo en una capa muy uniforme que cubre a todo el electrodo. Las propiedades electrocrómicas del polímero se distinguen con mucha claridad hasta el ciclo 3, después ya no, debido al grosor de la película.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo ( <i>figura A.13.2</i> ) el PICOP se encuentra en <b>0.95V</b> y el cruce en la trayectoria de corriente en <b>0.59V</b> ; se observa un pico catódico en <b>(-0.29V, -0.09mA)</b> y otro en <b>(-0.83V, -0.28mA)</b> . En el ciclo 2 ( <i>figura A.13.3</i> ) se encuentran dos picos anódicos en <b>(0.27V, 0.21mA)</b> y en <b>(0.84V, 0.47mA)</b> ; hay un cruce en <b>0.77V</b> . A partir del ciclo 3 ( <i>figura A.13.1</i> ) se observa un segundo pico catódico en <b>(-0.18V, -0.32mA)</b> ; hay un aumento progresivo de la corriente eléctrica hasta el ciclo 5, después la corriente comienza a disminuir y los picos se ensanchan. Hay un desplazamiento del pico anódico principal. Del ciclo 10 al 15 ya no hay un cambio significativo en las curvas. El cruce con el PCN se encuentra alrededor de <b>0.69V</b> . La línea de resistencia se forma en el ciclo 3, y en el ciclo 15, ésta tiene un valor equivalente a <b>143.77Ω</b> .

## SÍNTESIS #14

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-1 a 1	2000	10	15	1.667

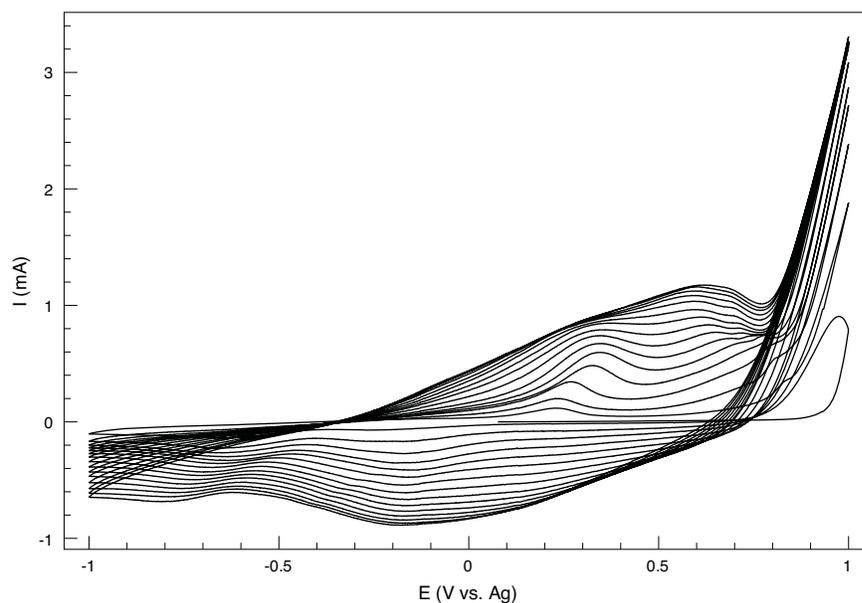


Fig. A.14.1. Voltamperograma de la síntesis.

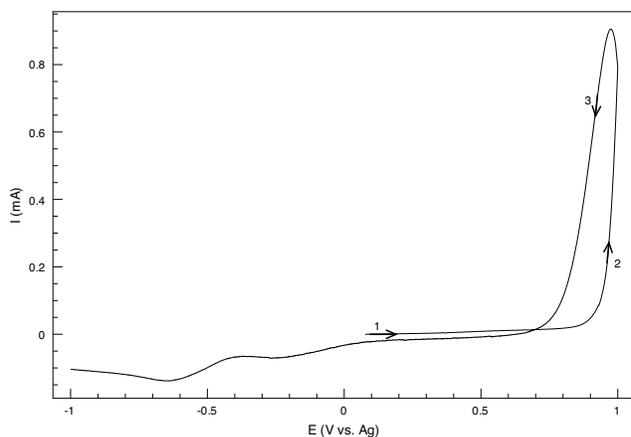


Fig. A.14.2. Primer ciclo de la síntesis.

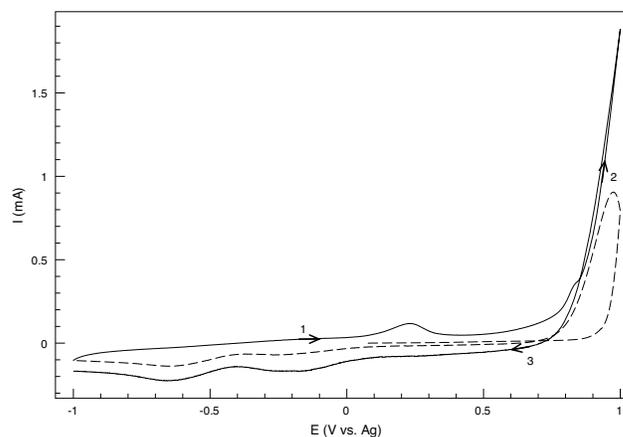


Fig. A.14.3. Segundo ciclo de la síntesis.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	En el primer ciclo se forma una capa uniforme que cubre a todo el electrodo. Se observan las propiedades electrocrómicas del material. El electrolito soporte queda inalterado al finalizar la síntesis.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo (figura A.14.2) el PICOP se da en 0.96V; hay un cruce en la trayectoria de corriente en 0.69V; se observa un pico catódico ancho y pequeño en (-0.24V, -0.07mA) y otro mejor definido en (-0.64V, -0.14mA). En el segundo ciclo (figura A.14.3) se observa claramente al pico anódico característico en (0.23V, 0.12mA), y también un hombro en (0.84V, 0.34mA) donde también hay un cruce en la curva. En la figura A.14.1 se aprecia que la corriente aumenta hasta el final de la síntesis, aunque en menor grado en los últimos ciclos; a partir del ciclo 9 los picos se ensanchan y abaten, hasta que ya no se distinguen en el último ciclo; el PCN se da alrededor de 0.7V; se forma la línea de resistencia desde el ciclo 3, y para el último ciclo tiene un valor equivalente a 83.0Ω.

SÍNTESIS #15

ET	Intervalo (V vs. Ag/AgCl)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-1 a 1.25	2250	10	15	1.875

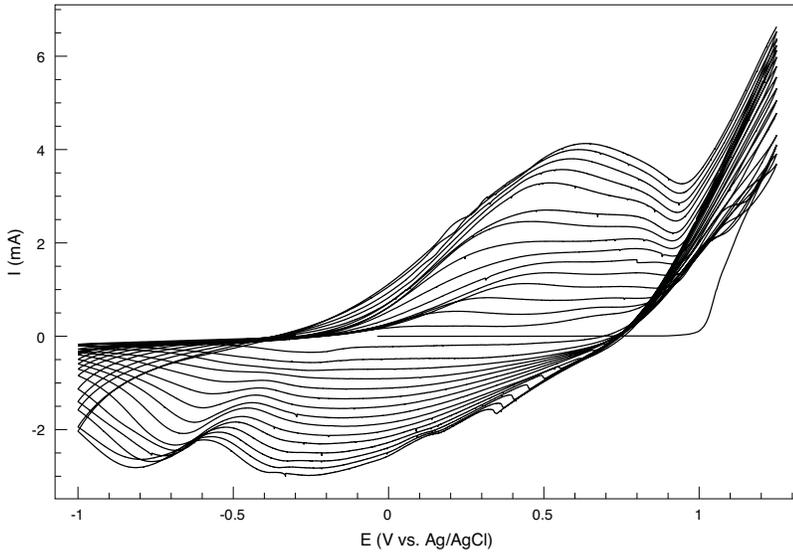


Fig. A.15.1. Voltamperograma de la síntesis.

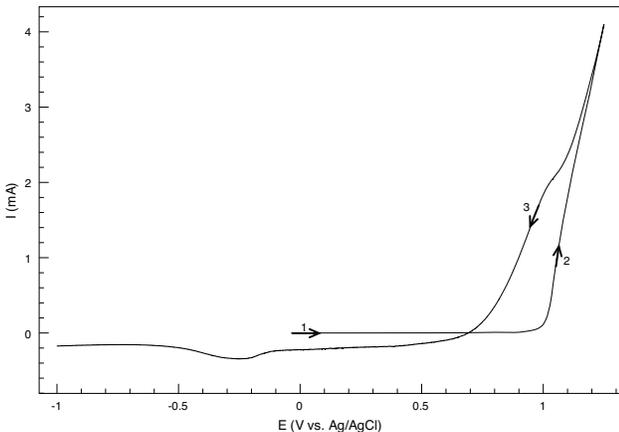


Fig. A.15.2. Primer ciclo de la síntesis.

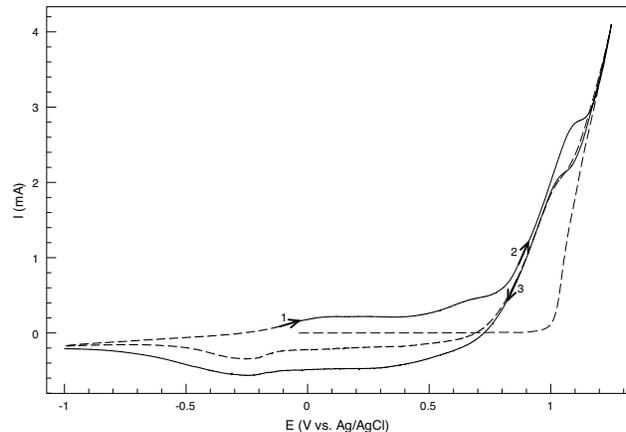


Fig. A.15.3. Segundo ciclo de la síntesis.

OBSERVACIONES	
Síntesis	Cuando el potencial es >1V, en el fondo del vaso se observa una “nube” café. Se distinguen las propiedades electrocrómicas claramente. Al final del experimento el electrolito presenta un color café-verde, y el EA de grafito tiene un color blanco-gris (ceniza) en algunas zonas. La película resultante tiene un aspecto rugoso cuando se la ve de cerca, seguramente por la gran cantidad de polímero que se ha formado.
Voltamperograma	En el primer ciclo (figura A.15.2) el PICOP se encuentra en 1.02V y el cruce en la trayectoria de corriente en 0.69V. Se observa un pico catódico en (-0.25V, -0.34mA). En el segundo ciclo (figura A.15.3) se observan tres picos anódicos, sin embargo el único que se puede distinguir con claridad es el tercero en (1.12V, 2.83mA), de hecho, este último es un hombro que curiosamente también aparece en el barrido de vuelta, aunque ya no se observa a partir del ciclo 4. Desde el ciclo 3 (figura A.15.1) se define mejor el pico anódico en (0.22V, 0.53mA) y un segundo pico catódico alrededor de -0.5V. Se observa un aumento progresivo de la corriente eléctrica durante toda la síntesis, así como el ensanchamiento de los picos; para el último ciclo no hay picos bien definidos; el PCN se encuentra alrededor de 0.74V. En el ciclo 10, la línea de resistencia tiene un valor equivalente a 79.09Ω .

## SÍNTESIS #16

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-0.95 a 1.25	2200	10	3	0.367

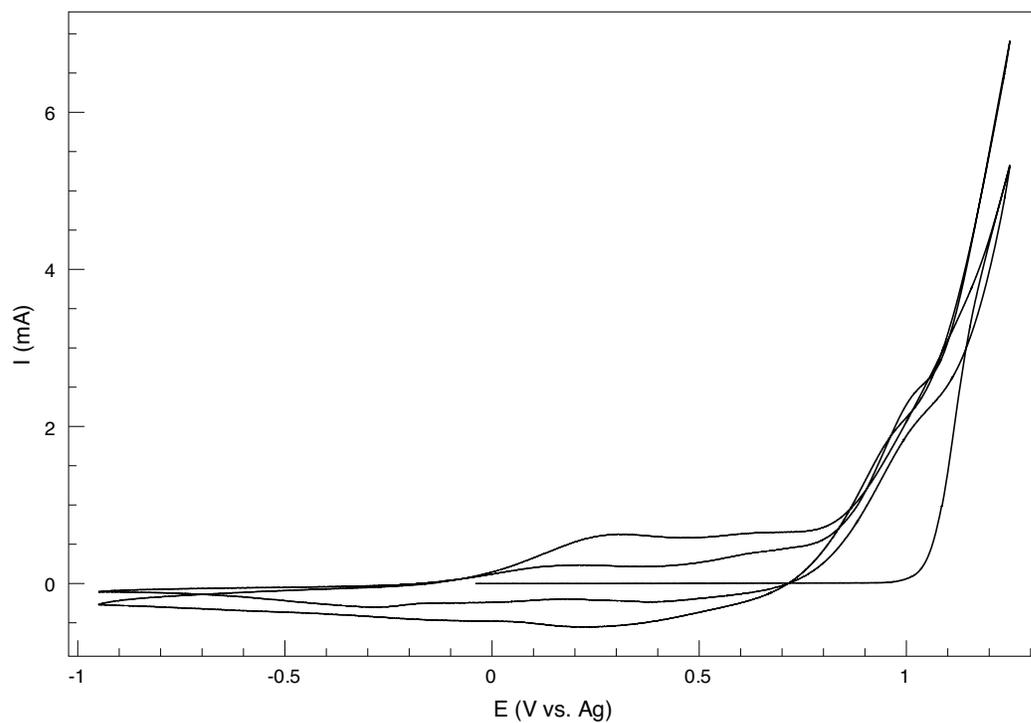


Fig. A.16.1. Voltamperograma de la síntesis.

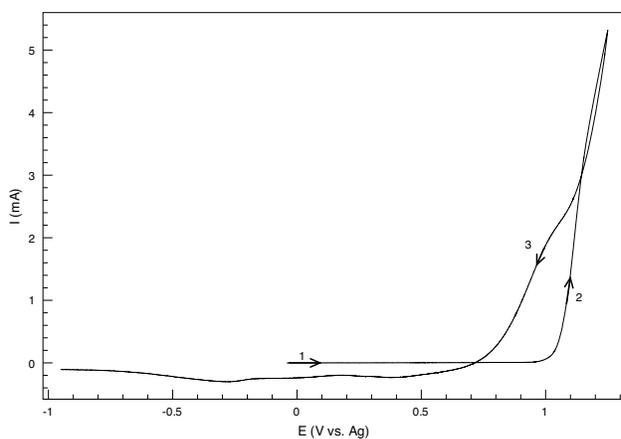


Fig. A.16.2. El primer ciclo de la síntesis.

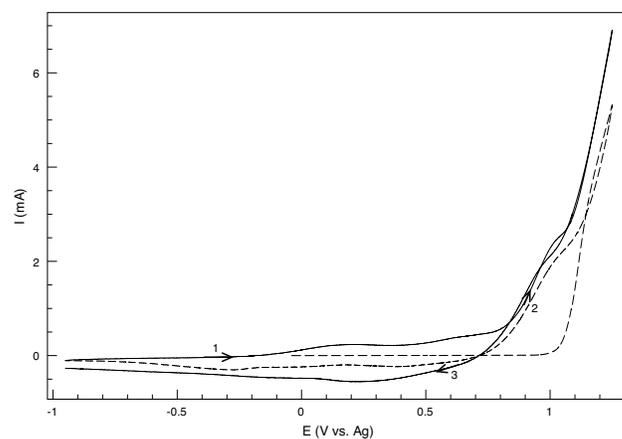


Fig. A.16.3. El segundo ciclo de la síntesis.

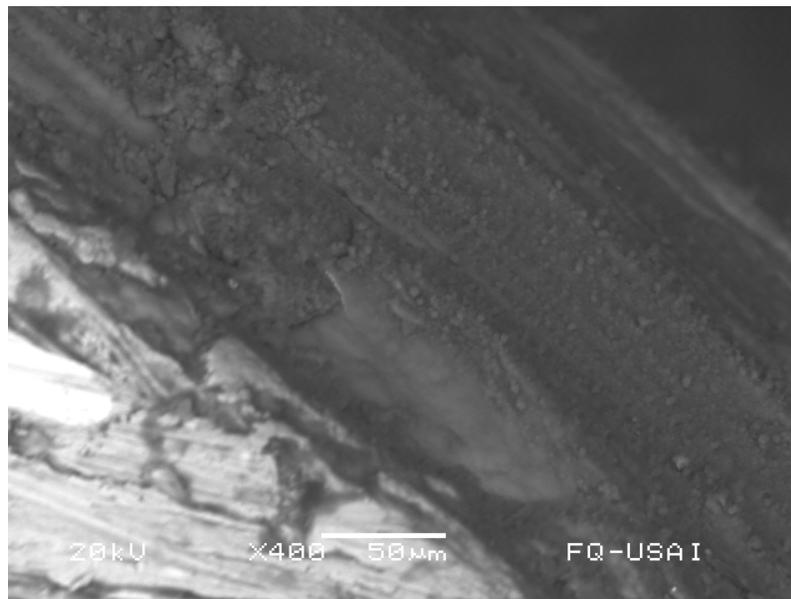


Fig. A.16.4. Micrografía del polímero a 400X.

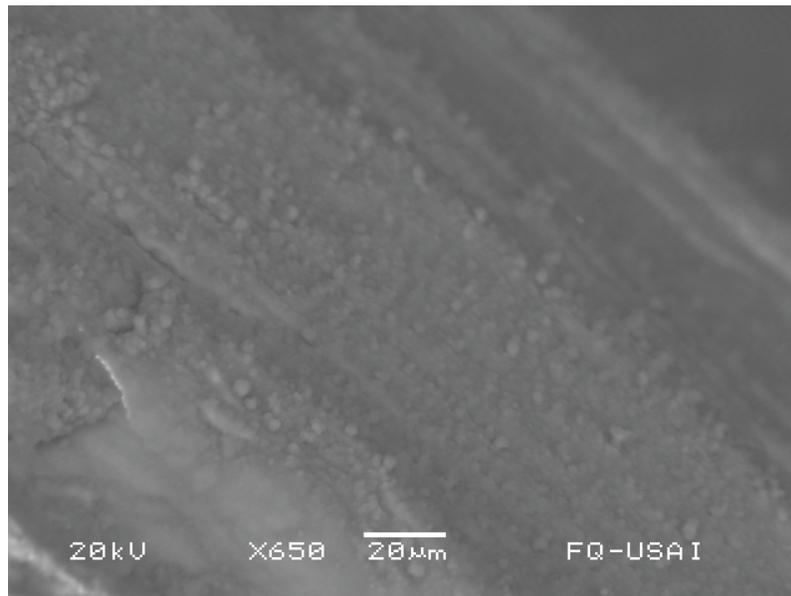


Fig. A.16.5. Micrografía del polímero a 650X.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	Todo el ET se recubre de polímero de manera abundante en una capa uniforme desde el primer ciclo. Las propiedades electrocrómicas se observan pero con dificultad, con colores muy oscuros, seguramente por el grosor de la película. Cuando el potencial está en los valores más altos, se observa con claridad una nube café alrededor del ET, que no desaparece durante el resto del ciclo, sino que se mueve lentamente a otra parte del vaso cuando el potencial pasa a valores negativos, y el mismo fenómeno se repite con cada ciclo. Al final de la síntesis el electrolito soporte tiene un color café claro.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo ( <i>figura A.16.2</i> ) el PICOP se da en <b>1.07V</b> ; hay dos cruces en la trayectoria de corriente, en <b>1.14V</b> y <b>0.72V</b> . En el segundo ciclo ( <i>figura A.16.3</i> ) se observa el pico anódico característico en ( <b>0.21V, 0.23mA</b> ), y un hombro en ( <b>1.05V, 2.57mA</b> ). En la <i>figura A.16.1</i> se observa el aumento progresivo de la corriente; el PCN se da en <b>0.71V</b> ; para el ciclo 2, la línea de resistencia tiene un valor equivalente a <b>74.27Ω</b> .
<b>Micrografía</b>	En este caso la imágenes presentadas no tienen demasiado aumento. Se distinguen grandes glóbulos como parte de la estructura del polímero. En la primera imagen se observa parte del electrodo de acero.

## SÍNTESIS #17

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-0.9 a 1.1	2000	10	20	2.22

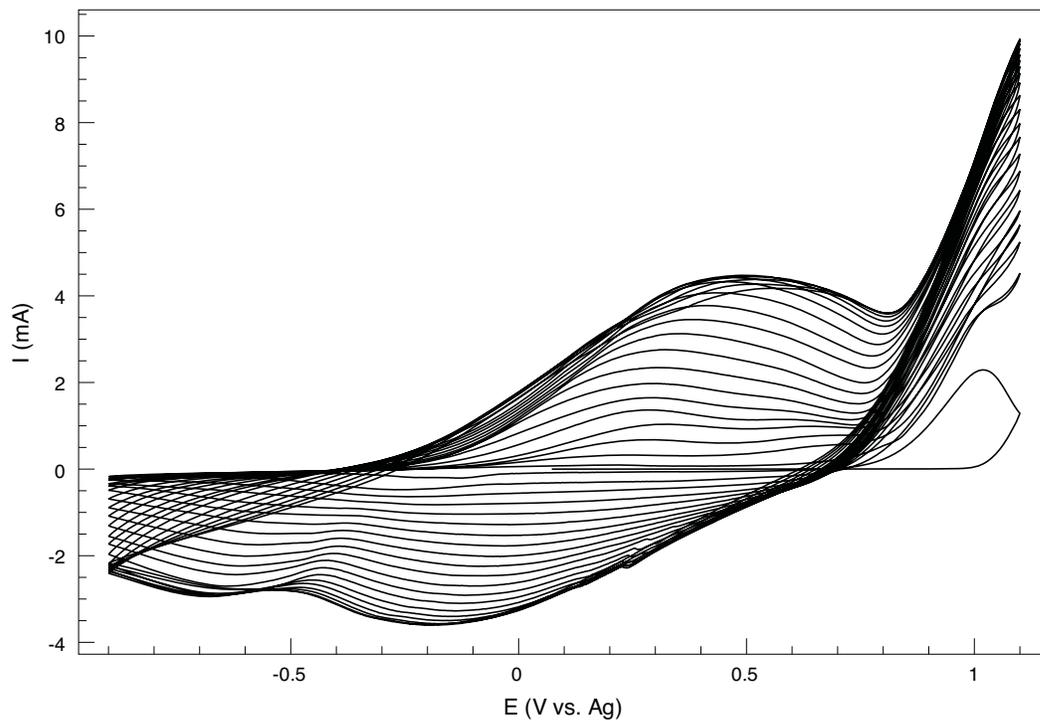


Fig. A.17.1. Voltamperograma de la síntesis.

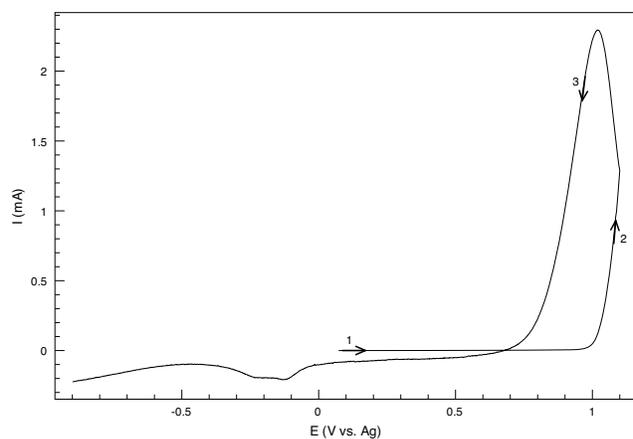


Fig. A.17.2. El primer ciclo de la síntesis.

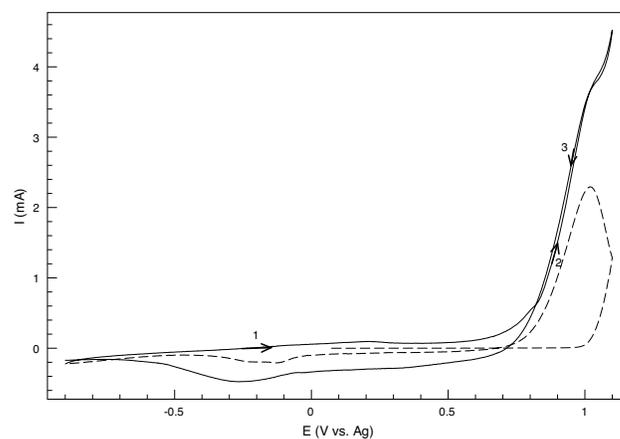


Fig. A.17.3. El segundo ciclo de la síntesis.

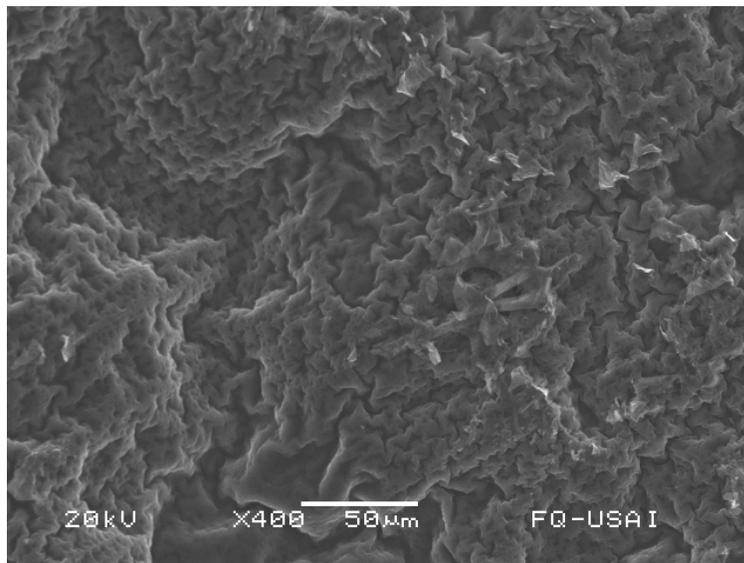


Fig. A.17.4. Micrografía del polímero a 400X

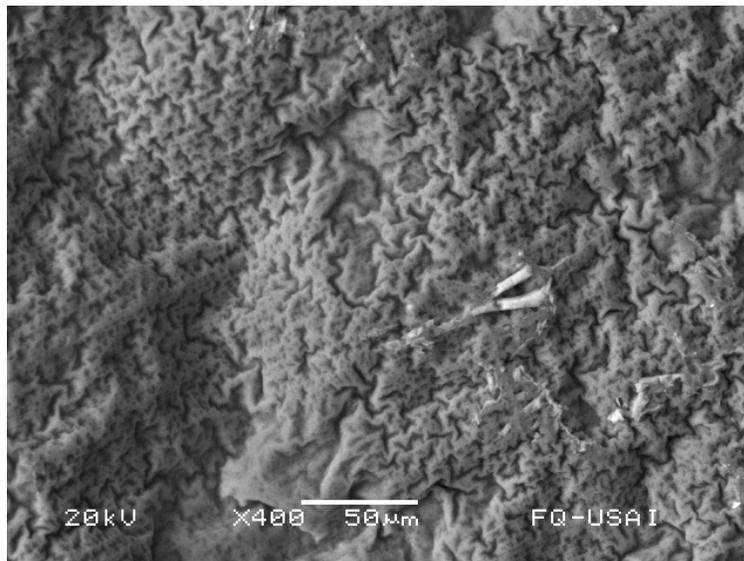


Fig. A.17.5. Micrografía del polímero a 400X.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	Desde el primer ciclo se recubre todo el electrodo con polímero en una capa uniforme. Las propiedades electrocrómicas del polímero se aprecian muy bien. En los potenciales más altos del barrido, se observa la formación de una nube café alrededor del electrodo, que desaparece cuando el potencial va en dirección opuesta. Al final de la síntesis el electrolito soporte presenta un color café claro. El polímero se separa del electrodo y se rompe con facilidad.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo ( <i>figura A.17.2</i> ) el PICOP se da en <b>1.05V</b> ; hay un cruce en la trayectoria de corriente en <b>0.68V</b> ; se observan dos picos catódicos a punto de juntarse, uno en <b>(-0.12V, -0.21mA)</b> y otro en <b>(-0.22, -0.19mA)</b> . En el segundo ciclo ( <i>figura A.17.3</i> ) se observa un pico anódico en <b>(0.21V, 0.1mA)</b> apenas perceptible y un hombro en <b>(0.82V, 0.63mA)</b> justo donde hay un cruce. En la <i>figura A.17.1</i> se ve cómo el pico anódico crece pero muy difuso desde el principio; la corriente aumenta progresivamente hasta el ciclo 16, después empieza a disminuir lentamente; el PCN se da alrededor de <b>0.66V</b> ; la línea de resistencia se forma en el ciclo 2, y para el ciclo 20 ésta tiene un valor equivalente a <b>34.63Ω</b> .
<b>Micrografía</b>	En la imagen se observa la morfología con un patrón muy diferente al del resto de las síntesis. En este caso no se observan unidades globulares, la estructura es compacta. La película está al revés, es decir, lo que se observa es la parte que estaba adherida al electrodo (ya que se separó, no se tomó la micrografía con todo y el ET, sino que se desprendió y se acomodó de esta forma). En la <i>figura A.17.5</i> se observan dos barras blancas hacia el centro de la imagen, que probablemente sea un cristal de $\text{LiClO}_4$ .

## SÍNTESIS#18

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-0.65 a 1.05	1700	10	0.5	0.047

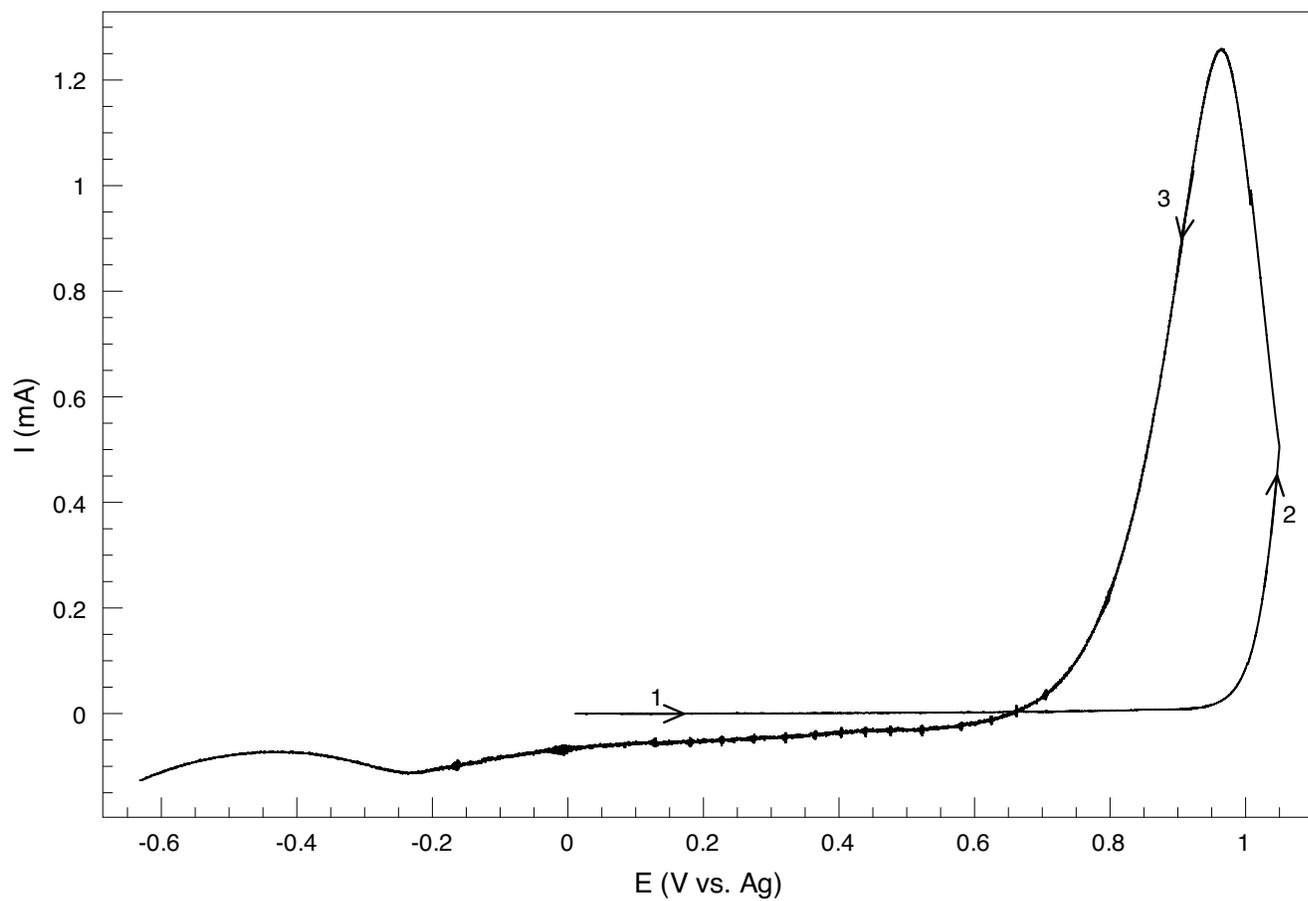


Fig. A.18.1. Voltamperograma de la síntesis.

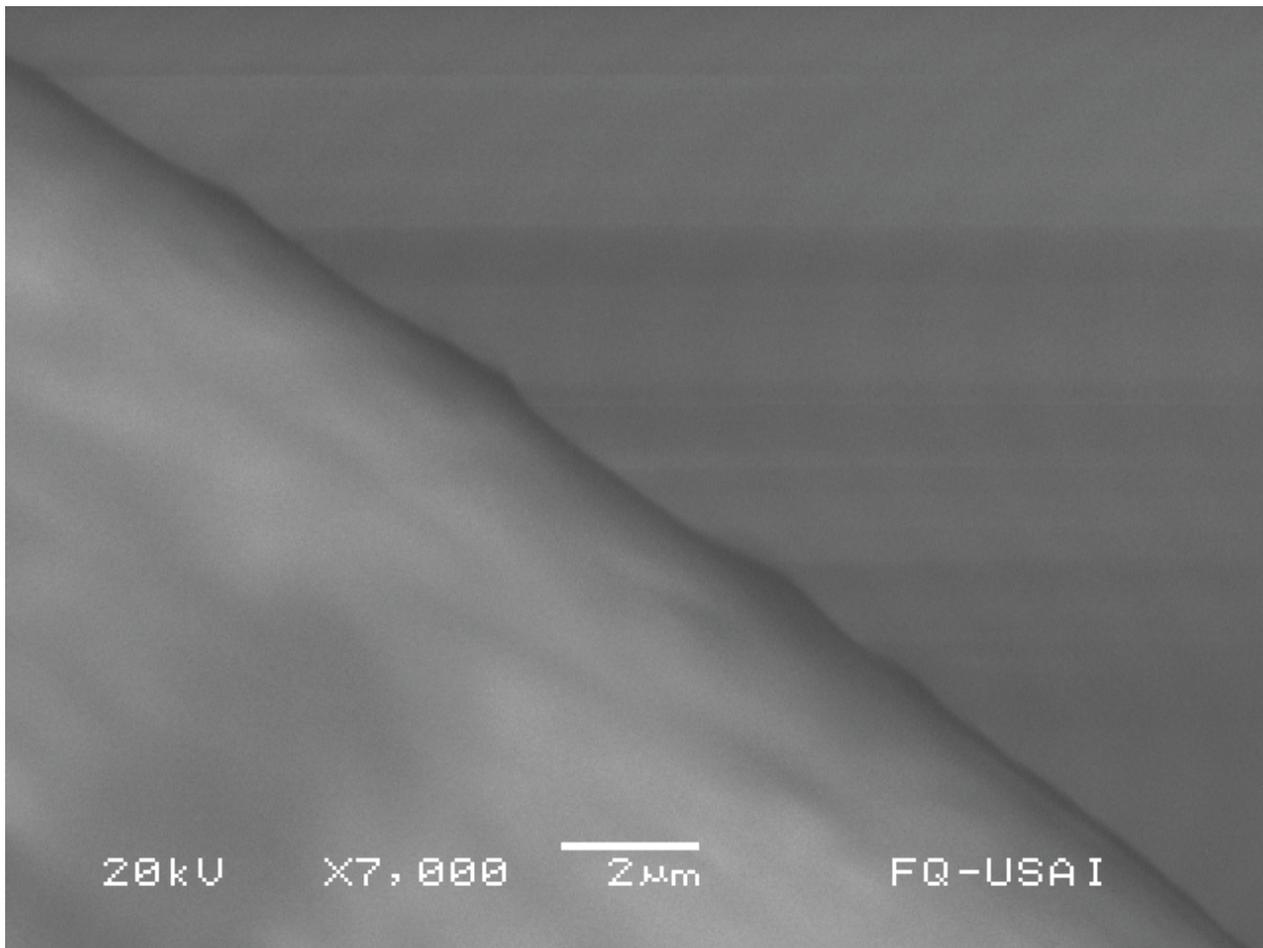


Fig. A.18.2. Micrografía del polímero a 7000X.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	Desde el primer (y único) ciclo se forma una capa uniforme sobre todo el ET y se observan con claridad las propiedades electrocromáticas del polímero, al terminar la síntesis, todo el electrodo presenta un color verde debido al polímero en su estado reducido. El electrolito permanece inalterado.
<b>Voltamperograma</b>	En la <i>figura A.18.1</i> se observa el único ciclo de la síntesis; el PICOP se da en <b>1.02V</b> ; se observa un cruce en <b>0.66V</b> ; se observa un pico catódico en <b>(-0.23V, -0.11mA)</b> .
<b>Micrografía</b>	En la <i>figura A.18.2</i> puede observarse al ET en la parte inferior izquierda de la imagen, las líneas horizontales en el resto de ésta corresponden al fondo del microscopio. Se pueden observar algunas manchas oscuras sobre el ET, especialmente en la diagonal que divide a la imagen en dos partes: éstas corresponden a una película ultradelgada de polipirrol que cubre al electrodo. No es fácil distinguirla porque no se aprecian glóbulos como en otros casos, sin embargo, se observan cinco protuberancias en una capa que esta sobrepuesta a otra superficie, como si fuese una sábana, que debe ser el polipirrol formado en un solo ciclo.

## SÍNTESIS #19

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-0.65 a 1.05	1700	10	7	0.661

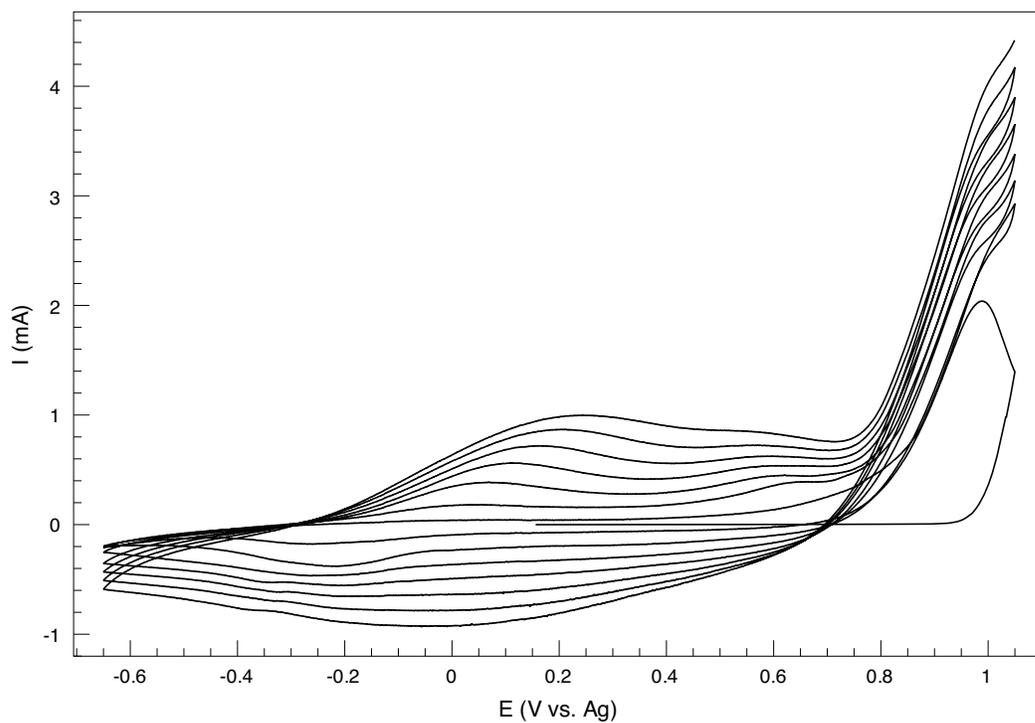


Fig. A.19.1. Voltamperograma de la síntesis.

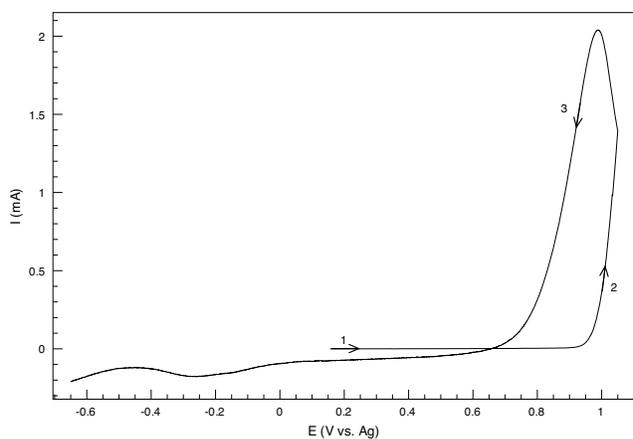


Fig. A.19.2. El primer ciclo de la síntesis.

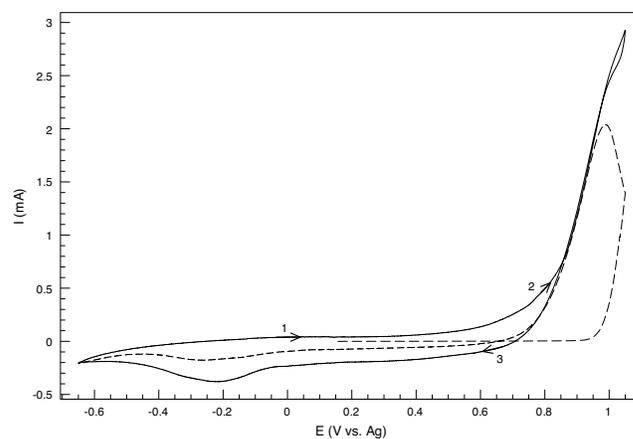


Fig. A.19.3. El segundo ciclo de la síntesis.

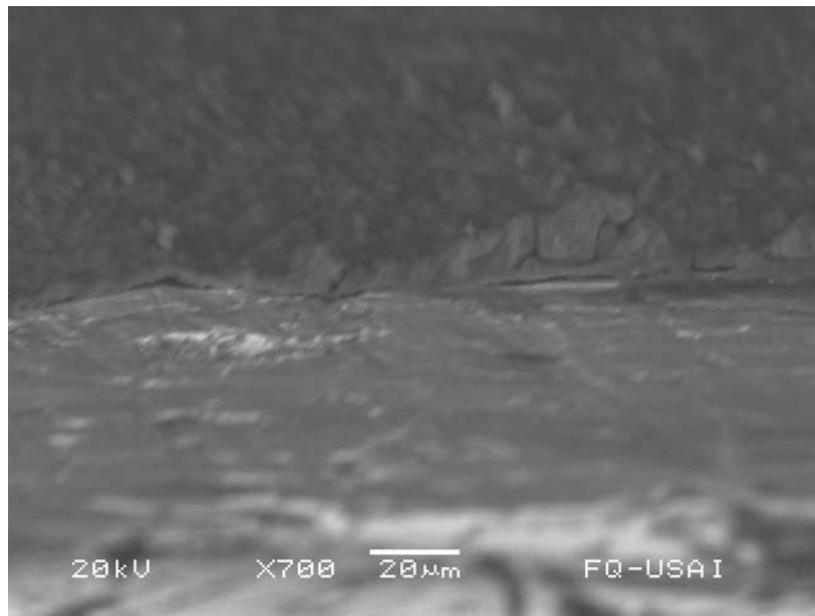


Fig. A.19.4. Micrografía del polímero a 700X

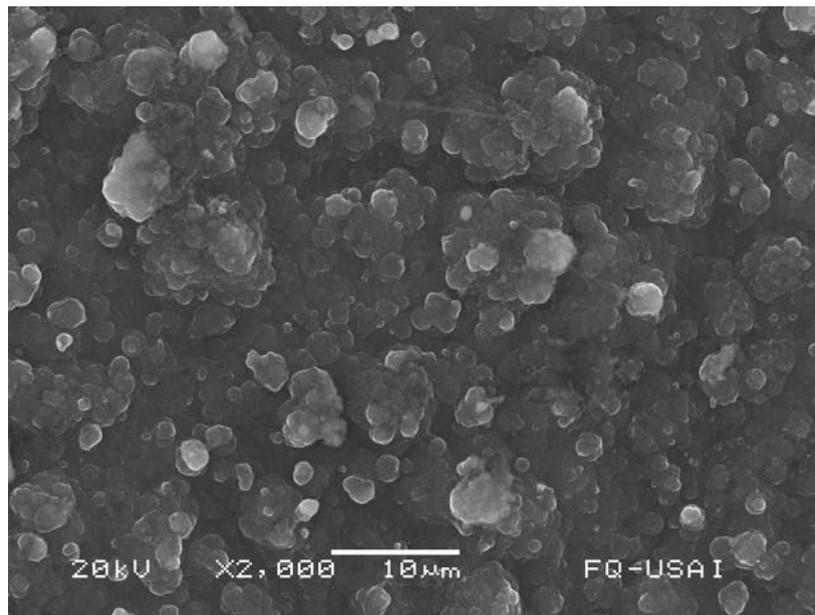


Fig. A.19.5. Micrografía del polímero a 2000X.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	Desde el primer ciclo se cubre todo el ET de polímero en una capa uniforme, donde las propiedades electrocrómicas de éste se observan claramente. Después de la síntesis, el electrolito soporte no presenta cambios a simple vista.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo ( <i>figura A.19.2</i> ) el PICOP se da en <b>1.00V</b> ; hay un cruce en la trayectoria de corriente en <b>0.66V</b> ; se observa un pico catódico ancho y pequeño en <b>(-0.26V, -0.18mA)</b> . En el segundo ciclo ( <i>figura A.19.3</i> ) no se distingue el pico anódico característico. En el ciclo 3 ( <i>figura A.19.1</i> ) se observan dos picos anódicos, uno en <b>(0.04V, 0.18mA)</b> y otro en <b>(0.65V, 0.39mA)</b> , mismos que se hacen difusos en el resto de los ciclos; la corriente aumenta progresivamente hasta el último ciclo; el PCN se da alrededor de <b>0.7V</b> ; la línea de resistencia se forma en el segundo ciclo, aunque también se ve un hombro en el extremo derecho de la curva, y para el último ciclo dicha línea tiene un valor equivalente a <b>73.4Ω</b> .
<b>Micrografía</b>	En la <i>figura A.19.4</i> se observa la película de polímero adherida al ET (de hecho, en la imagen también se observa el electrodo), y en la <i>figura A.19.5</i> se aprecia la forma globular del polímero.

## SÍNTESIS #20

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-0.95 a 1.05	2000	10	7	0.778

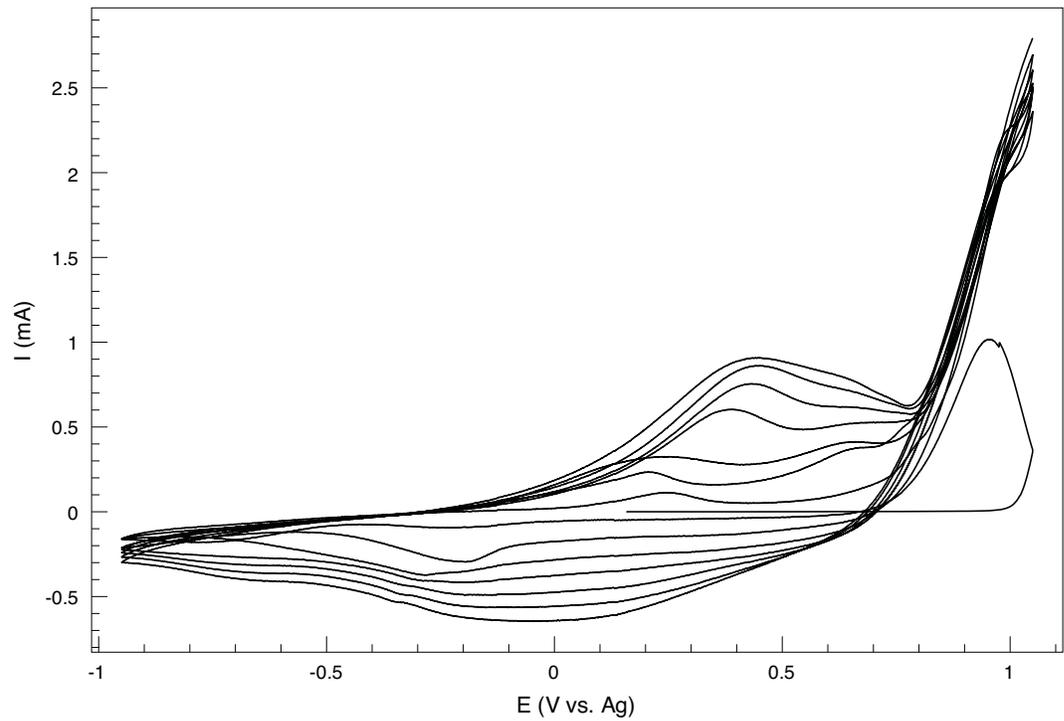


Fig. A.20.1. Voltamperograma de la síntesis.

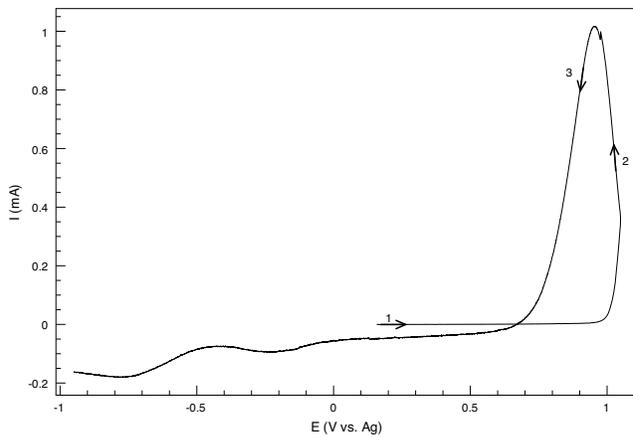


Fig. A.20.2. El primer ciclo de la síntesis.

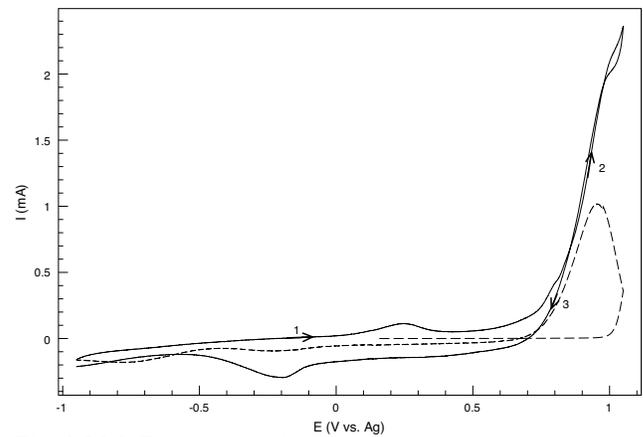


Fig. A.20.3. El segundo ciclo de la síntesis.

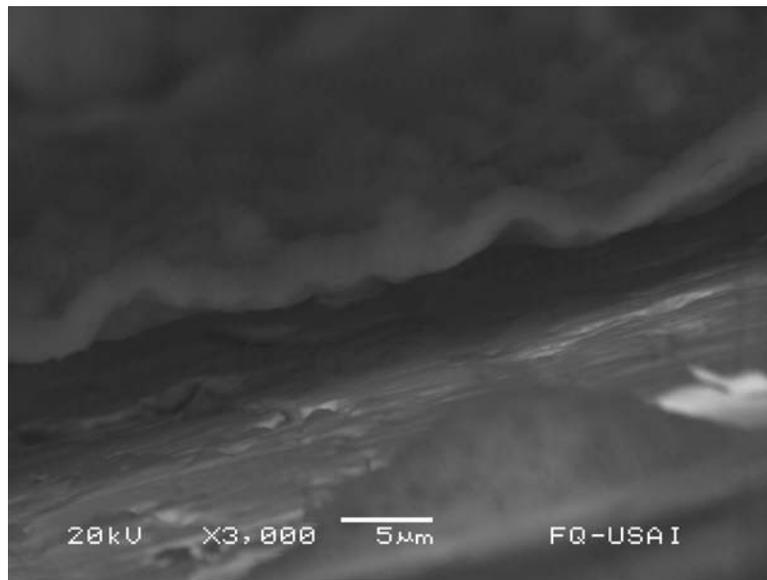


Fig. A.20.4. Micrografía del polímero a 3000X

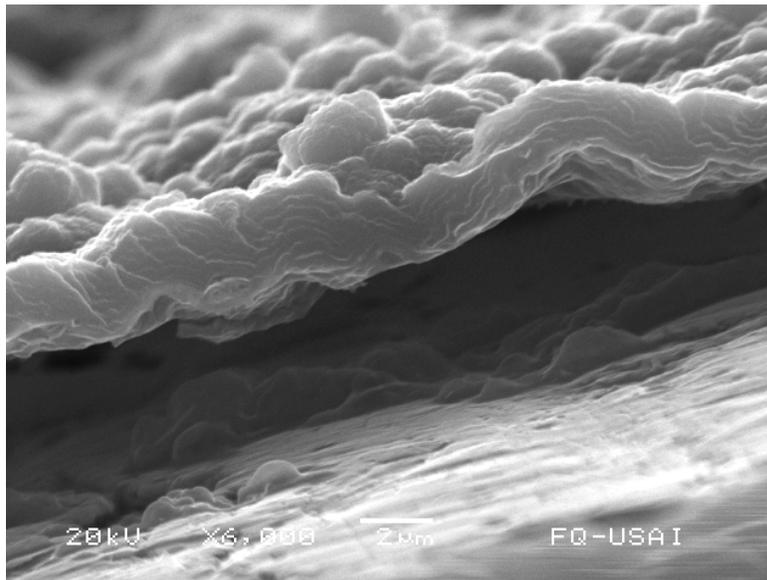


Fig. A.20.5. Micrografía del polímero a 6000X.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	El polímero cubre gran parte del ET con una capa uniforme desde el primer ciclo, pero es hasta el segundo que todo éste se recubre. Las propiedades electrocromáticas se observan muy bien. En los potenciales más altos, se alcanza a percibir una nube café alrededor del ET, aunque es muy sutil, y ésta ya no se ve después del ciclo 3. Al final de la síntesis, el electrolito no presenta cambios a simple vista.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo ( <i>figura A.20.2</i> ) el PICOP se da en <b>1.02V</b> ; hay un cruce en la trayectoria de corriente en <b>0.67V</b> ; se observan dos picos catódicos, uno en <b>(-0.23V, -0.09mA)</b> y otro en <b>(-0.77, -0.18mA)</b> . En el segundo ciclo ( <i>figura A.20.3</i> ) se observa el pico anódico característico en <b>(0.25V, 0.11mA)</b> , y un hombro en <b>(0.81V, 0.44mA)</b> ; en la <i>figura A.20.1</i> se ve cómo los picos se mueven hacia la izquierda en el ciclo 3, se aplanan en el ciclo 4 y se mueven a la derecha en el ciclo 5; la corriente aumenta progresivamente hasta el último ciclo; el PCN se da alrededor de <b>0.69V</b> ; la línea de resistencia se forma en el ciclo 2 junto con un hombro en el extremo derecho de la curva, para el ciclo 7 tiene un valor equivalente a <b>114.58Ω</b> .
<b>Micrografía</b>	En este caso se observa la parte transversal de la película de polipirrol, que se ha desprendido del electrodo. La película de polímero tiene un grosor aproximado de <b>2µm</b> en junto a la base del ET. En el fondo se aprecian los glóbulos que se observan en otros casos. En la <i>figura A.20.5</i> se observa que al despegarse la película de polipirrol, un poco de éste permanece sobre el ET.

## SÍNTESIS #21

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-1 a 1	2000	10	30	3.333

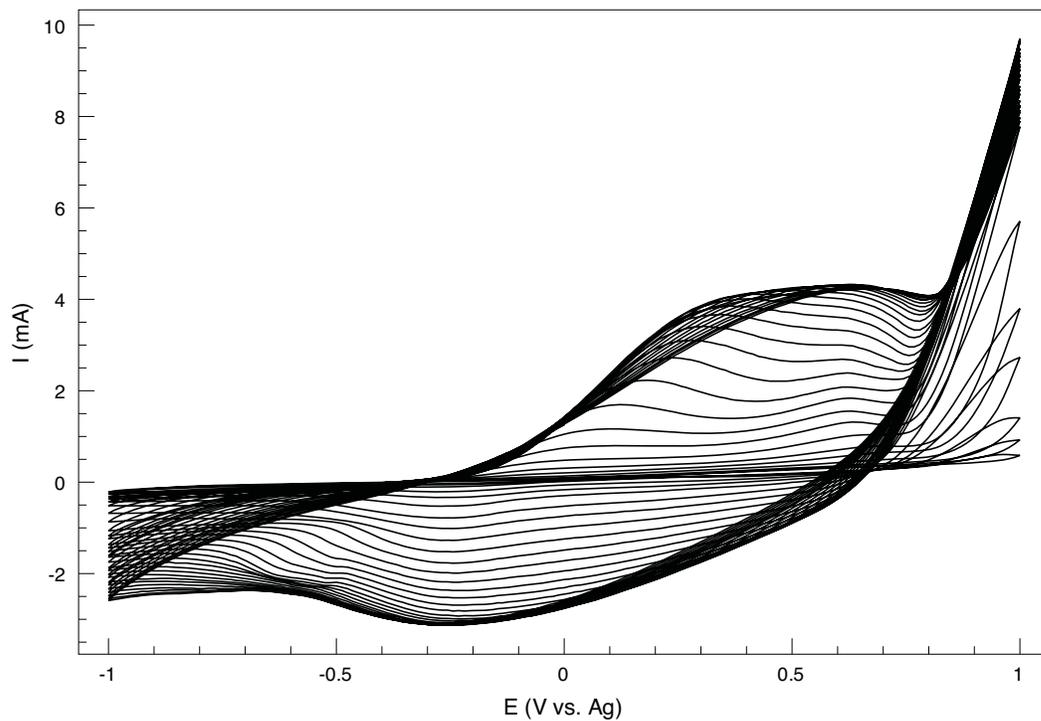


Fig. A.21.1. Voltamperograma de la síntesis.

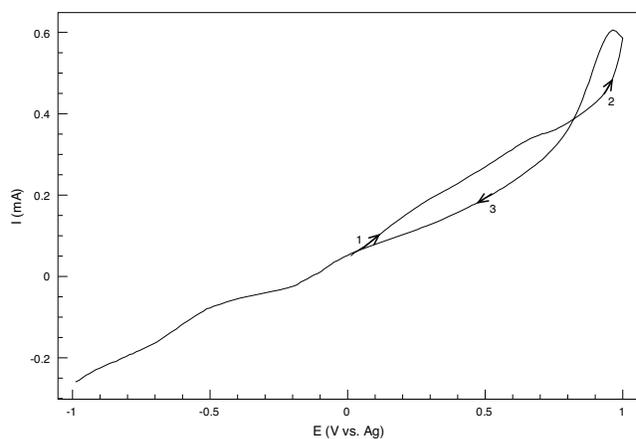


Fig. A.21.2. El primer ciclo de la síntesis.

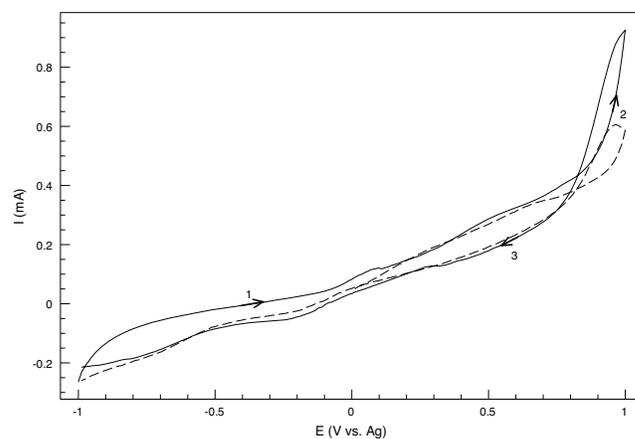


Fig. A.21.3. El segundo ciclo de la síntesis.

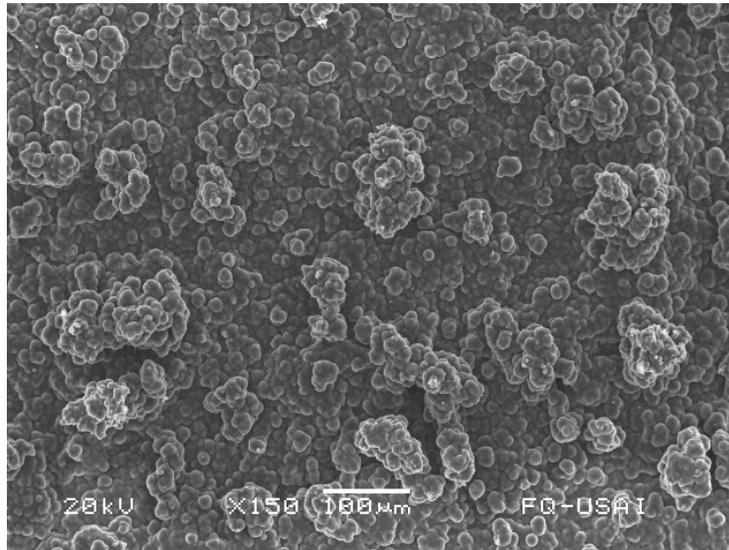


Fig. A.21.4. Micrografía del polímero a 150X

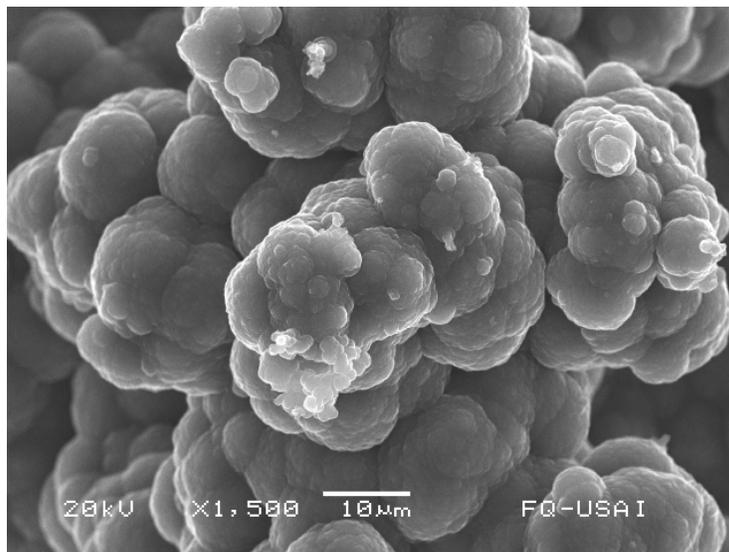


Fig. A.21.5. Micrografía del polímero a 1500X.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	El electrodo se recubre de polímero a partir de zonas aisladas, en el primer ciclo se observa la formación de polímero tanto en la parte inferior como en la parte superior del ET. Se distinguen los cambios de color en algunas partes del polímero, aunque con dificultad. Para el ciclo 4 aproximadamente un 30% del electrodo está cubierto. En el ciclo 6 se cubre el resto del electrodo con una capa uniforme de polímero y en esta última zona se distinguen muy bien las propiedades electrocromáticas del material. El electrolito queda inalterado al final de la síntesis.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo ( <i>figura A.21.2</i> ) el PICOP se da en <b>0.96V</b> ; hay un cruce en la trayectoria de corriente en <b>0.82V</b> ; se observa un pico catódico ancho y pequeño ( <b>-0.18V, -0.02mA</b> ). En el segundo ciclo ( <i>figura A.21.3</i> ) hay un mayor incremento en la corriente de oxidación del monómero y también hay un cruce de trayectoria en <b>0.83V</b> . En la <i>figura A.21.1</i> se aprecia en el extremo derecho del voltamperograma que el crecimiento del polímero es lento; es hasta el ciclo 8 que se pueden distinguir los picos anódicos en ( <b>0.08V, 0.8mA</b> ) y en ( <b>0.63V, 1.32mA</b> ); con cada ciclo, la corriente se incrementa hasta el ciclo 18, después disminuye; el pico anódico se desplaza hacia la derecha y se ensancha; para el ciclo 20 ambos picos no se distinguen el uno del otro; la línea de resistencia se distingue a partir del ciclo 17; el PCN se da alrededor de <b>0.67V</b> . La línea de resistencia se forma a partir del ciclo 10, y en el último ciclo tiene un valor equivalente a <b>41.57Ω</b> .
<b>Micrografía</b>	Se observa una estructura regular y compacta, con algunas protuberancias. En la segunda imagen se aprecian mejor los glóbulos de aproximadamente <b>10µm</b> de tamaño, compuestos de esferas más pequeñas.

## SÍNTESIS #22

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-1 a 1	2000	10	50	5.56

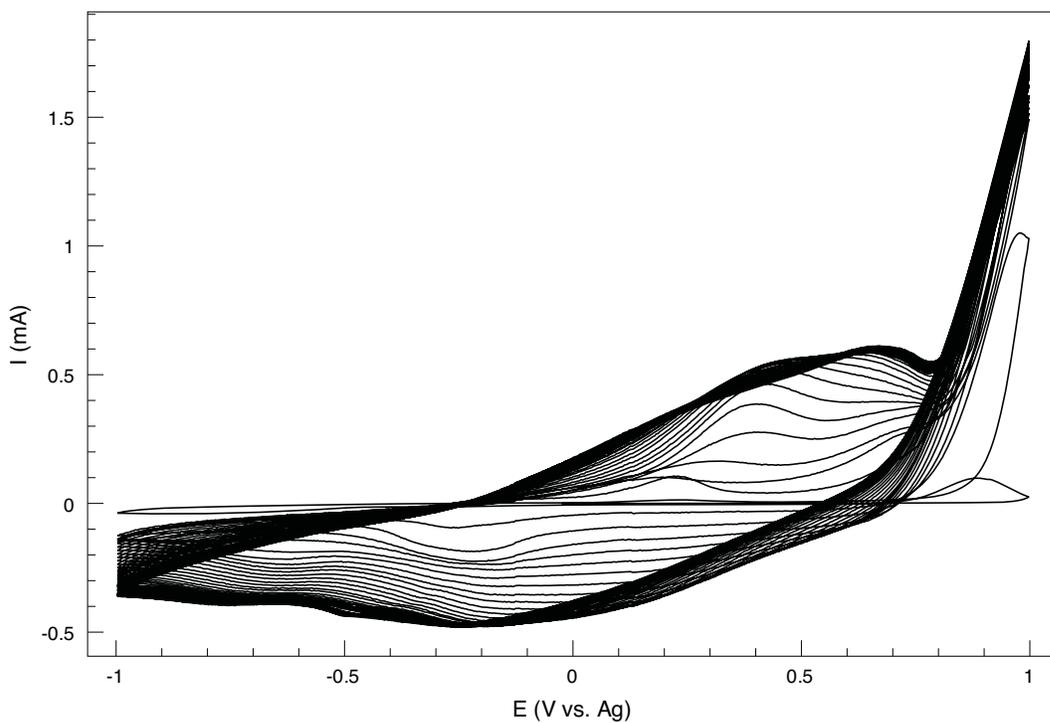


Fig. A.22.1. Voltamperograma de la síntesis.

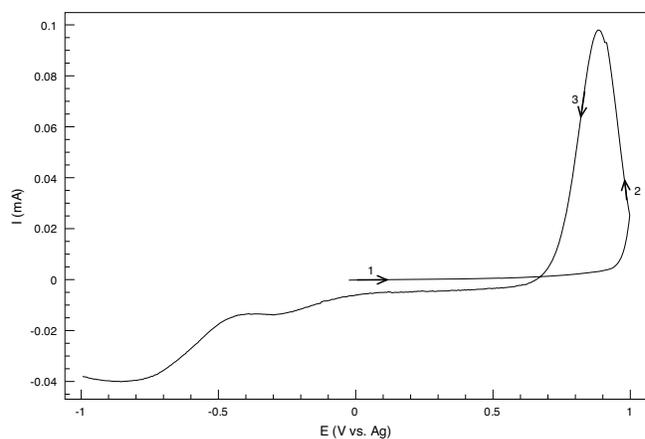


Fig. A.22.2. El primer ciclo de la síntesis.

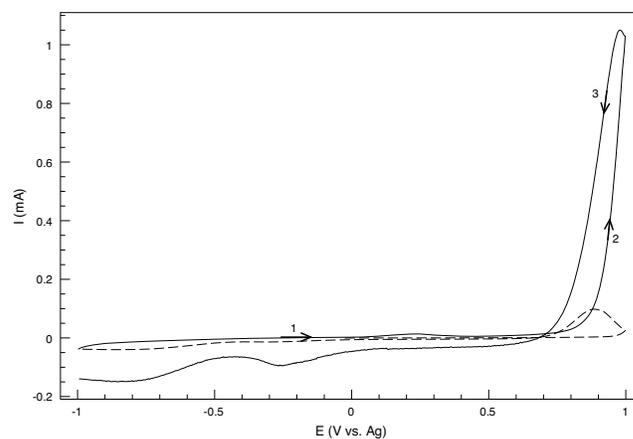


Fig. A.22.3. El segundo ciclo de la síntesis.

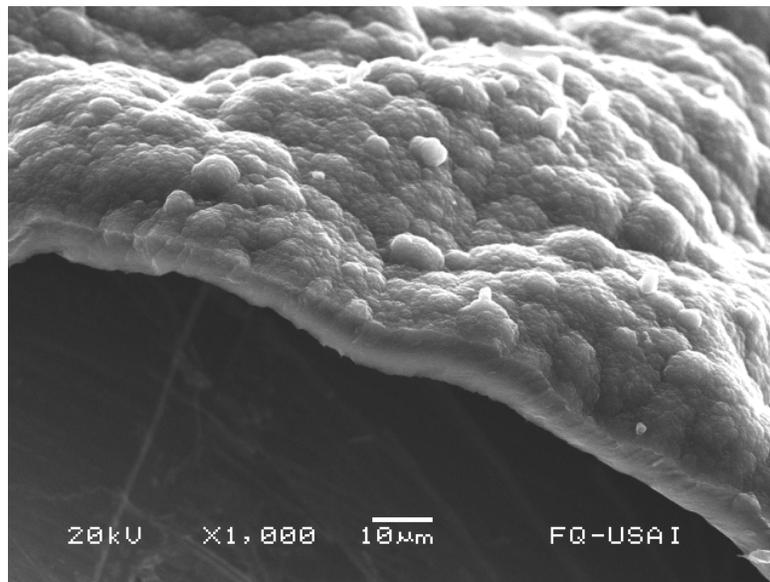


Fig. A.22.4. Micrografía del polímero a 1000X

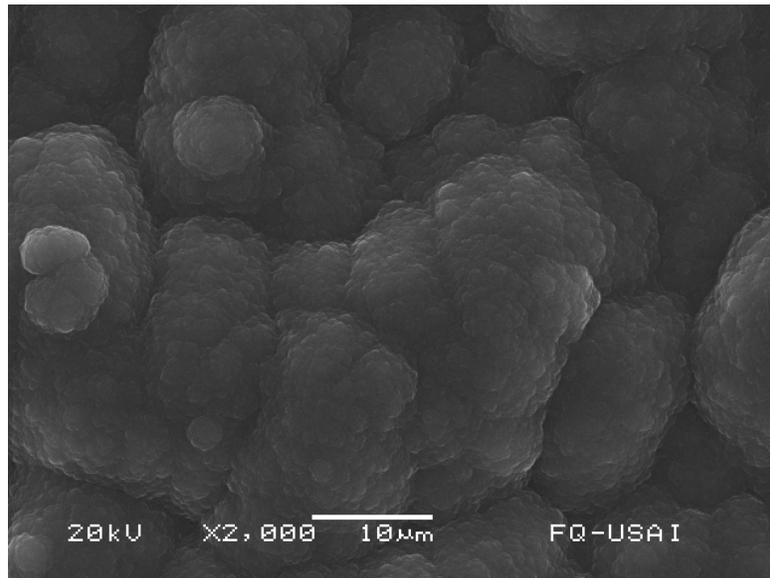


Fig. A.22.5. Micrografía del polímero a 2000X.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	El polímero crece en zonas aisladas del electrodo y, para el tercer ciclo, todo éste tiene una capa uniforme del material. Las propiedades electrocrómicas del polímero se observan con claridad. La película se desprende del electrodo. El electrolito soporte queda inalterado al finalizar la síntesis.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo ( <i>figura A.22.2</i> ) el PICOP se da en <b>0.97V</b> ; hay un cruce en la trayectoria de corriente en <b>0.67V</b> ; se observa un pico catódico ancho y pequeño en ( <b>-0.29V, -0.013mA</b> ) y otro muy ancho en el extremo izquierdo en ( <b>-0.85V, -0.04mA</b> ). En el segundo ciclo ( <i>figura A.22.3</i> ) apenas se ve el pico anódico característico en ( <b>0.23V, 0.014mA</b> ); también hay un cruce de trayectoria en <b>0.7V</b> . En el ciclo 3 ( <i>figura A.22.1</i> ) se observa un hombro en ( <b>0.82V, 0.39mA</b> ), y en el mismo desaparece el pico catódico del extremo izquierdo; el pico catódico y el hombro se ensanchan rápidamente mientras crecen, y para el ciclo 9 el hombro ya no se distingue; el aumento en la corriente es progresivo hasta el ciclo 10, después permanece constante hasta el ciclo 16, después de éste comienza a disminuir muy lentamente hasta el final, y los picos se aplanan; el PCN se da alrededor de <b>0.7V</b> ; se forma la línea de resistencia en el ciclo 3, y para el ciclo 48 tiene un valor equivalente a <b>182.20Ω</b> .
<b>Micrografía</b>	En la <i>figura A.22.4</i> se observa la película de polímero que se ha desprendido del ET, y se aprecia que el grosor de la capa es mayor que en otros casos. En la superficie el polímero tiene una estructura muy compacta, se observan pocos espacios entre las enormes bolas (mayores a <b>10µm</b> de diámetro). Seguramente esto se debe al hecho de que la síntesis se llevó a cabo durante un largo tiempo.

## SÍNTESIS #23

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-1 a 1	2000	10	60	6.667

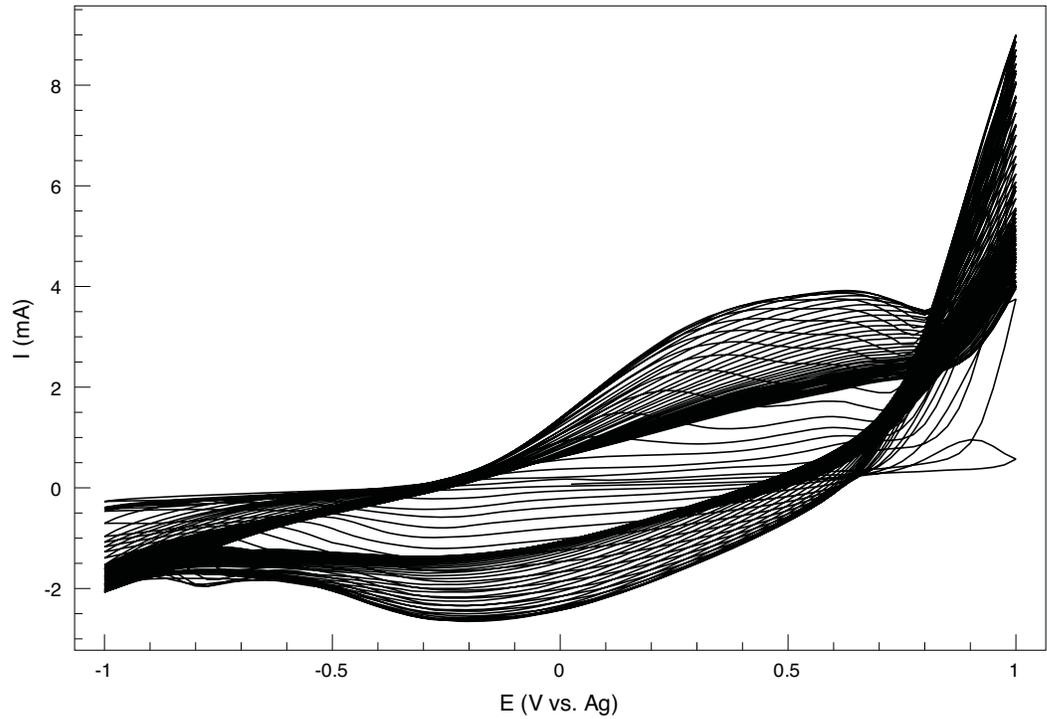


Fig. A.23.1. Voltamperograma de la síntesis.

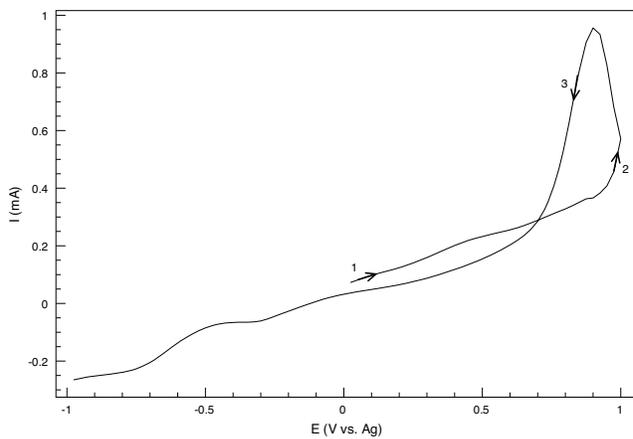


Fig. A.23.2. Primer ciclo de la síntesis.

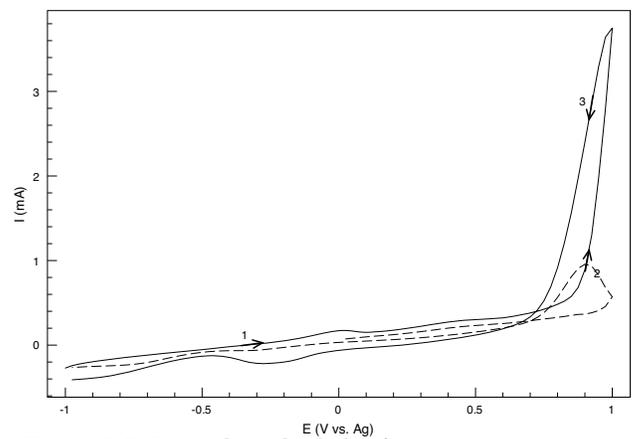


Fig. A.23.3. Segundo ciclo de la síntesis.

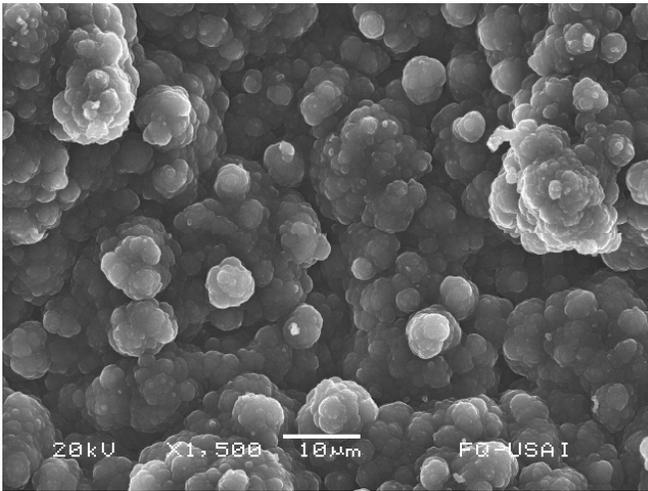


Fig. A.23.4. Micrografía del polímero a 150X.

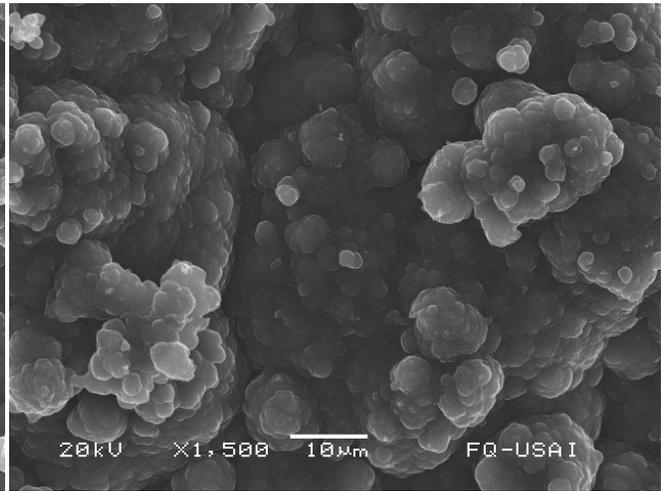


Fig. A.23.5. Micrografía del polímero a 1500X.

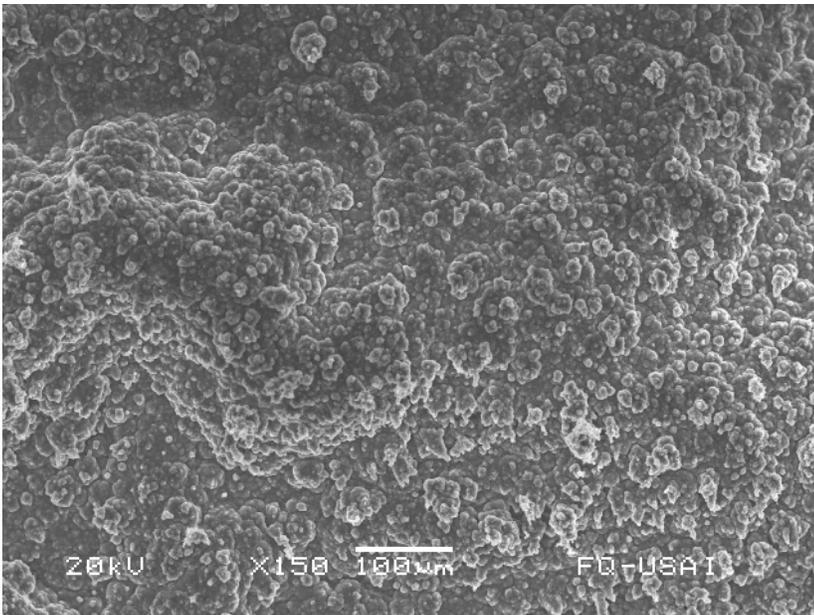


Fig. A.23.6. Micrografía del polímero a 1500X.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	El polímero crece a partir de zonas aisladas en el electrodo, y en dichas zonas se pueden apreciar sus propiedades electrocromáticas, pero solo en el primer ciclo. Para el ciclo 3 todo el electrodo está cubierto por polímero. Al final de la síntesis, el electrolito presenta un color ligeramente café.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo ( <i>figura A.23.2</i> ) el PICOP se da en <b>0.96V</b> ; hay un cruce en la trayectoria de corriente en <b>0.7V</b> ; se observa un pico catódico ancho y pequeño en <b>(-0.3V, -0.06mA)</b> y otro en <b>(-0.74V, -0.22mA)</b> , aunque este último ya no se ve para el ciclo 3. En el segundo ciclo ( <i>figura A.23.3</i> ) se observa el pico anódico en <b>(0.014V, 0.17mA)</b> ; también hay un mayor incremento en la corriente de oxidación del monómero y un cruce de la curva en <b>0.72V</b> . En la <i>figura A.23.1</i> se observa en el extremo derecho del voltamperograma que el crecimiento del polímero es lento; para el ciclo 4 se observa el segundo pico anódico (hombro) en <b>(0.67V, 0.94mA)</b> , que debido al crecimiento, ensanchamiento y desplazamiento del primero, para el ciclo 14 ya no se distingue uno de otro, ya que ambos se han unido en una meseta; a partir del ciclo 16 la corriente comienza a disminuir lentamente y, para el ciclo 60, la curva es mucho más angosta, por lo que ya no se distingue ningún pico; el PCN se da alrededor de <b>0.65V</b> ; la línea de resistencia se distingue desde el ciclo 8 hasta el ciclo 15, donde se tiene un valor de <b>40.07Ω</b> .
<b>Micrografía</b>	En las primeras dos imágenes se observa el polímero en dos zonas diferentes con un aumento de <b>1500X</b> ; se aprecia los glóbulos de aprox. <b>10µm</b> de diámetro, compuestos por pequeñas esferas. En la <i>figura A.23.6</i> se puede ver que el crecimiento del polímero fue bastante irregular, y tiene una estructura muy compacta.

## SÍNTESIS #24

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-1 a 1	2000	50	5	0.111

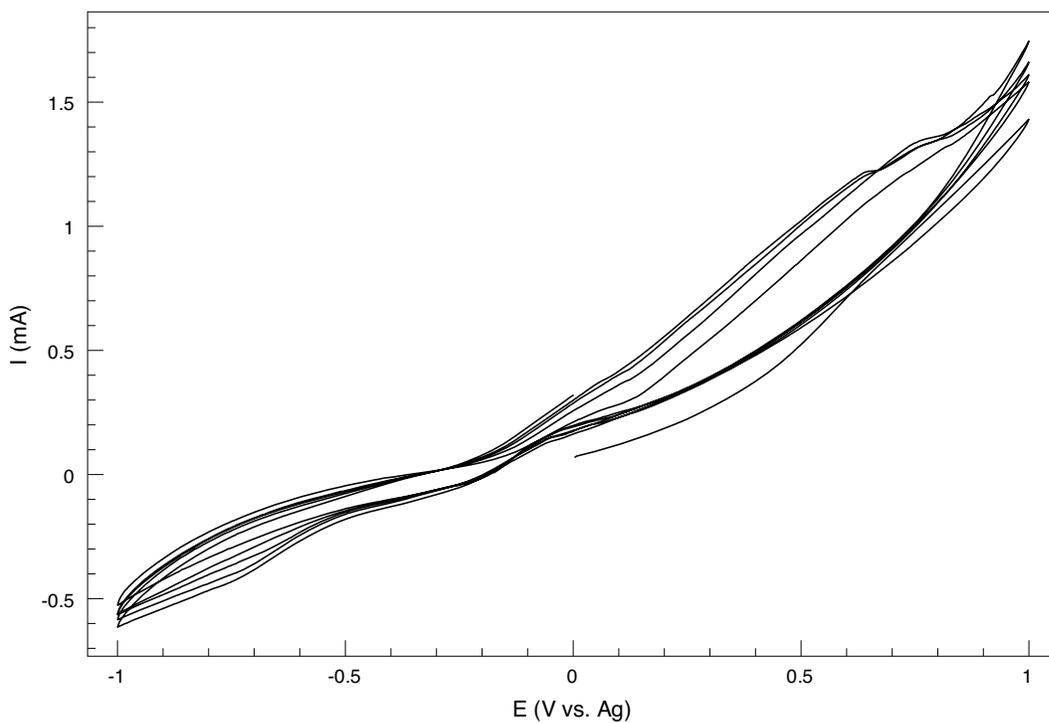


Fig. A.24.1. Voltamperograma de la síntesis.

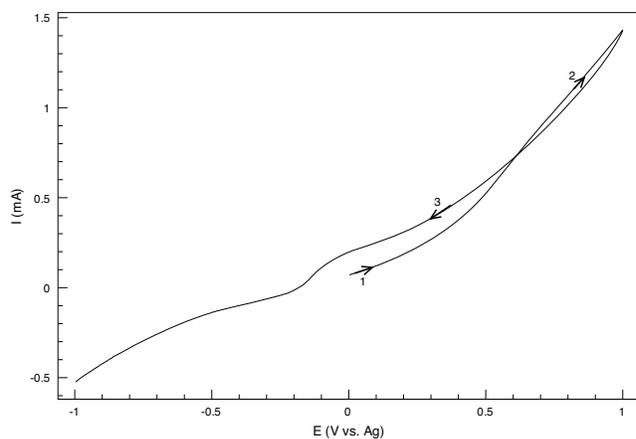


Fig. A.24.2. Primer ciclo de la síntesis.

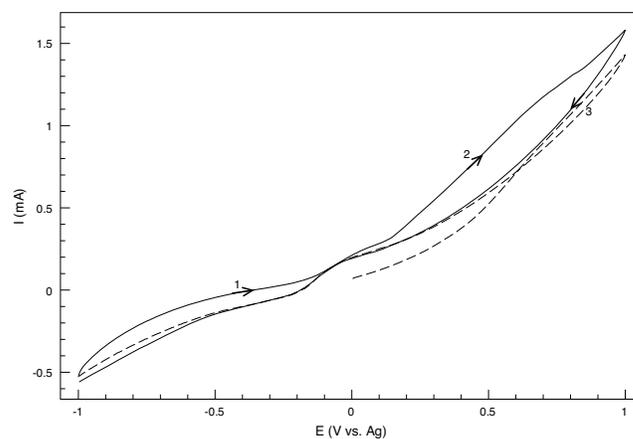


Fig. A.24.1. Segundo ciclo de la síntesis.

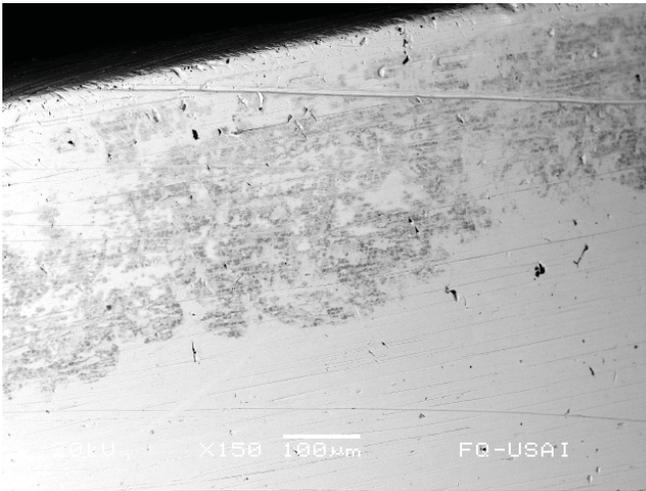


Fig. A.24.4. Micrografía del polímero a 150X; las partes oscuras son el polipirrol.

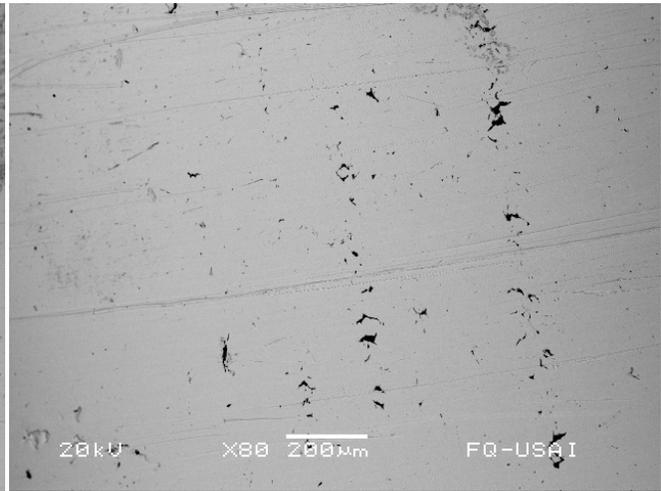


Fig. A.24.5. Micrografía del polímero a 80X; se observa el polímero en los defectos del electrodo.

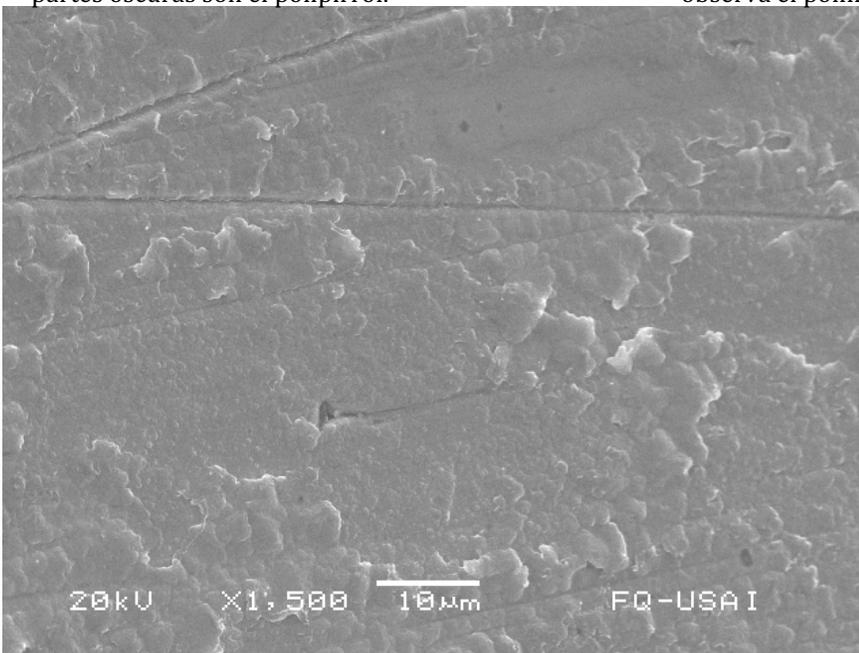


Fig. A.24.6. Micrografía del polímero a 1500X; este es un acercamiento a una de las zonas oscuras que se observan en la fig. A.24.4.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	Solamente se formó polímero en la parte inferior del ET. El electrolito permanece inalterado al final de la síntesis.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo ( <i>figura A.24.2</i> ) no hay un ICOP, pero sí hay un cruce en <b>0.61V</b> . En el ciclo 2 ( <i>figura A.24.3</i> ) se alcanza una corriente mayor a la del primer ciclo en el extremo derecho de la curva, sin embargo, ésta prácticamente no cambia en el resto de los ciclos ( <i>figura A.24.1</i> ); en este caso no se puede considerar un PCN como en los anteriores; no se forma línea de resistencia y tampoco se puede estimar un valor equivalente.
<b>Micrografía</b>	A pesar de que en el voltamperograma parece no haber evidencia de polimerización, sí se formó una pequeña cantidad de éste en la parte baja del electrodo. En la <i>figura A.24.1</i> se ve claramente el electrodo de acero, donde cerca de la base del cilindro se observa una franja oscura; el acercamiento que se muestra en la <i>figura A.24.6</i> permite ver en detalle al polipirrol en esta etapa de crecimiento.

## SÍNTESIS #25

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-1 a 1	2000	50	10	0.222

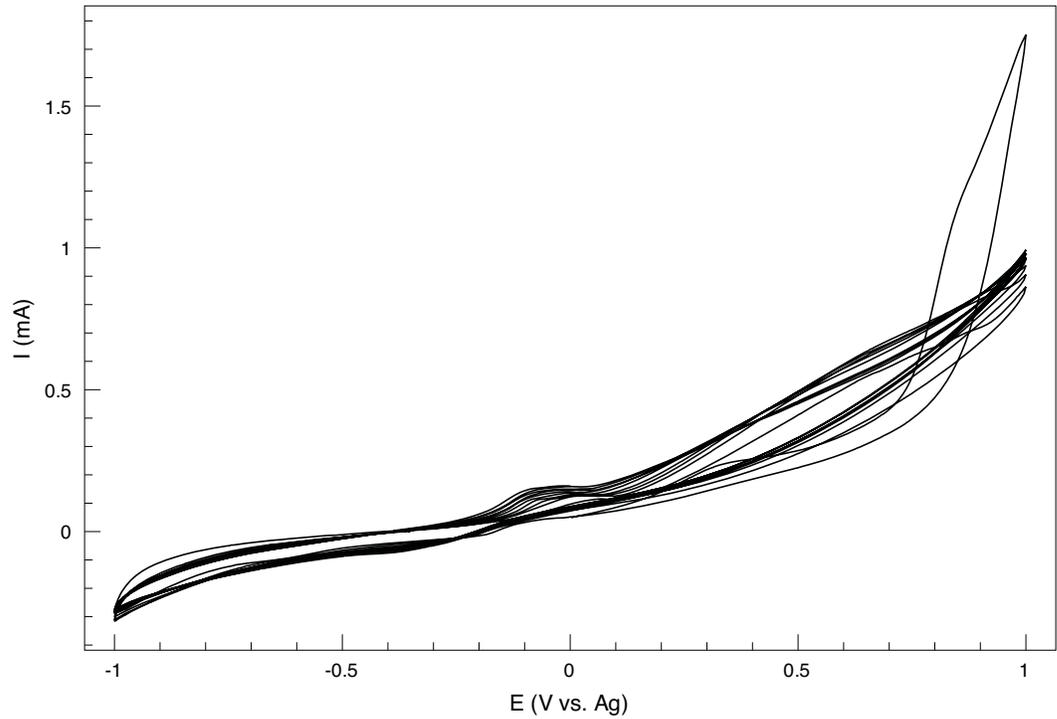


Fig. A.25.1. Voltamperograma de la síntesis.

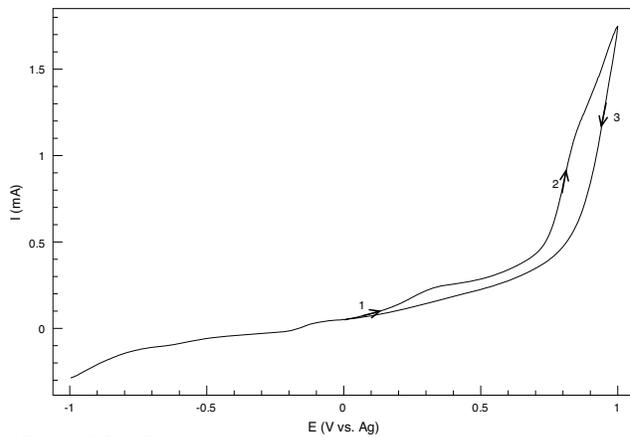


Fig. A.25.2. Primer ciclo de la síntesis,.

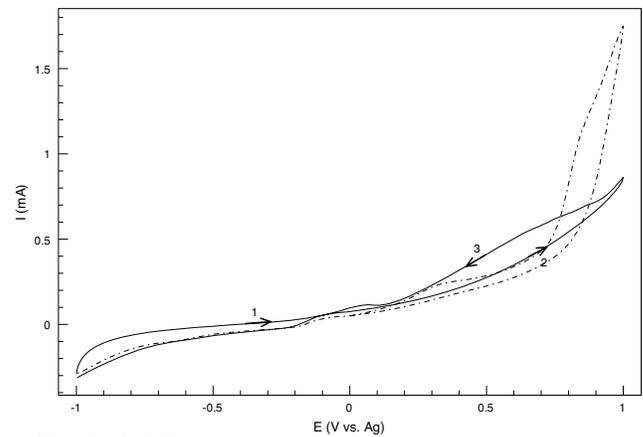


Fig. A.25.1. Segundo ciclo de la síntesis.

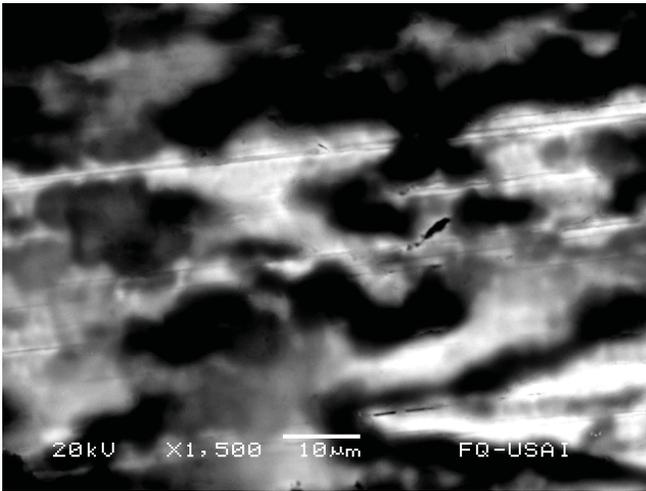


Fig. A.25.4. Micrografía con electrones retrodispersados del polímero a 1500X.

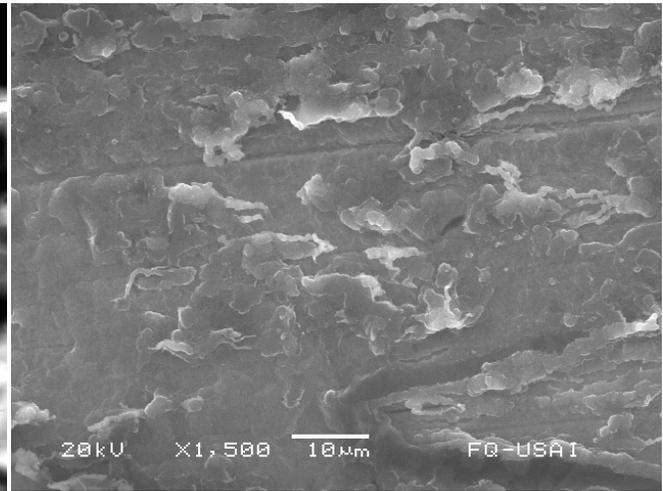


Fig. A.25.5. Micrografía del polímero a 1500X.

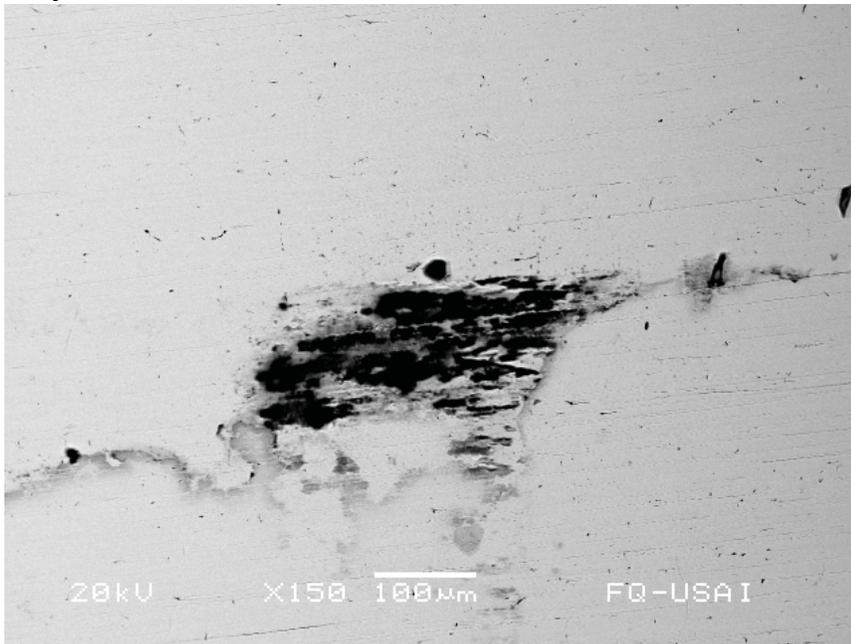


Fig. A.25.6 Acercamiento a uno de los defectos del electrodo a 1500X (con electrones retrodispersados).

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	Solamente se formó polímero en la parte inferior y superior del ET, por zonas aisladas y en escasa cantidad. El electrolito soporte permanece inalterado al final de la síntesis.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo ( <i>figura 5.25.2</i> ) no hay ICOP; no hay un cruce en la trayectoria de corriente. En el ciclo 2 ( <i>figura 5.25.3</i> ) el incremento en la corriente de oxidación no rebasa al del ciclo 1, y lo mismo sucede para el resto de los ciclos, como si después del primer ciclo el electrodo se hubiese pasivado, evitando la polimerización. En la <i>figura 5.25.1</i> se observa que la corriente no aumenta significativamente, aunque sí se aprecia un pequeño pico anódico en <b>0.014V</b> (lo que indica que hay polímero), mismo que permanece hasta el último ciclo; en este caso no se puede considerar un PCN como en los anteriores; no se forma la línea de resistencia y en este caso tampoco se puede hacer una estimación del valor equivalente.
<b>Micrografía</b>	Las primeras dos imágenes ( <i>figuras A.25.4 y A.25.5</i> ) corresponden a la misma parte del polímero, con la diferencia de que la primera se obtuvo con electrones retrodispersados y la segunda con electrones secundarios; esto permite hacer un contraste entre las dos imágenes para saber qué zona de la película tiene mayor grosor. La <i>figura A.25.6</i> (también con electrones retrodispersados), es un acercamiento a un hueco en el electrodo, el hecho de que se observa un color negro en este hueco del ET, indica la presencia de polímero en dicho lugar; esto es evidencia de que el polímero se forma primero en los defectos, como es típico en general para los procesos de nucleación.

## SÍNTESIS #26

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-1 a 1	2000	50	30	0.667

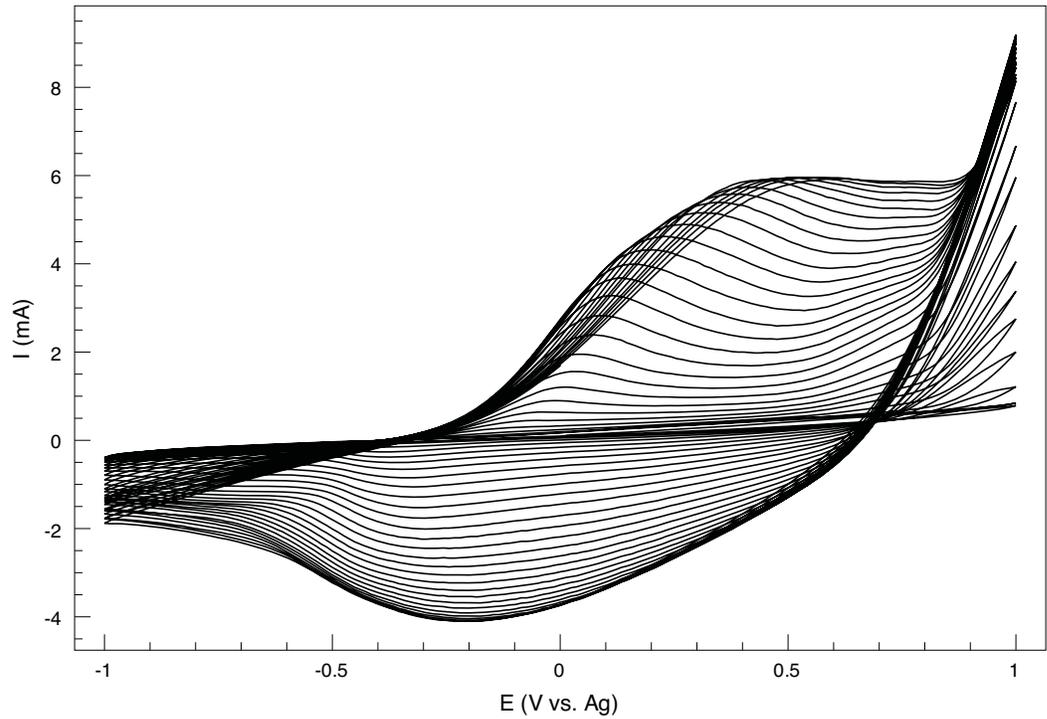


Fig. A.26.1. Voltamperograma de la síntesis.

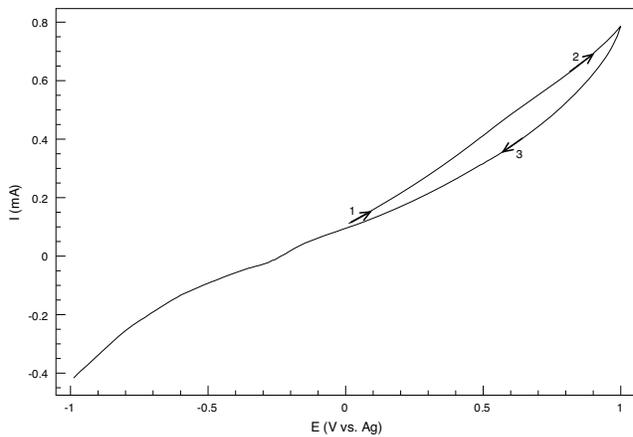


Fig. A.26.2. Primer ciclo de la síntesis.

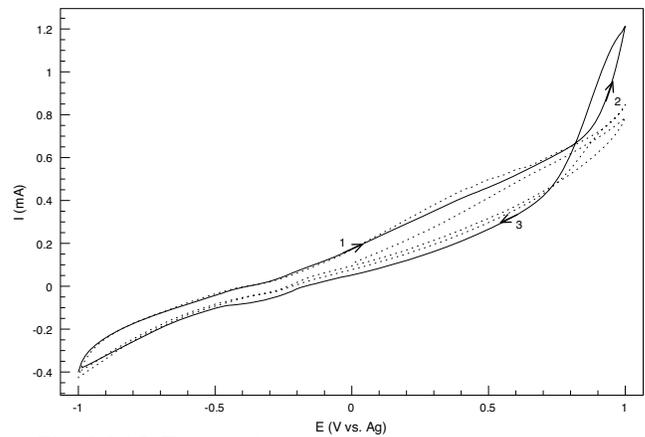


Fig. A.26.3. Tercer ciclo de la síntesis.

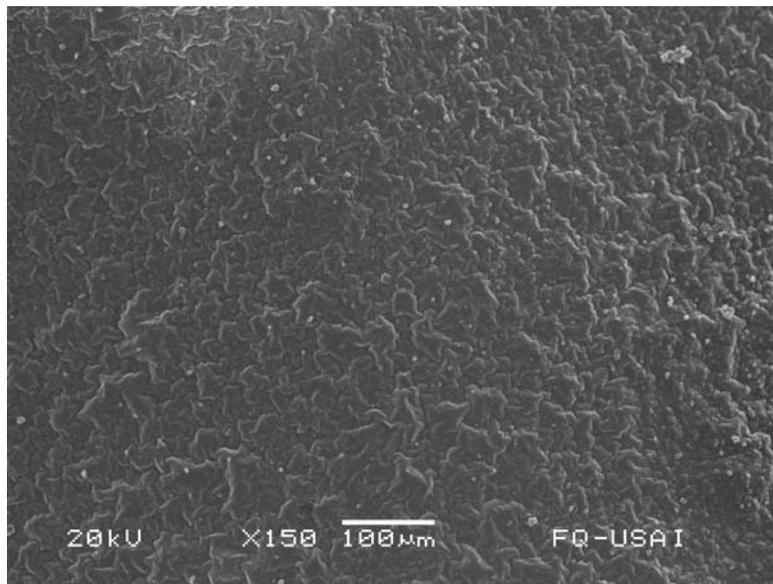


Fig. A.26.4. Micrografía del polímero a 150X

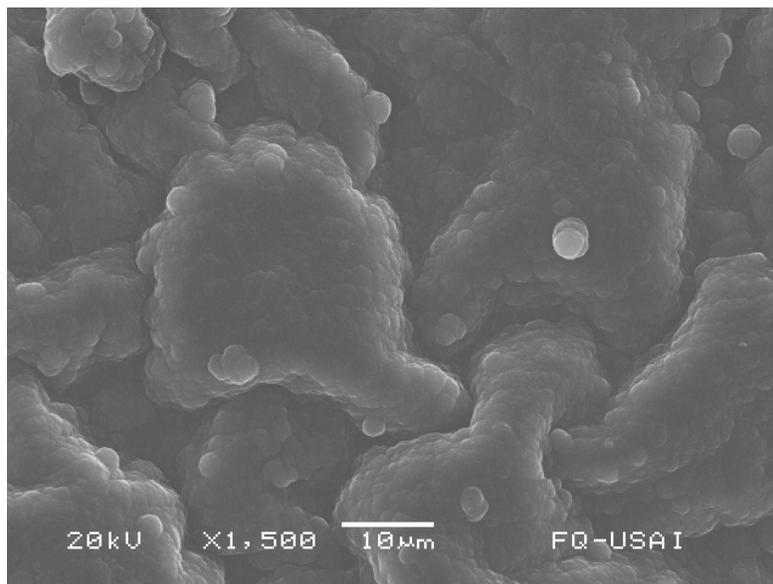


Fig. A.26.5. Micrografía del polímero a 1500X.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	El polímero crece a partir de zonas aisladas. En los primeros ciclos no se observa pero para el ciclo 7 hay polímero en la parte inferior y superior del ET. Para el ciclo 12 todo el electrodo se ha cubierto de polipirrol. El electrolito permanece inalterado al final de la síntesis.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo ( <i>figura A.26.2</i> ) aparentemente no hay ICOP. Es hasta el ciclo 3 ( <i>figura A.26.3</i> ) que éste se observa en <b>0.92V</b> , con un cruce en <b>0.81V</b> . En la <i>figura 5.26.1</i> se aprecia la lenta formación del polímero en el extremo derecho del voltamperograma; a partir del ciclo 6 se alcanza a ver un pico anódico ( <b>-0.1V, 0.3mA</b> ), el hombro ( <b>0.74V, 1.0mA</b> ) y el pico catódico ( <b>-0.38V, -0.38mA</b> ). Con el paso de los ciclos el pico anódico principal se ensancha y se desplaza a la derecha; la corriente aumenta hasta el ciclo 25, después disminuye lentamente hasta el último ciclo; al terminar la síntesis ya no se distinguen picos con claridad; el PCN se da alrededor de <b>0.69V</b> ; la línea de resistencia se forma en el ciclo 12, y para el ciclo 30 tiene un valor equivalente a <b>38.16Ω</b> .
<b>Micrografía</b>	En la <i>figura A.26.4</i> se observa un patrón regular en la morfología de la película de polipirrol; en el acercamiento a 1500X que se muestra en la siguiente imagen se observa que de estas estructuras sobresalen pequeñas esferas (de aprox. <b>2μm</b> de diámetro), probablemente son las que se van agregando mientras crece el material.

## SÍNTESIS #27

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-1 a 1	2000	50	60	1.333

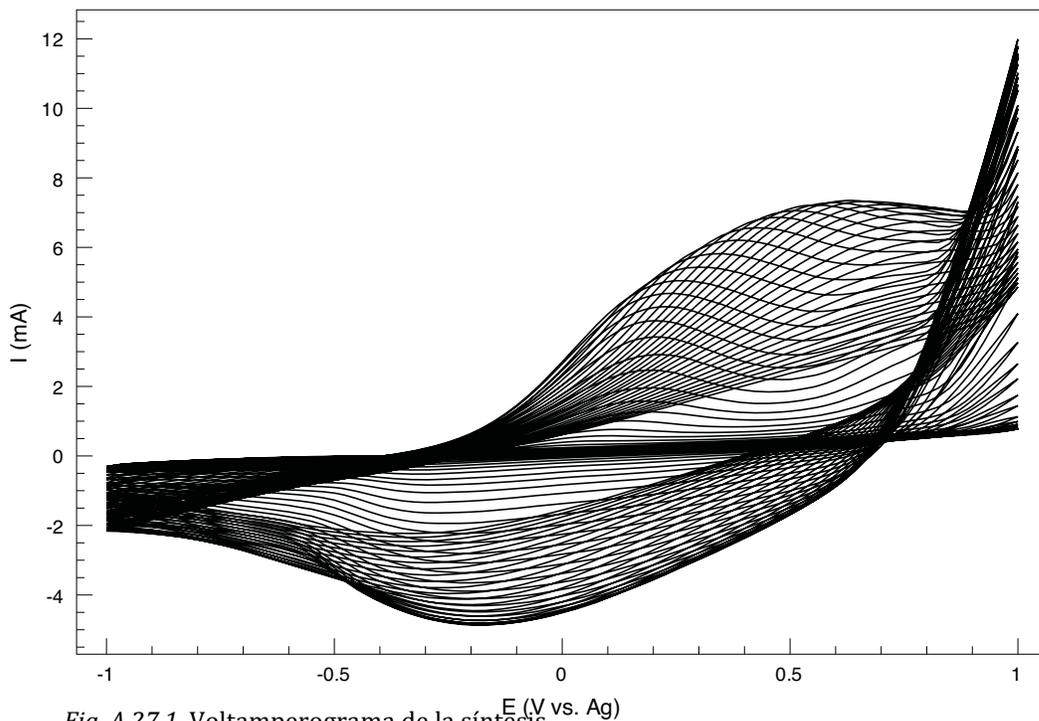


Fig. A.27.1. Voltamperograma de la síntesis.

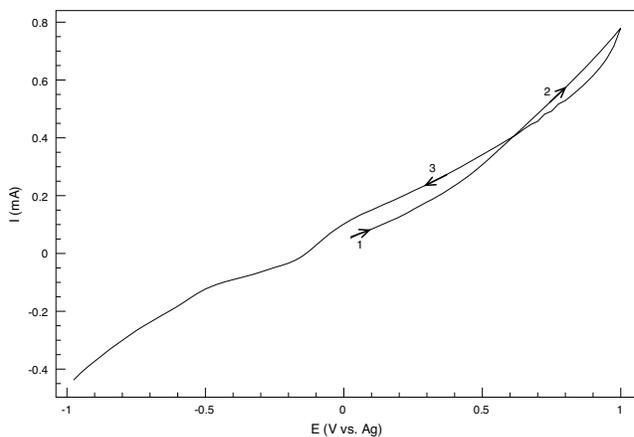


Fig. A.27.2. Primer ciclo de la síntesis.

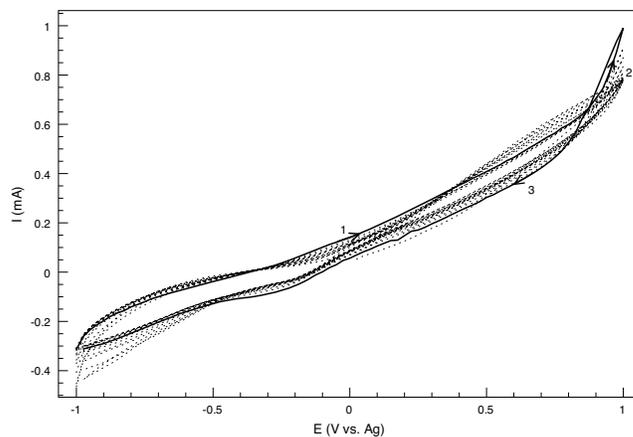


Fig. A.27.3. Ciclo 14 de la síntesis.

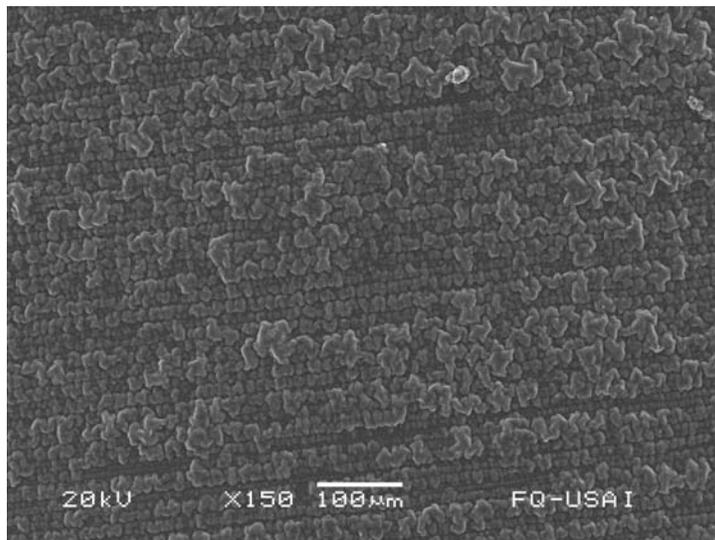


Fig. A.27.4. Micrografía del polímero a 150X

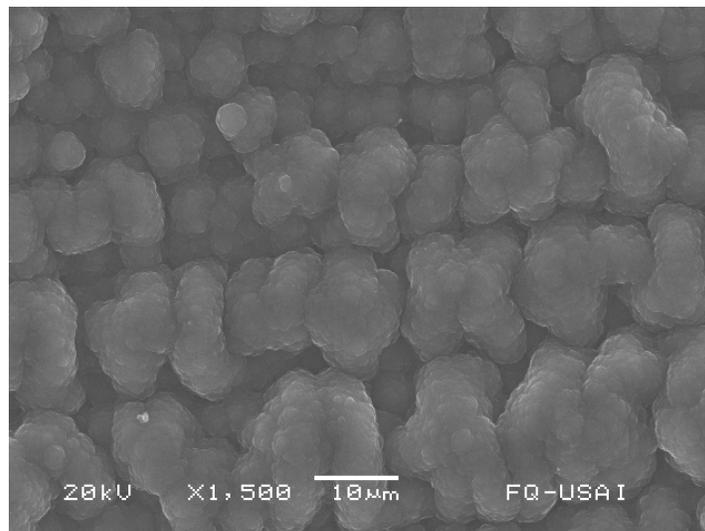


Fig. A.27.5. Micrografía del polímero a 1500X.

OBSERVACIONES	
Síntesis	El crecimiento del polímero se da lentamente y en zonas aisladas. Para el ciclo 14 solamente se alcanza a ver polímero en un pequeño punto del ET. Para el ciclo 28 gran parte del electrodo se ha cubierto y para el ciclo 40 se observa una capa que cubre a todo el electrodo. El electrolito permanece inalterado al final de la síntesis.
Voltamperograma	En el primer ciclo ( <i>figura A.27.2</i> ) no hay un ICOP evidente, aunque hay un cruce en la trayectoria de corriente en <b>0.61V</b> ; se podría considerar un pico catódico muy ancho y pequeño en <b>(-0.18V, -0.024mA)</b> . En la <i>figura A.27.3</i> se presenta el ciclo 14, primero que muestra la curva con la forma típica de ICOP, a un potencial de <b>0.95V</b> , con un cruce en <b>0.87V</b> . En la <i>figura A.27.1</i> , se observa en el extremo derecho que la corriente de oxidación tarda varios ciclos en comenzar a levantar, el primero que se separa de la franja negra (curvas encimadas) es el ciclo 15, aunque es hasta el ciclo 21 (primer línea que se separa de la misma franja negra en el centro de la ventana) que se aprecia un pico anódico en <b>(0.07V, 0.57mA)</b> , un hombro en <b>(0.75V, 1.15mA)</b> , y un pico catódico en <b>(-0.32V, -0.52mA)</b> ; con cada ciclo aumenta la corriente en pequeños incrementos hasta el ciclo 34, donde empieza un desplazamiento del pico anódico hacia la derecha, y con esta una caída en la corriente que va desde el ciclo 35 hasta el 60; el último ciclo de la síntesis presenta una curva mucho más angosta que el resto, en éste ya no hay rastro de los picos; el PCN se da alrededor de <b>0.69V</b> ; la línea de resistencia se forma a partir del ciclo 27, y el último ciclo donde se aprecia con claridad es el 40, con un valor equivalente a <b>35.57Ω</b> .
Micrografía	El polímero se ha formado de manera muy ordenada, en patrones distintos al resto de las síntesis. Se presenta una estructura compacta y sin protuberancias, con unidades estructurales parecidas a <i>ladrillos</i> .

## SÍNTESIS #28

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-0.9 a 1.1	2000	50	10	0.222

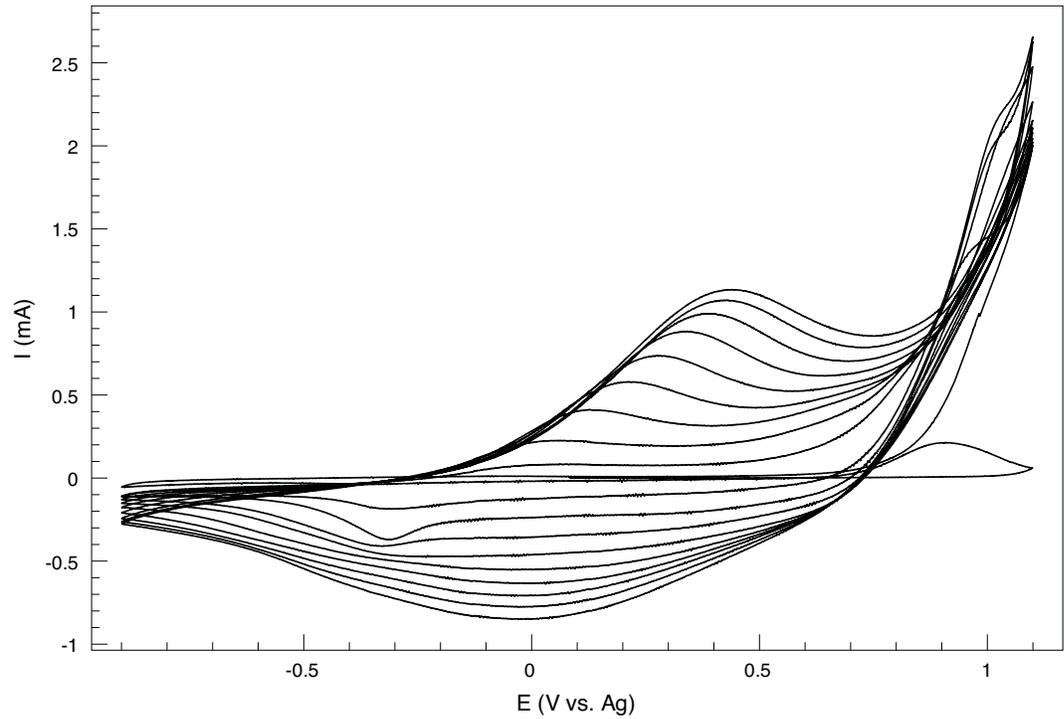


Fig. A.28.1. Voltamperograma de la síntesis.

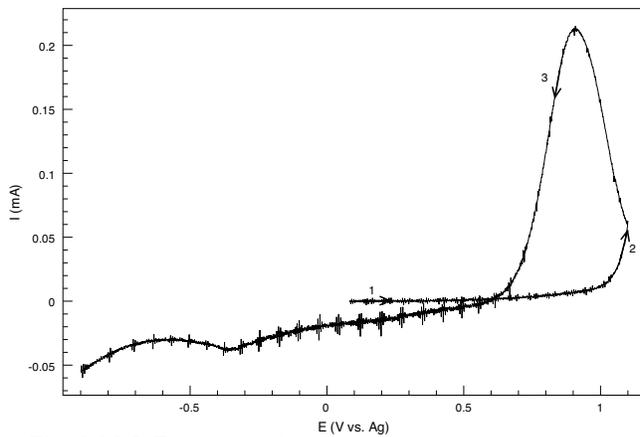


Fig. A.28.2. El primer ciclo de la síntesis.

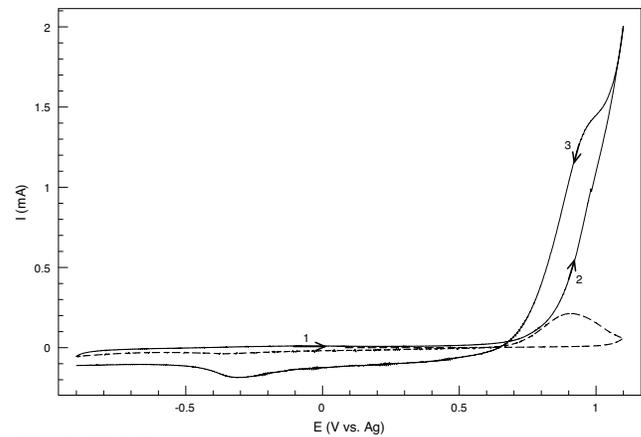


Fig. A.28.3. El segundo ciclo de la síntesis.

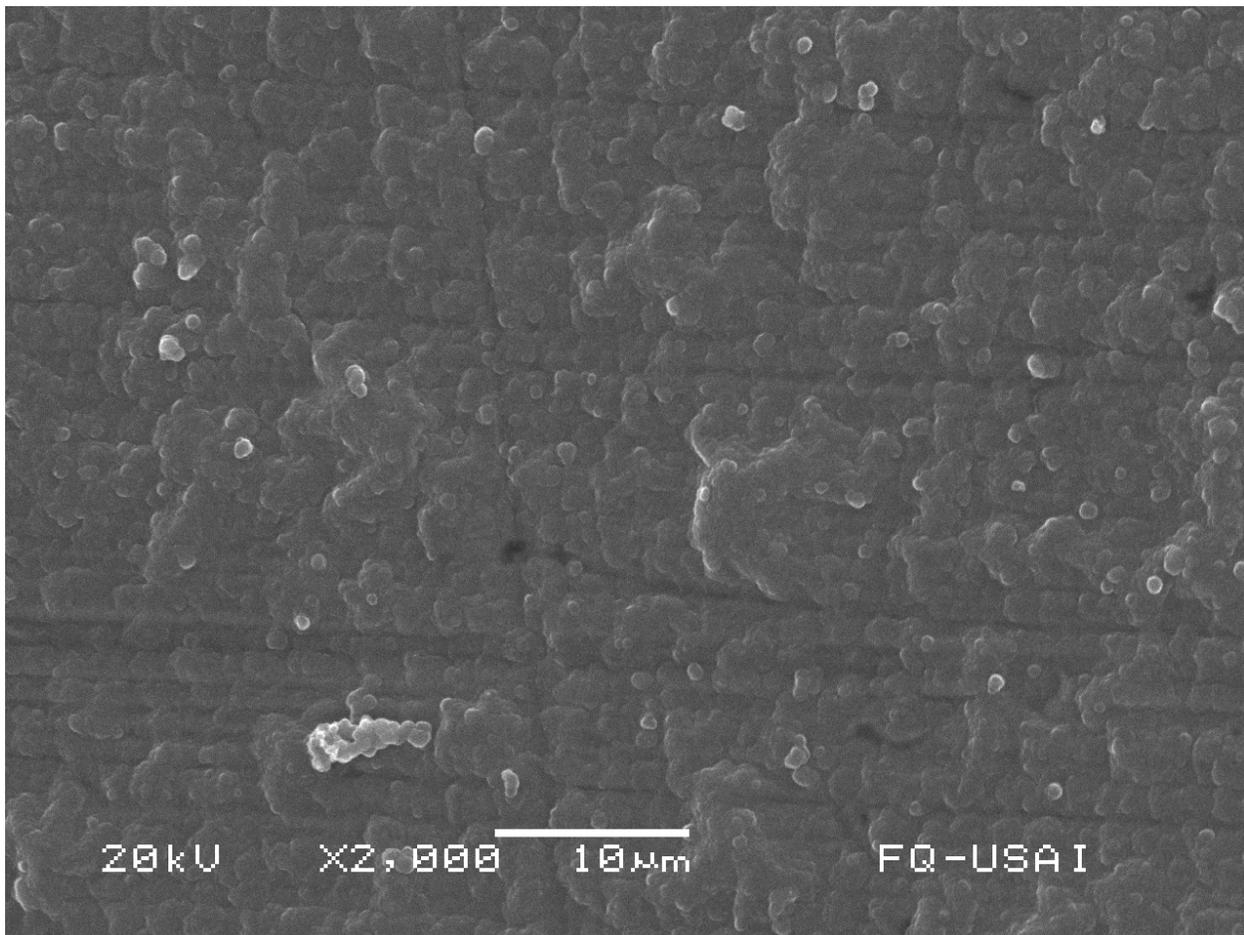


Fig. A.28.4. Micrografía del polímero a 2000X

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	El polímero crece mediante zonas aisladas, y al final de la síntesis todo el electrodo se ha cubierto con una capa uniforme del material. Se distinguen las propiedades electrocrómicas con claridad. El electrolito soporte permanece inalterado al final de la síntesis.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo ( <i>figura A.28.2</i> ) el PICOP se da en <b>1.07V</b> ; hay un cruce en la trayectoria de corriente en <b>0.61V</b> ; se observa un pico catódico ancho y pequeño en <b>(-0.35V, -0.04mA)</b> . En el segundo ciclo ( <i>figura A.28.3</i> ) se observa el hombro en <b>(1.0V, 1.46mA)</b> y también un cruce en <b>0.68V</b> . En la <i>figura A.28.1</i> se observa que en el ciclo 3 aparece, muy difuso y pequeño un pico anódico en <b>(0.05V, 0.08mA)</b> que crece y se define mejor con el paso de los ciclos, al mismo tiempo que se desplaza a la derecha; en el mismo ciclo 3, se observa otro hombro con el barrido de regreso, justo debajo del antes mencionado, cosa que también sucede en los ciclos 4 y 5 pero ya no en el resto; para el ciclo 6 ya no se distingue más que el pico anódico; el aumento en la corriente es progresivo durante toda la síntesis; el PCN se da alrededor de <b>0.72V</b> ; la línea de resistencia no se forma del todo en ningún momento, aunque para el ciclo 10 se puede estimar un valor correspondiente a <b>163.45Ω</b> .
<b>Micrografía</b>	En la micrografía se observa que la película de polímero no presenta la estructura típica de los barridos a <b>10mV/s</b> , aunque sí se aprecian glóbulos muy pequeños, menores a <b>1µm</b> de diámetro. En la imagen se observa una capa muy regular, sin protuberancias.

## SÍNTESIS #29

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-1 a 1	2000	100	30	0.333

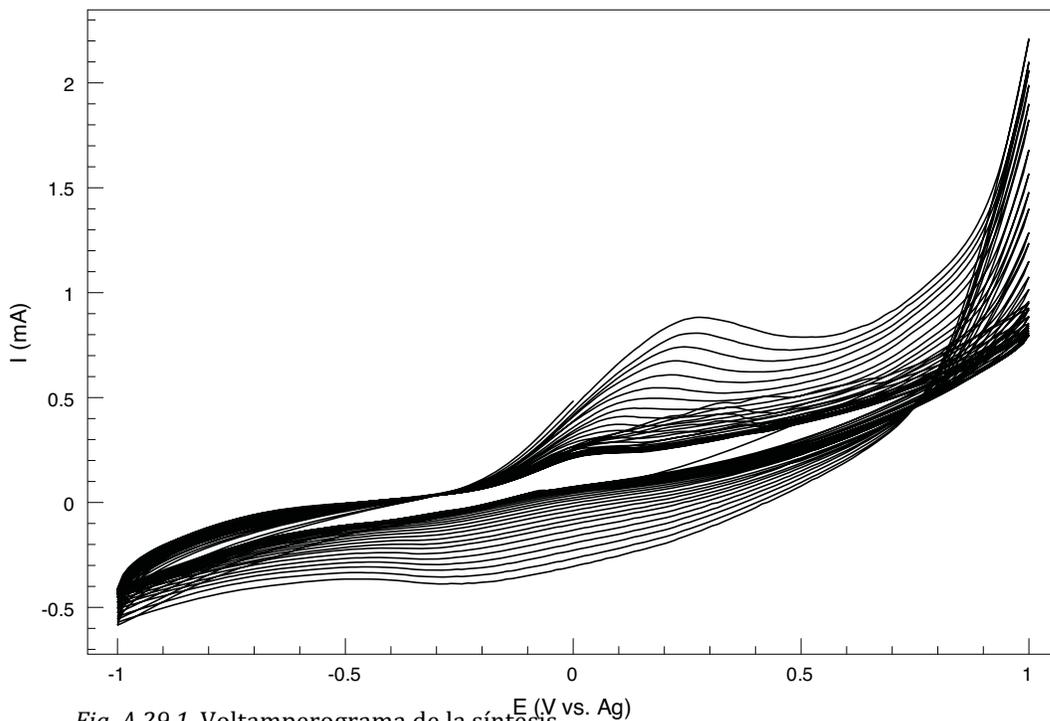


Fig. A.29.1. Voltamperograma de la síntesis.

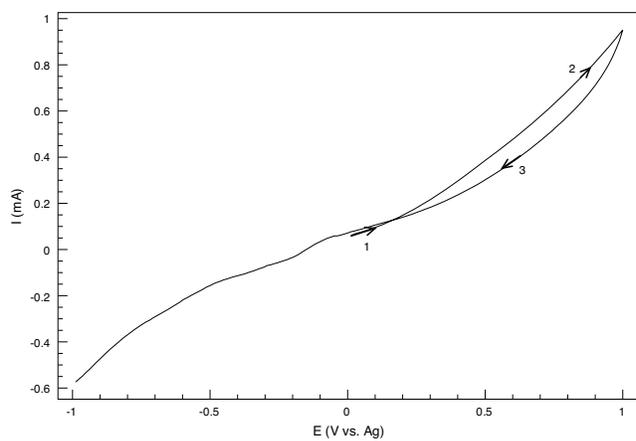


Fig. A.29.2. Primer ciclo de la síntesis.

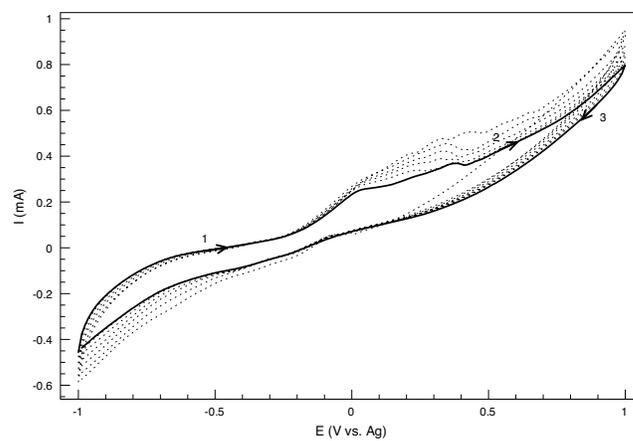


Fig. A.29.3. Séptimo ciclo de la síntesis, que es donde se distingue el pico anódico característico por primera

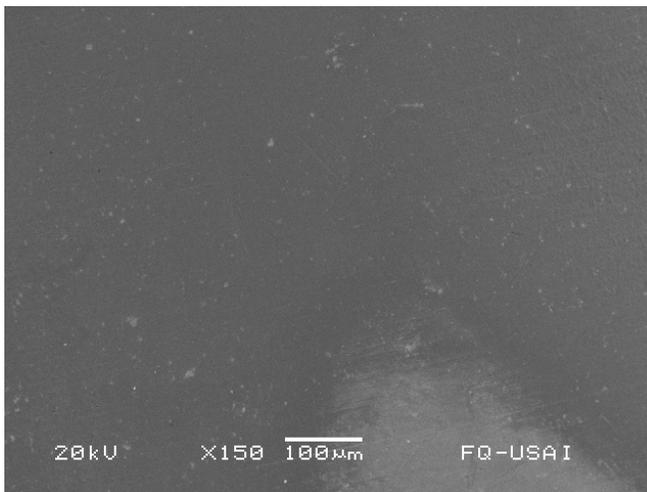


Fig. A.29.4. Micrografía del polímero a 150X.

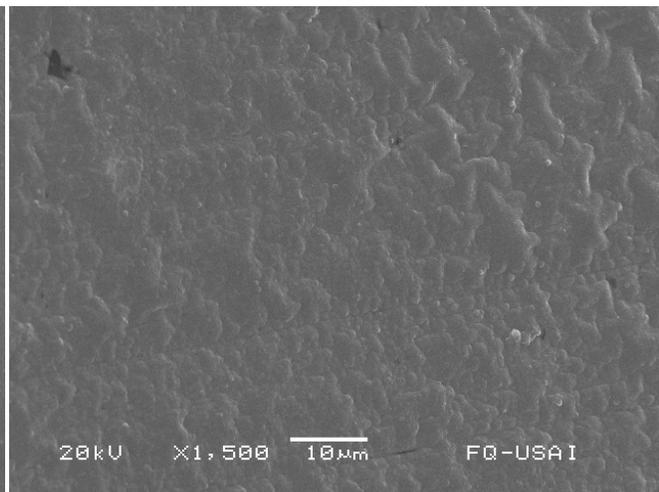


Fig. A.29.5. Micrografía del polímero a 1500X.

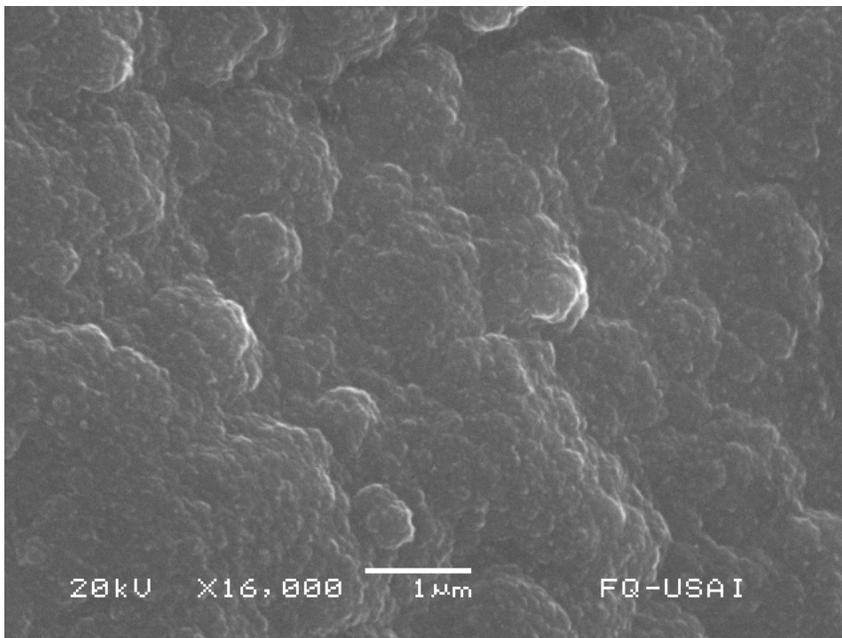


Fig. A.29.6. Micrografía del polímero a 16000X.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	El crecimiento del polímero es mediante zonas aisladas, solamente se formó en la parte inferior y superior del electrodo. Las propiedades electrocromicas se aprecian en este caso, aunque con dificultad. El electrolito permanece inalterado al final de la síntesis.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo ( <i>figura A.29.2</i> ) no hay un ICOP evidente; hay un cruce en la trayectoria de corriente en <b>0.16V</b> , pero se da por debajo de la línea que corresponde al barrido de ida, a diferencia de la mayoría de los casos. En la <i>figura A.29.3</i> se presenta el ciclo 7 de la síntesis, que es el primero donde se distingue el pico anódico característico del polímero en ( <b>0.025V, 0.25mA</b> ). En la <i>figura A.29.1</i> se observa un cruce de líneas peculiar en la parte central del voltamperograma, esto sucede porque desde el ciclo 2 hasta el ciclo 7 hay una disminución en la corriente y, a partir del ciclo 8 comienza a incrementar nuevamente hasta el final de la síntesis, cosa que no se ve en ningún otro caso; es hasta el ciclo 19 que se hace evidente un pico catódico en ( <b>-0.29V, -0.12mA</b> ); en esta ocasión no se distingue el hombro; el PCN se da alrededor de <b>0.74V</b> ; la línea de resistencia se forma a partir del ciclo 25, y en el último ciclo la resistencia corresponde a un valor de <b>109.87Ω</b> .
<b>Micrografía</b>	En la primer imagen ( <i>figura A.29.4</i> ) la zona que tiene un color oscuro corresponde al polímero. En la <i>figura A.29.5</i> se observa el polímero a 1500X, donde se pueden apreciar patrones similares a los de la <i>Síntesis 27</i> . En la última imagen, que tiene un aumento de 16000X, se observa una estructura muy compacta compuesta de pequeñísimos glóbulos.

## SÍNTESIS #30

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-1 a 1	2000	100	48	0.533

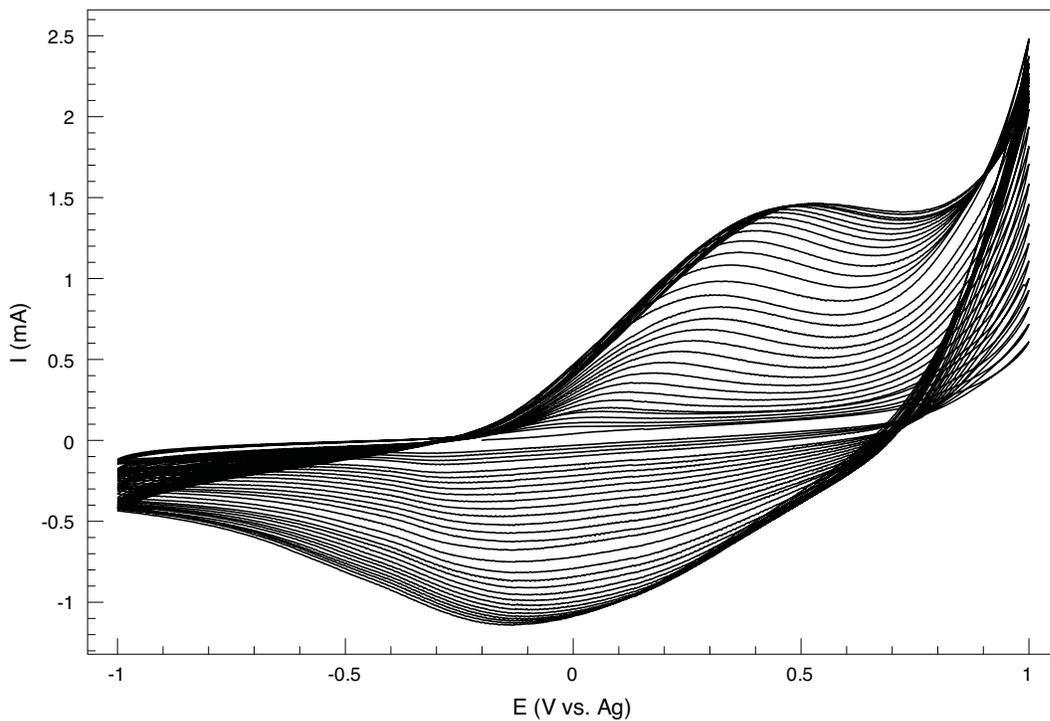


Fig. A.30.1. Voltamperograma de la síntesis.

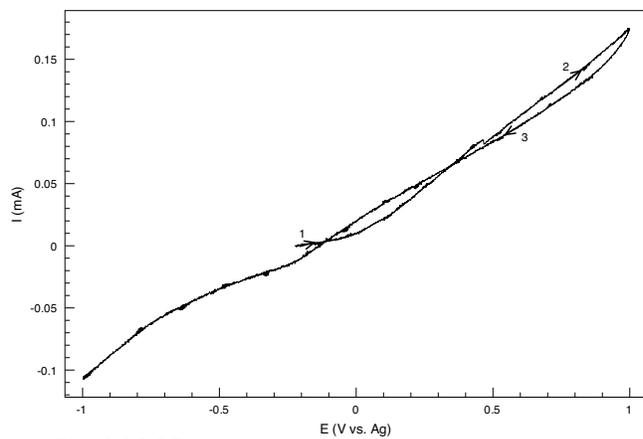


Fig. A.30.2. Primer ciclo de la síntesis.

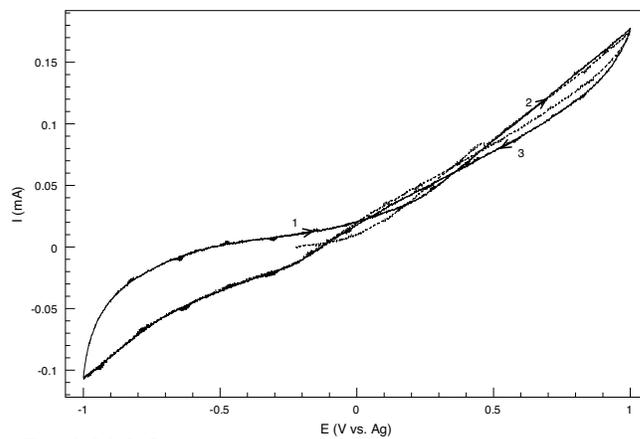


Fig. A.30.3. Segundo ciclo de la síntesis.

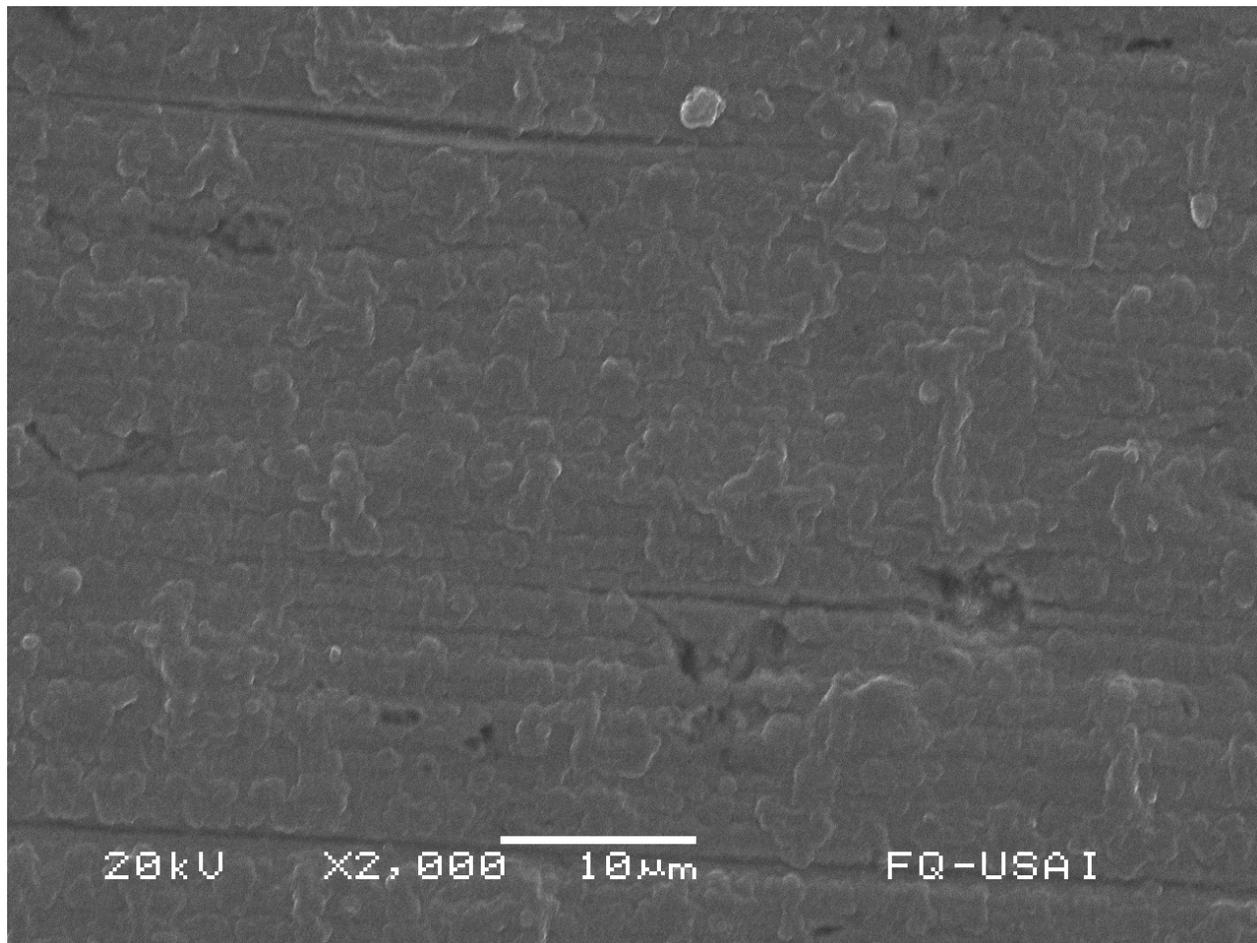


Fig. A.30.4. Micrografía del polímero a 2000X

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	No se distingue polipirrol en la superficie del ET antes del ciclo 5, donde comienza la formación del polímero en puntos pequeños y aislados. El electrolito permanece inalterado al final de la síntesis.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo ( <i>figura A.30.2</i> ) no hay ICOP; hay un cruce en la trayectoria de corriente en <b>0.64V</b> ; hay un pico catódico muy ancho y pequeño en ( <b>-0.35V, -0.01mA</b> ). El ciclo 2 ( <i>figura A.30.3</i> ) presenta una forma muy similar al primero, no se aprecian con claridad picos anódicos; hay un cruce en <b>0.72V</b> . Es hasta el ciclo 3 que se aprecia un pico anódico en ( <b>-0.08V, 0.2mA</b> ) y otro en ( <b>0.67V, 0.5mA</b> ) (mismo que en otros casos es un hombro), ambos tan pequeños y difusos que son difíciles de distinguir ( <i>figura A.30.1</i> ); ambos picos crecen lentamente con el paso de los ciclos, el pico anódico es ancho pero se define mejor que el catódico; el pico anódico se desplaza a la derecha, para el último ciclo los picos anódicos forman una sola meseta; el PCN se da alrededor de <b>0.64V</b> ; la línea de resistencia no se forma del todo, pero para el último ciclo se puede estimar un valor equivalente a <b>117.64Ω</b> .
<b>Micrografía</b>	En la imagen se observa una capa muy plana, sin protuberancias. Se observan pequeños patrones que se van formando con el crecimiento del polímero, así como algunos surcos propios del electrodo (todo recubierto de polipirrol), resultado del pulido imperfecto.

## SÍNTESIS #31

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Cilindro	-1 a 1	2000	100	60	0.667

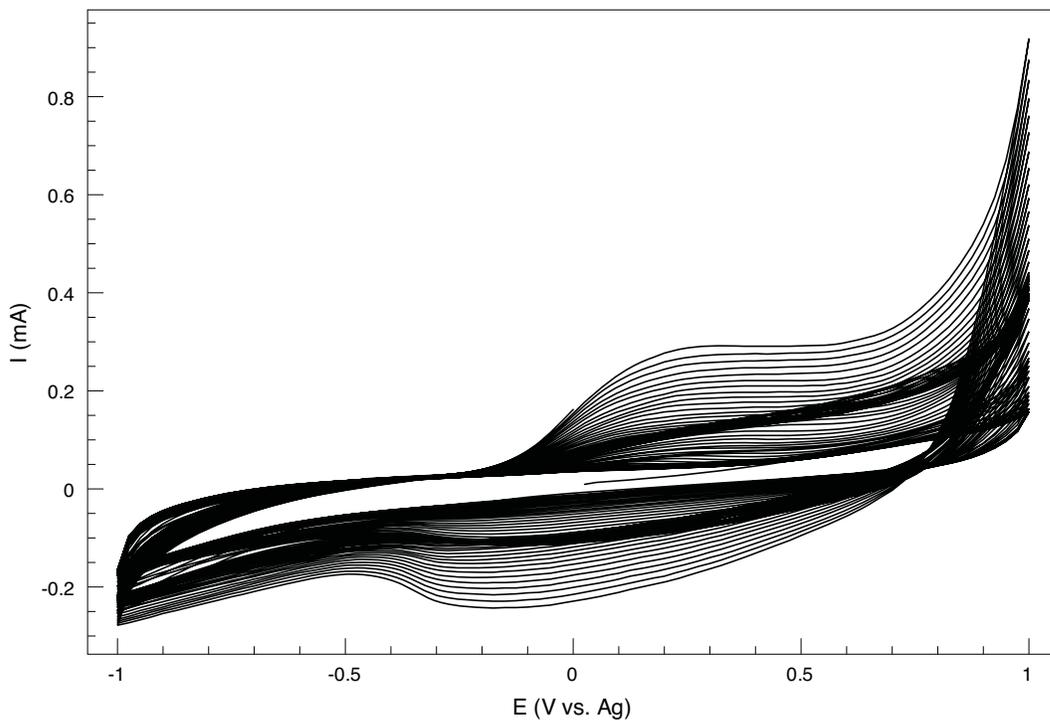


Fig. A.31.1. Voltamperograma de la síntesis.

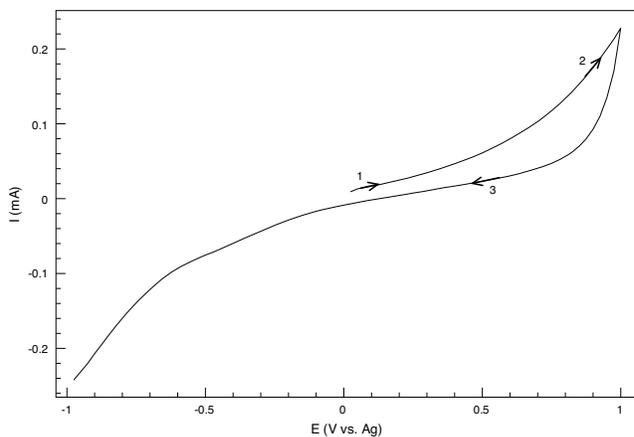


Fig. A.31.2. Primer ciclo de la síntesis.

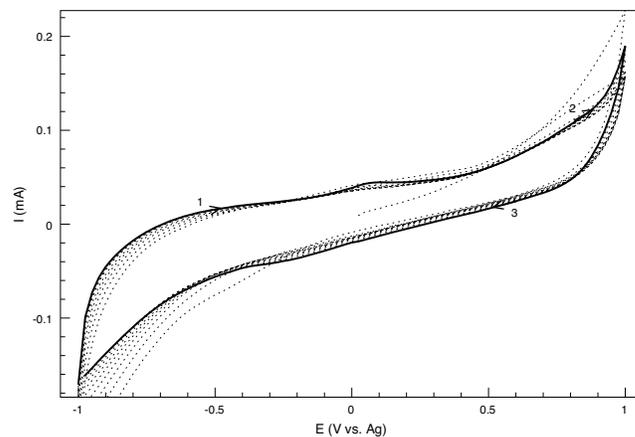


Fig. A.31.3. Ciclo 12 de la síntesis.

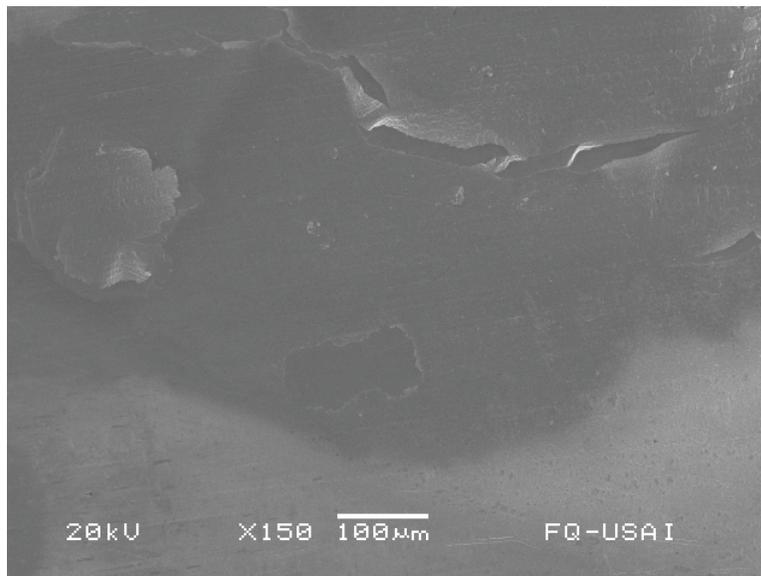


Fig. A.31.4. Micrografía del polímero a 150X

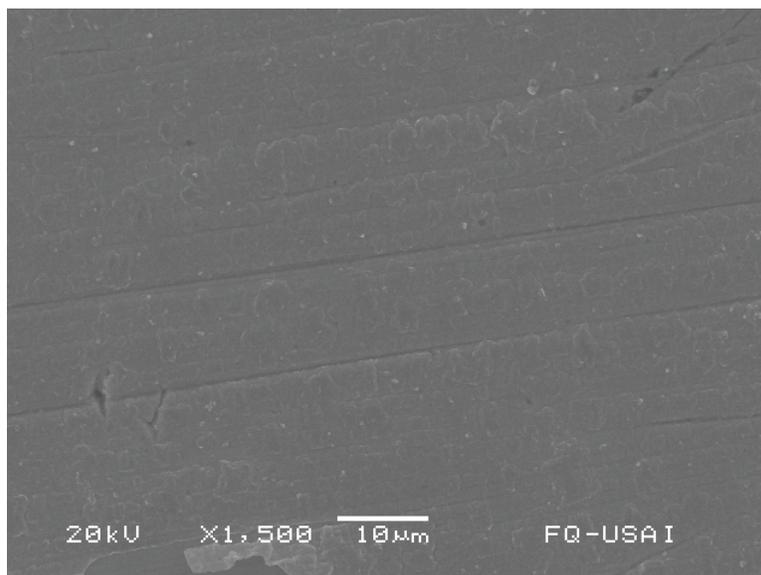


Fig. A.31.5. Micrografía del polímero a 1500X.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	El crecimiento del polímero es muy lento en este caso, comienza a ser evidente pasado el ciclo 30. Se forma a partir de zonas aisladas. El electrolito permanece inalterado al final de la síntesis.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo ( <i>figura A.31.2</i> ) aparentemente no hay PICOP. En el ciclo 12 ( <i>figura A.31.3</i> ) se observa un pico anódico en (0.074V, 0.04mA). En la <i>figura A.31.1</i> se aprecia que los incrementos de corriente en cada ciclo son muy pequeños; en el voltamperograma se aprecian dos franjas negras, una en el centro y otra un poco más abierta, éstas se deben al cruce de las curvas correspondientes a varios ciclos, y sucede porque en esta síntesis, en el primer ciclo se alcanza una corriente mayor que los siguientes 14, donde poco a poco aumenta hasta rebasarlo, continúa el aumento de corriente hasta el ciclo 32, donde comienza a disminuir hasta el ciclo 40, después de éste la corriente aumenta nuevamente hasta el final; A partir del ciclo 40 se distingue mejor el pico anódico, que ahora esta en (0.18V, 0.16mA) (se ha desplazado hacia la derecha) y también uno catódico en (-0.26V, -0.14mA), ambos son anchos; en ningún momento la curva presenta la forma típica correspondiente al ICOP; el PCN se da alrededor de 0.78V; la línea de resistencia no se forma del todo, pero en el último ciclo se puede estimar con un valor correspondiente a 193.58Ω.
<b>Micrografía</b>	En la imagen superior, el polímero corresponde a la región oscura, de hecho, se observan partes donde se ha roto la película. En el acercamiento de la <i>figura A.31.5</i> se observan ciertos patrones similares a los de la síntesis 26, aunque muchísimo más pequeños y planos.

## SÍNTESIS #32

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Aguja	-2 a 2	4000	10	3	0.667

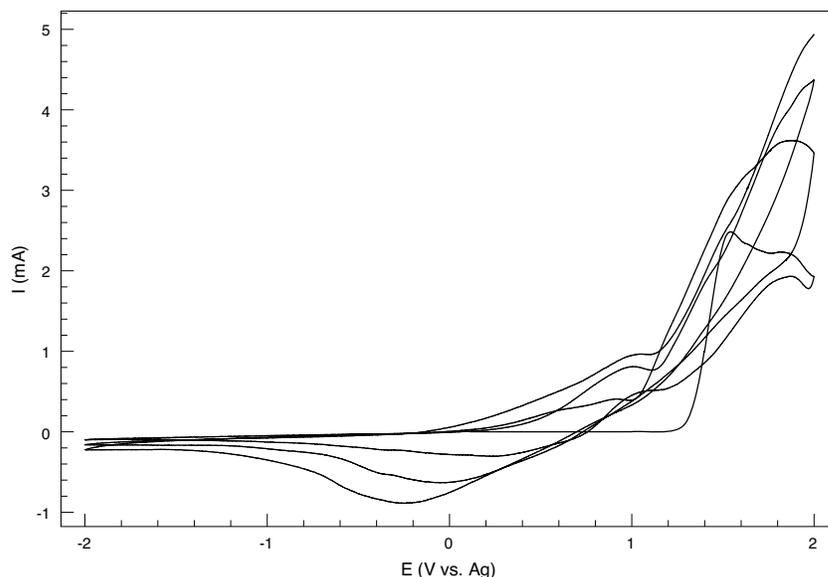


Fig. A.32.1. Voltamperograma de la síntesis.

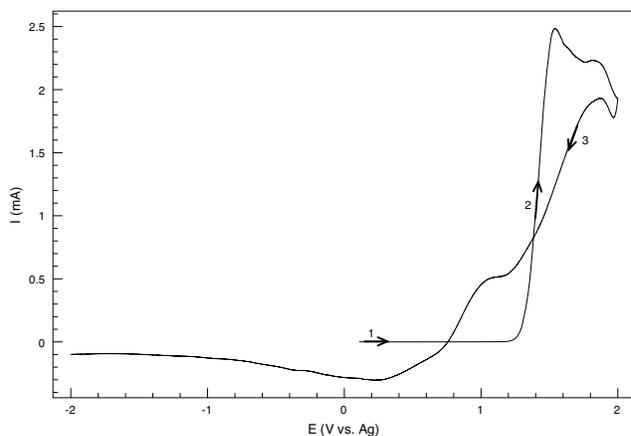


Fig. A.32.2. El primer ciclo de la síntesis.

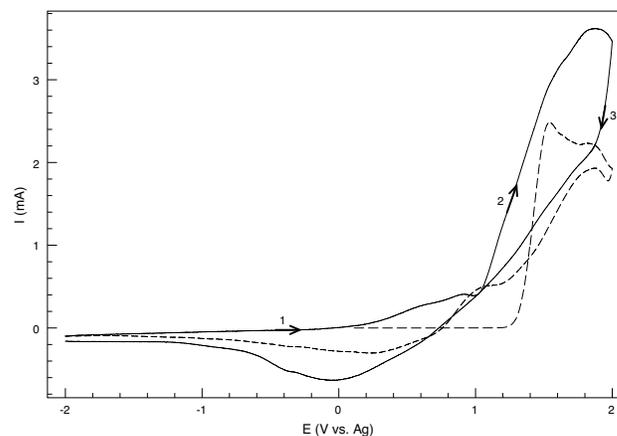


Fig. A.32.3. El segundo ciclo de la síntesis.

## OBSERVACIONES

Síntesis	Desde el ciclo 1 se observa la formación de una capa gruesa de polímero (incluso se distingue cierta textura), y también se forma la nube café en el electrolito cuando el ET se encuentra en los valores de potencial más positivos. No se aprecian propiedades electrocromáticas. Al final de la síntesis el electrolito presenta un color verde y se observan partículas en suspensión, que después de un par de horas se van al fondo del vaso y forman lo que parece un coágulo esponjoso.
Voltamperograma	En el primer ciclo (figura A.32.2) el PICOP se encuentra en 1.32V y se forma un primer pico anódico en (1.54V, 2.48mA) antes de que el barrido de la vuelta, único caso en el que se observa este fenómeno (es el único que tiene un intervalo tan abierto). En el barrido de regreso hay dos cruces en la trayectoria de corriente, el primero en 1.38V y el segundo en 0.75V. En el ciclo 2 (figura A.32.3) se observa un pico anódico en (0.91V, 0.41mA) correspondiente a la oxidación del polímero, y otro cerca de 1.9V, mucho más ancho que en el ciclo anterior; en este caso el barrido de vuelta pasa por debajo del de ida, y ambas líneas se tocan en 1.01V. En la figura A.32.1 se observa que para el ciclo 3 el pico anódico de la derecha ya no alcanza a formarse; hay un pico catódico en (-0.23V, -0.89mA) muy ancho. La corriente aumenta con cada ciclo; el PCN se da alrededor de 0.74V; A pesar de la rápida formación del polímero no se distingue la línea de resistencia.

SÍNTESIS #33

ET	Intervalo (V vs Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Aguja	-0.65 a 1.35	2000	10	25	2.778

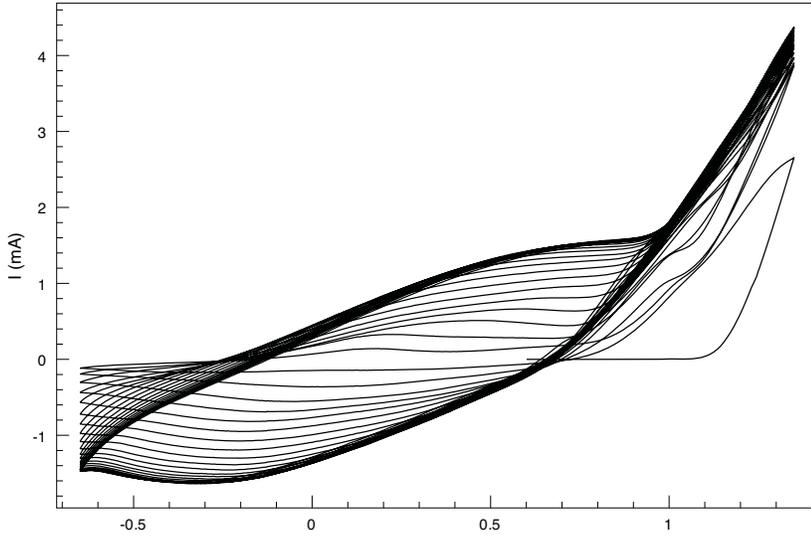


Fig. A.33.1. Voltamperograma de la síntesis.

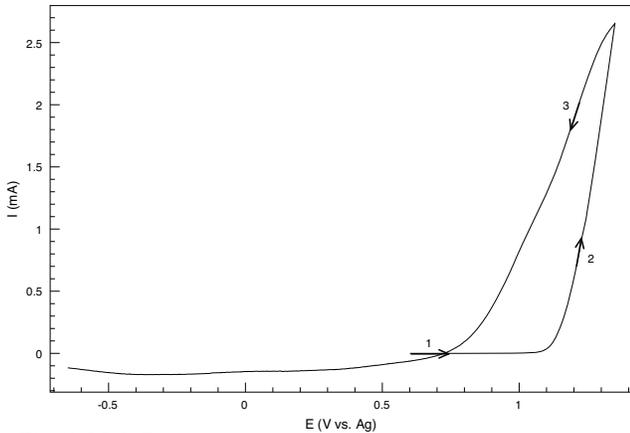


Fig. A.33.2. Primer ciclo de la síntesis.

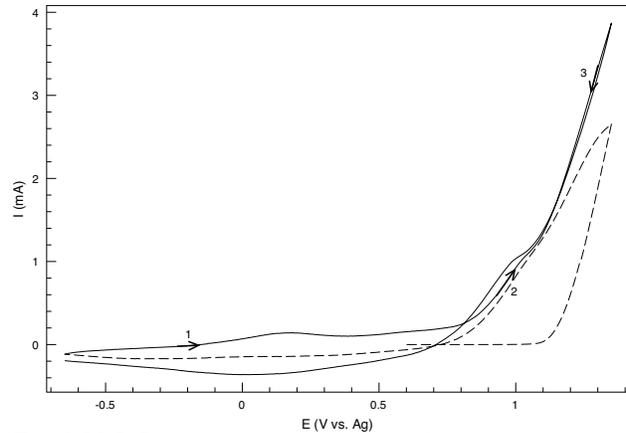


Fig. A.33.3. Segundo ciclo de la síntesis.

OBSERVACIONES	
Síntesis	Desde el primer ciclo todo el electrodo se recubre de polímero, y también se observa la nube café en el seno de la disolución, ésta aparece y desaparece en el ET o EA, dependiendo del potencial. Cuando el barrido tiene una dirección negativa, aparece en el EA en -0.65V. Cuando el barrido tiene una dirección positiva la nube se dispersa poco a poco y desaparece cuando el potencial es 0.2V. Cuando llega a 1.35V se vuelve a formar, y en el barrido en dirección negativa, se aprecia cómo la nube que se forma alrededor de ET, se mueve a través de la disolución, primero hacia abajo del vaso, para después volver al ET cuando el potencial regresa a valores más altos. Esto se repite con cada ciclo, con excepción de los últimos, cuando todo el electrolito ha cambiado a un color verde-café. No se aprecian las propiedades electrocromáticas del polímero.
Voltamperograma	En el primer ciclo (figura A.33.2) el PICOP se encuentra en 1.17V y el cruce en la trayectoria de corriente en 0.72V. En el segundo ciclo (figura A.33.3) se observa un pico anódico en (0.17V, 0.14mA) y otro cerca de 1.0V que también aparece en el barrido de vuelta, aunque solamente en dicho ciclo. En la figura A.33.1 se observa que después del ciclo 4 los picos desaparecen y que no se formó uno catódico con claridad. Se observa un aumento progresivo de la corriente hasta el ciclo 15, después permanece constante; el PCN se da en 0.7V; la línea de resistencia se forma desde el ciclo 3 y para el ciclo 22 presenta un valor equivalente a 234.3Ω.

## SÍNTESIS #34

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Aguja	-0.7 a 1.3	2000	10	5	0.556

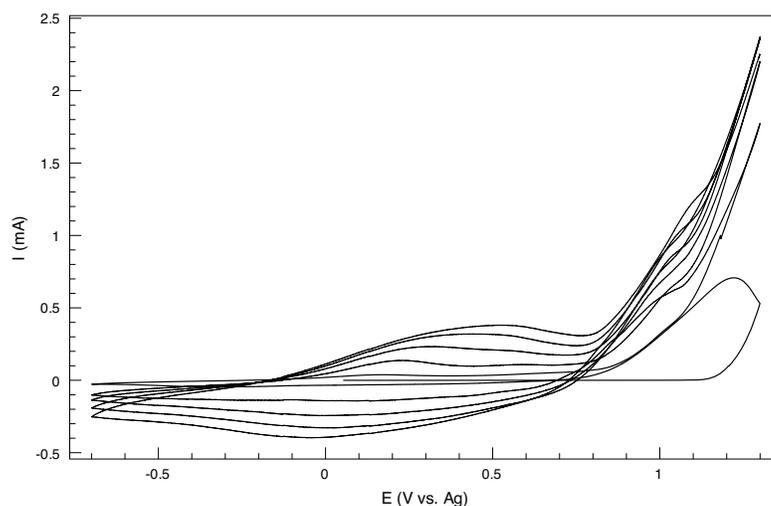


Fig. A.34.1. Voltamperograma de la síntesis.

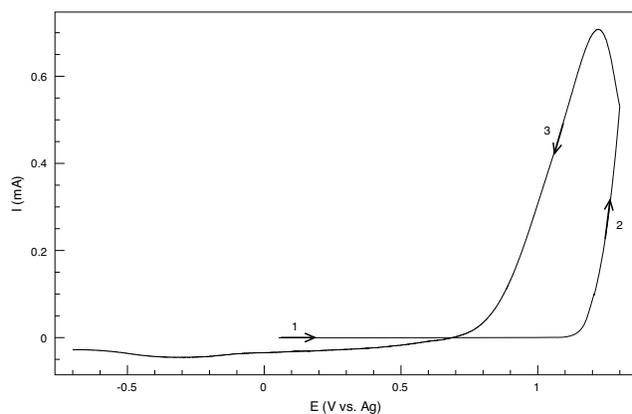


Fig. A.34.2. El primer ciclo de la síntesis.

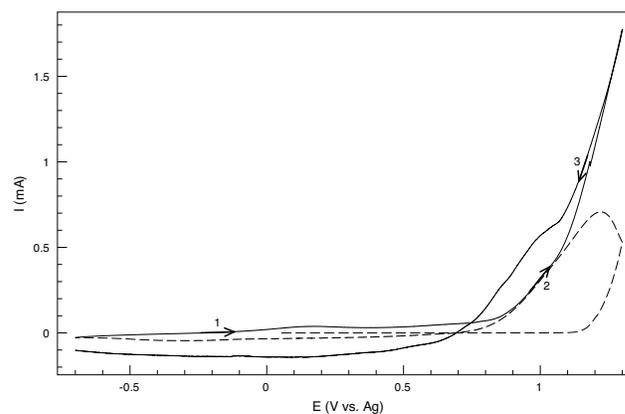


Fig. A.34.3. El segundo ciclo de la síntesis.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	En el ciclo 1 se forma polímero pero solamente de un lado del ET: el orientado hacia el EA. En el ciclo 2 se recubre todo el resto del electrodo y además aparece la nube café cuando el potencial se acerca a 1.3V, igual que en la <i>Síntesis 33</i> , sin embargo, a diferencia de la última, la nube desaparece por completo después de que el barrido pasa 0.6V (dirección negativa) y no reaparece hasta el siguiente ciclo. No se distinguen las propiedades electrocrómicas del material. El electrolito presenta un ligero cambio de color al finalizar la síntesis.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo ( <i>figura A.34.2</i> ) el PICOP se encuentra en 1.22V y el cruce en la trayectoria de corriente en 0.69V. Se observa un pico catódico mal definido en (-0.3V, -0.04mA) que desaparece en los ciclos subsiguientes, conformando una "meseta" amplia. En el segundo ciclo ( <i>figura A.34.3</i> ) apenas se observa un pico anódico (0.17V, 0.04mA). También se observa un cruce de la curva en 0.75V. En el ciclo 3 ( <i>figura A.34.1</i> ) se define mejor el pico anódico en (2.3V, 0.14mA), aunque para el ciclo 4 ya no se distingue; se observa un hombro alrededor de 1.0V; se observa un aumento progresivo de la corriente durante toda la síntesis; hay un desplazamiento del pico anódico principal; el cruce con el PCN se da alrededor de 0.74V; la línea de resistencia se forma con claridad desde el ciclo 3, y para el ciclo 5 el tiene un valor equivalente a 140.34Ω.

SÍNTESIS #35

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Aguja	-0.75 a 1.25	2000	10	5	0.556

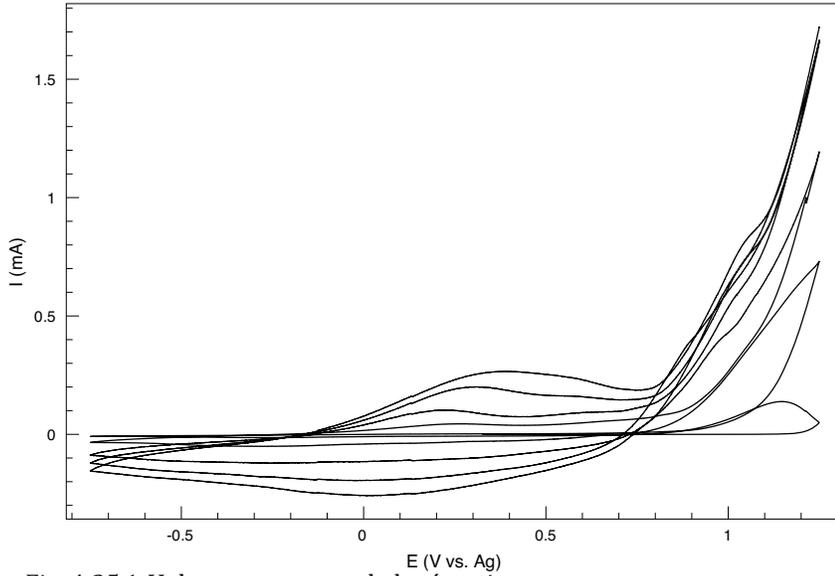


Fig. A.35.1. Voltamperograma de la síntesis.

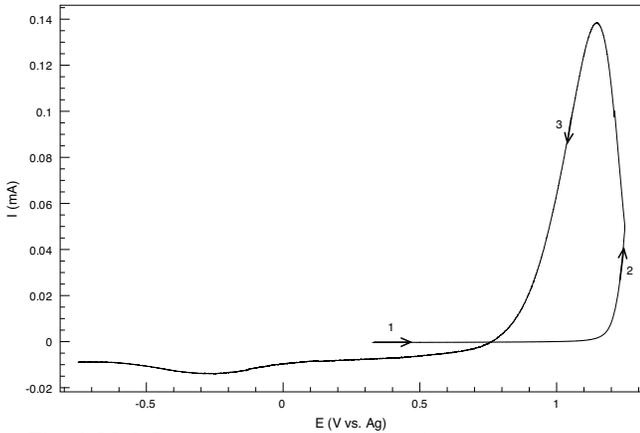


Fig. A.35.2. Primer ciclo de la síntesis.

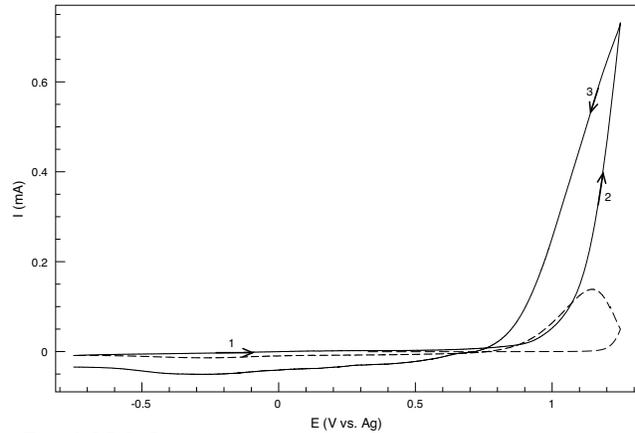


Fig. A.35.3. Segundo ciclo de la síntesis.

OBSERVACIONES	
Síntesis	El polímero se forma desde el ciclo 1, pero no recubre todo el electrodo, y también parece una capa aparentemente más delgada. Con el resto de los ciclos se cubre el resto del electrodo. No se observan propiedades electrocrómicas del electrodo. Hay un ligero cambio de coloración en el electrolito soporte al finalizar la síntesis, aunque en este caso no se observan partículas suspendidas en el medio.
Voltamperograma	En el primer ciclo (figura A.35.2) el PICOP se da en 1.21V; el cruce en la trayectoria de corriente se da en 0.76V; se observa un pico catódico muy difuso en (-0.27V, -0.01mA) que pronto desaparece formando una “meseta”. En el segundo ciclo (figura A.35.3) no se observa con claridad algún pico anódico y la curva tiene una forma similar a la del primero, lo que indica un crecimiento lento del polímero. Hay otro cruce de trayectorias en 0.76V. En la figura A.35.1 se observa que en el ciclo 3 hay un pico anódico (0.26V, 0.04mA), aunque se pierde en los siguientes ciclos porque se ensancha. Se observa un aumento progresivo de la corriente durante toda la síntesis. El PCN se encuentra alrededor de 0.73V; la línea de resistencia se forma en el ciclo 4, y permanece en el 5, donde tiene un valor equivalente a 292.26Ω.

## SÍNTESIS #36

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Aguja	-0.8 a 1.2	2000	10	5	0.556

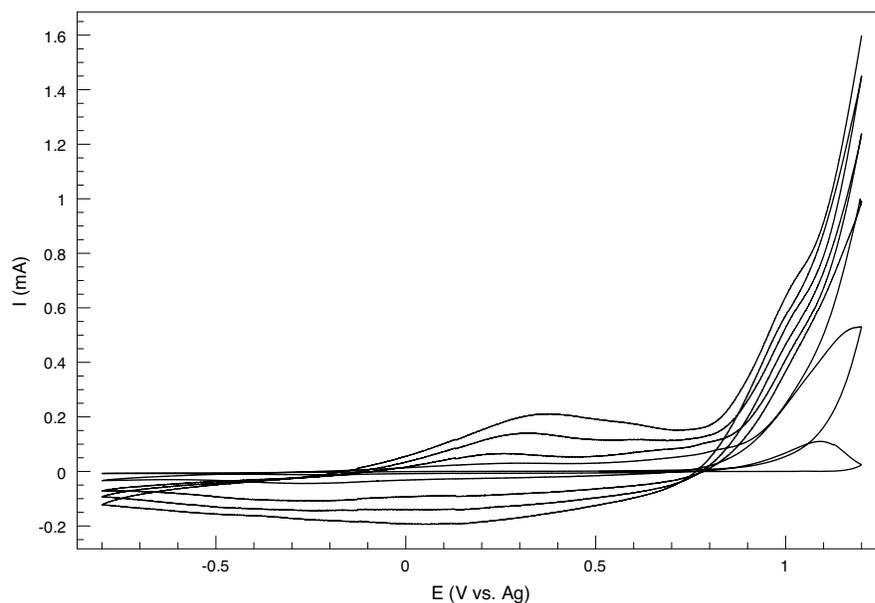


Fig. A.36.1. Voltamperograma de la síntesis.

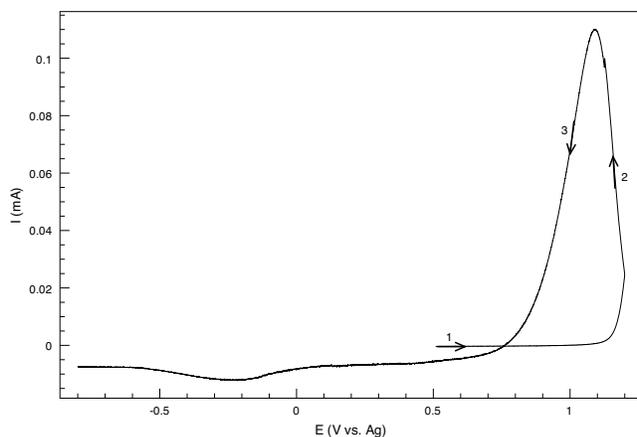


Fig. A.36.2. El primer ciclo de la síntesis.

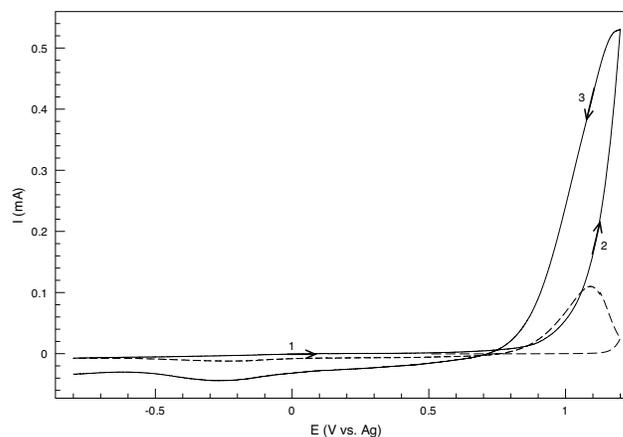


Fig. A.36.3. El segundo ciclo de la síntesis.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	El polímero se forma desde el primer ciclo en zonas aisladas del electrodo, y en menor cantidad que en la síntesis #45. En este caso sí se observan las propiedades electrocromáticas del polímero en los primeros ciclos. Al final de la síntesis todo el ET se ha cubierto de polipirrol. El electrolito parece inalterado al finalizar la síntesis.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo ( <i>figura A.36.2</i> ) el PICOP se encuentra en 1.17V y el cruce en la trayectoria de corriente en 0.76V. Se observa un pico catódico mal definido en (-0.22V, -0.01mA). En el segundo ciclo ( <i>figura A.36.3</i> ) no se observa con claridad pico anódico alguno. Se observa un cruce de trayectorias en 0.75V. En la <i>figura A.36.1</i> se observa que es hasta el ciclo 4 que se define un pico anódico en (0.25V, 0.06mA), que se hace ancho en los siguientes ciclos; se observa un aumento progresivo de la corriente durante toda la síntesis; el PCN se encuentra alrededor de 0.77V; la línea de resistencia apenas se forma en el último ciclo, con un valor de resistencia equivalente a 288.07Ω.

SÍNTESIS #37

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Aguja	-0.85 a 1.15	2000	10	5	0.556

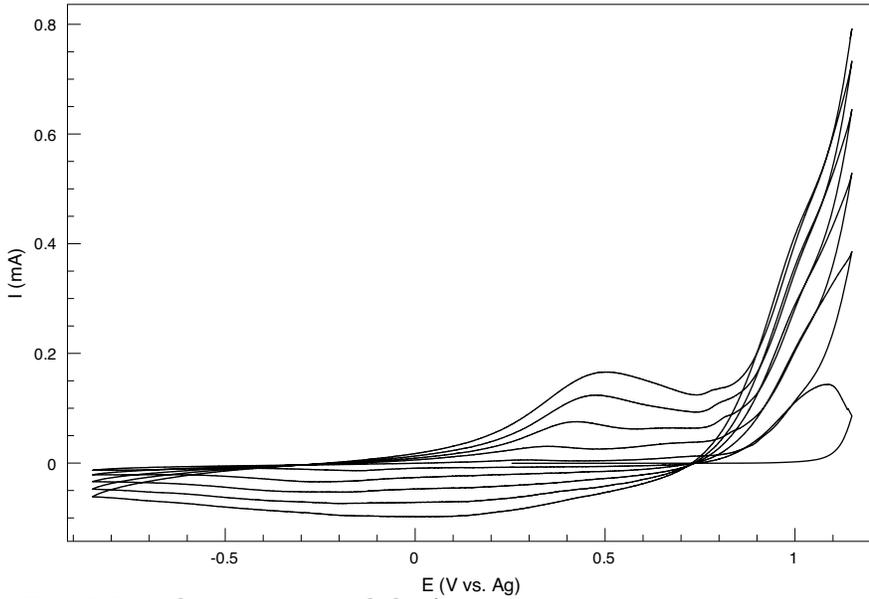


Fig. A.37.1. Voltamperograma de la síntesis.

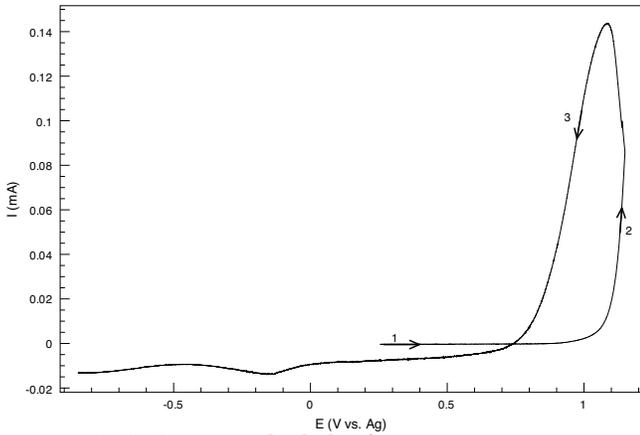


Fig. A.37.2. Primer ciclo de la síntesis.

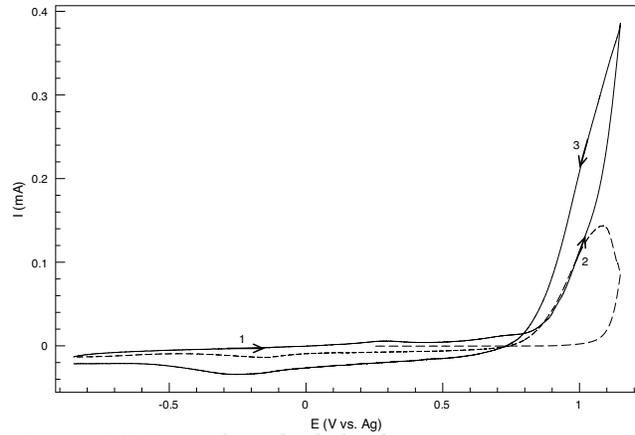


Fig. A.37.3. Segundo ciclo de la síntesis.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	En el primer ciclo se forma polímero en algunas zonas aisladas, y en baja cantidad. En este mismo ciclo se observan las propiedades electrocrómicas del material, aunque para el segundo ciclo ya no se aprecian. Al finalizar la síntesis todo el ET se ha cubierto de polipirrol. El electrolito parece inalterado al finalizar la síntesis.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo (figura A.37.2) el PICOP se encuentra en 1.11V y el cruce en la trayectoria de corriente en 0.74V. Se observa un pequeño pico catódico en (-0.15V, -0.01mA). En el segundo ciclo (figura A.37.3) apenas se alcanza a ver el pico anódico característico en (0.29V, 0.005mA); también se observa un cruce de la línea en 0.79V. En la figura A.37.1 se observa que en el ciclo 3 se define mejor el pico anódico y se forma el hombro en (0.84V, 0.06mA). Se observa un aumento progresivo de la corriente durante toda la síntesis. Los picos se hacen más anchos, sin embargo, en este caso el pico anódico permanece mejor definido que en los anteriores. El PCN se encuentra alrededor de 0.74V. Al hacer una estimación de la línea de resistencia en el último ciclo (que no se forma del todo), el valor que resulta es 503.89Ω.

## SÍNTESIS #38

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Aguja	-0.9 a 1.1	2000	10	10	1.11

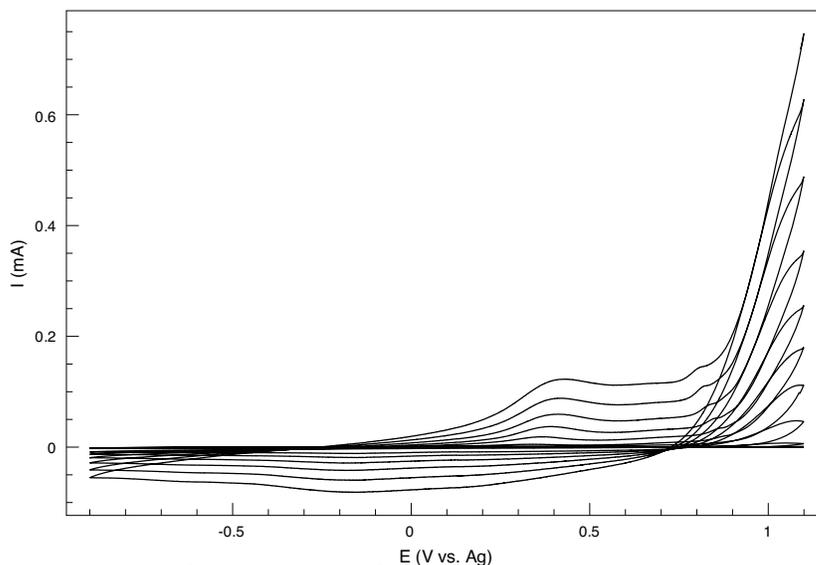


Fig. A.38.1. Voltamperograma de la síntesis.

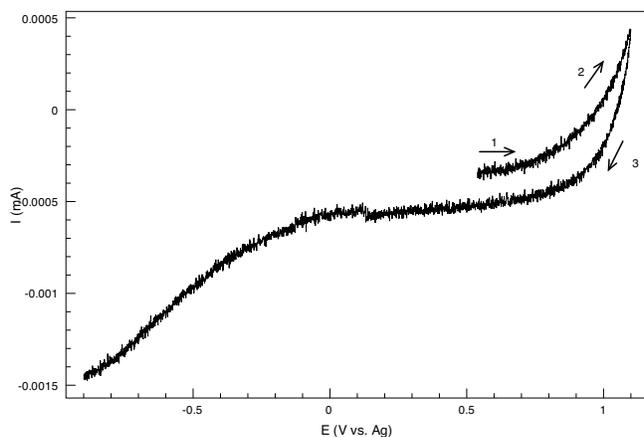


Fig. A.38.2. El primer ciclo de la síntesis.

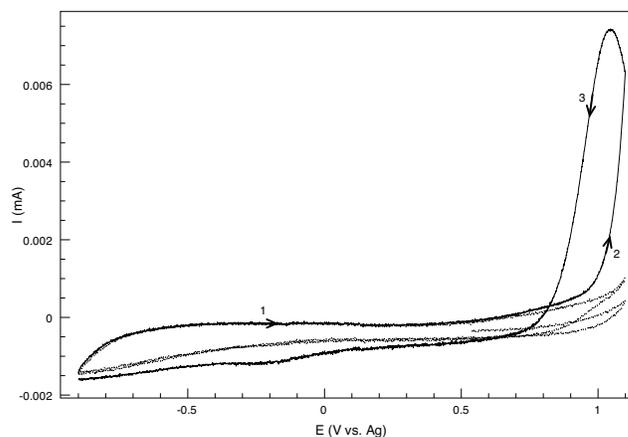


Fig. A.38.3. El tercer ciclo de la síntesis.

OBSERVACIONES	
Síntesis	Hasta el ciclo 3 se observa la formación del pirrol (en este caso olvidé agitar la disolución después de añadir el monómero). No se distinguen las propiedades electrocromáticas del material. El electrolito permanece inalterado al finalizar la síntesis.
Voltamperograma	En el primer ciclo ( <i>figura A.38.2</i> ) no se encuentra PICOP, no hay cruce en la trayectoria de corriente. En el segundo ciclo tampoco parece haber una oxidación del monómero como en los otros casos, sin embargo, la corriente alcanza valores mayores a los del ciclo anterior. Es hasta el ciclo 3 ( <i>figura A.38.3</i> ) que se observa el PICOP en 1.04V y en el mismo ciclo un cruce en 0.82V; no se observan picos. Los ciclos subsiguientes ( <i>figura A.38.1</i> ) son muy similares entre sí, lo que indica el crecimiento lento del polímero; es hasta el ciclo 6 que se observan un pico anódico en (0.34V, 0.005mA), un hombro en (0.88V, 0.02 mA) y un pico catódico en (-0.16V, -0.02mA), todos muy pequeños, pero crecen y se definen conforme progresa la síntesis. Se observa un aumento progresivo de la corriente durante toda la síntesis. Los picos se hacen un poco más anchos y el catódico incluso desaparece; prácticamente no hay desplazamiento de los picos. El PCN se encuentra alrededor de 0.72V y, a diferencia de otros casos, las líneas prácticamente pasan sobre el mismo punto; la línea de resistencia no se forma del todo, pero para el ciclo 10 se puede estimar con un valor de 447.88Ω.

## SÍNTESIS #39

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Aguja	-0.9 a 1.1	2000	10	20	2.222

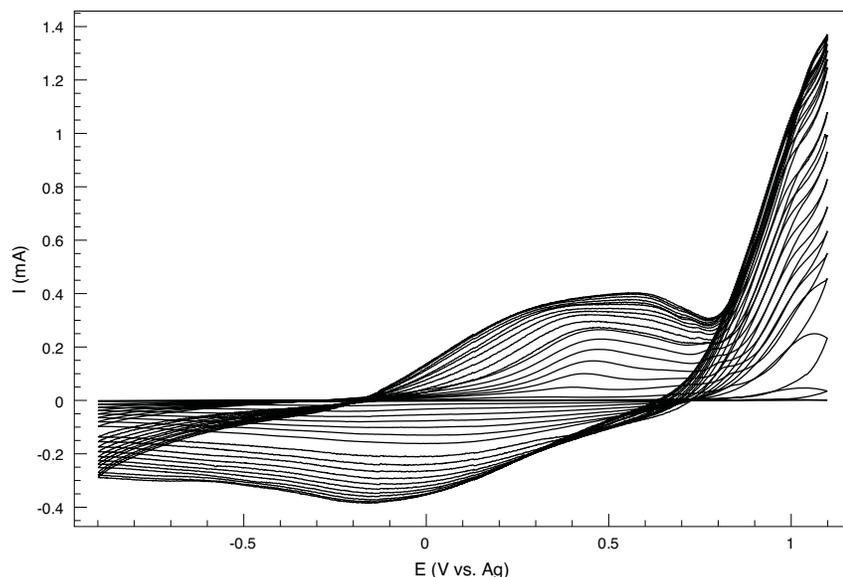


Fig. A.39.1. Voltamperograma de la síntesis.

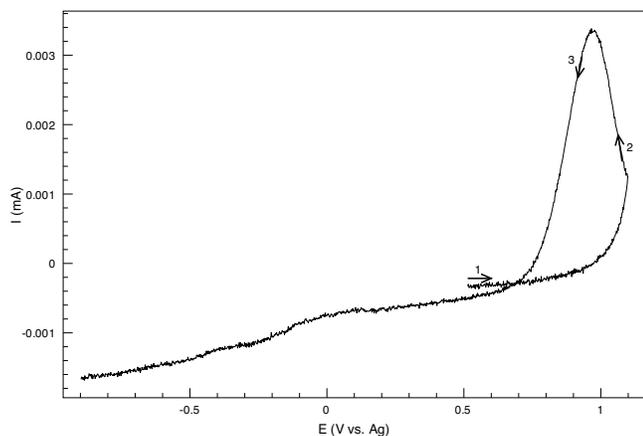


Fig. A.39.2. El primer ciclo de la síntesis.

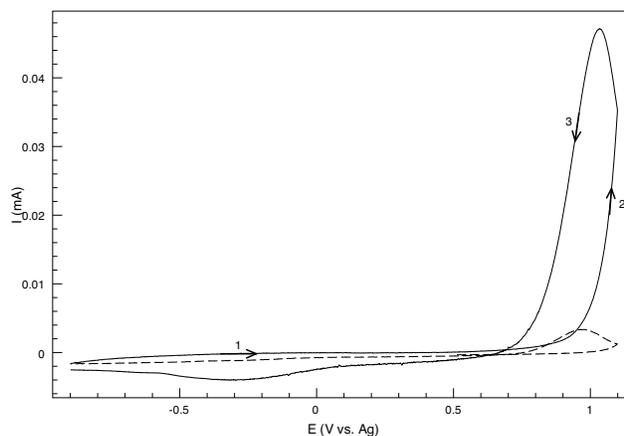


Fig. A.39.3. El segundo ciclo de la síntesis.

OBSERVACIONES	
Síntesis	El polímero se observa sobre el ET a partir del ciclo 5, en zonas aisladas (que inicialmente se encuentran en el lado opuesto de EA) que se extienden con cada ciclo. Conforme pasan los ciclos se van formando nuevas zonas con polímero pero al final de la síntesis no se cubrió todo el electrodo con polipirrol. No se observan las propiedades electrocromáticas. El electrolito permanece inalterado al final de la síntesis.
Voltamperograma	En el primer ciclo (figura A.39.2) el PICOP se da en 1.06V; hay un cruce en la trayectoria de corriente en 0.69V. En el segundo ciclo (figura A.39.3) la forma de la curva es la típica del ICOP, igual que en primer ciclo, pero alcanza una corriente mucho mayor (lo mismo sucede en los primeros 5 ciclos); se ve un pico catódico muy ancho en (-0.31V, -0.004) que desaparece rápidamente en los ciclos que siguen. En la figura A.39.1 el primer ciclo se ve simplemente se ve como una franja horizontal en 0mA; es hasta el ciclo 5 que se alcanza a ver un pico anódico en (0.4V, 0.05mA) y un hombro en (0.84V, 0.1mA); los picos anódicos crecen y se hacen más anchos conforme progresa la síntesis, y desde el ciclo 11 ya es tan ancho que parecieran dos picos en uno; casi no hay desplazamiento de los picos; el PCN se da alrededor de 0.7V; la línea de resistencia se distingue bien a partir del ciclo 15, y en el último ciclo tiene un valor equivalente a 258.33Ω.

## SÍNTESIS #40

ET	Intervalo (V)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Aguja	-1.1 a 1.1	2200	10	20	2.444

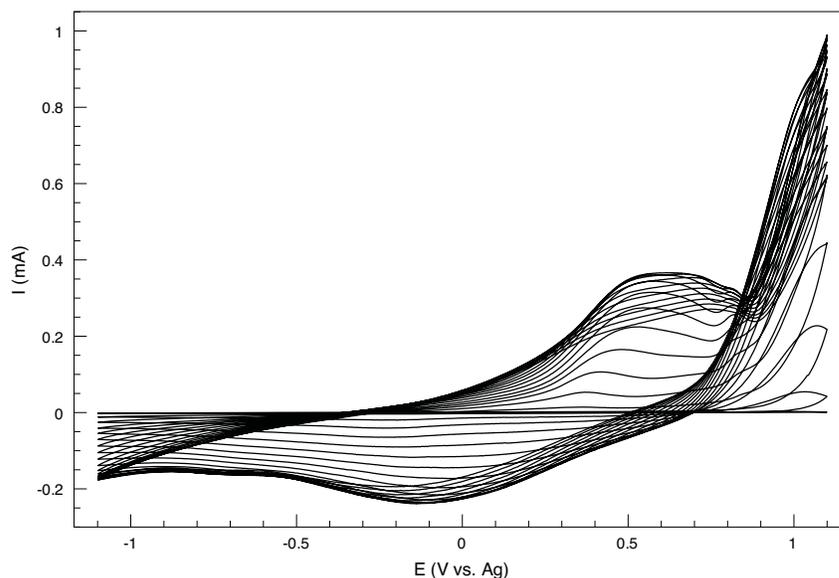


Fig. A.40.1. Voltamperograma de la síntesis.

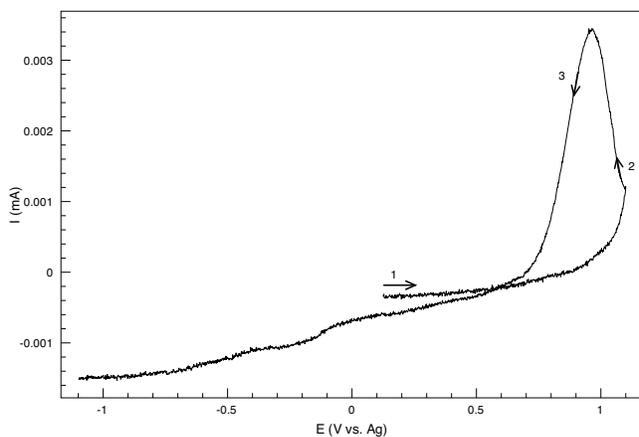


Fig. A.40.2. Primer ciclo de la síntesis.

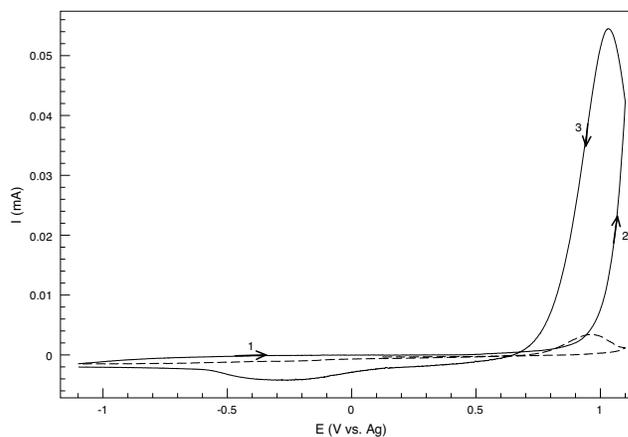


Fig. A.40.3. Segundo ciclo de la síntesis.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	El polímero crece mediante zonas aisladas en el ET. No se distinguen las propiedades electrocrómicas del material. El electrolito parece inalterado al final de la síntesis. Al terminar la síntesis, había menor cantidad de electrodo dentro del electrolito, seguramente debido a la evaporación del disolvente.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo ( <i>figura A.40.2</i> ) el PICOP se da en <b>1.07V</b> ; hay un cruce en la trayectoria de corriente en <b>0.58V</b> ; este primer ciclo es casi idéntico al de la <i>Síntesis 39</i> . En el segundo ciclo ( <i>figura A.40.3</i> ) la forma de la curva es la típica del ICOP, similar a la del primer ciclo, pero alcanza una corriente mucho mayor, esto es indicador del crecimiento lento del polímero; hay un pico catódico muy ancho en <b>(-0.27V, -0.004mA)</b> que desaparece rápidamente en los ciclos que siguen. En la <i>figura A.40.1</i> el primer ciclo se ve simplemente se ve como una línea horizontal en 0mA; es hasta el ciclo 5 que se alcanza a ver un pico anódico en <b>(0.37V, 0.05mA)</b> y un hombro en <b>(0.84V, 0.1mA)</b> , justo donde hay un cruce; los picos anódicos crecen y se hacen más difusos conforme progresa la síntesis; la corriente aumenta progresivamente hasta el ciclo 13, después empieza a disminuir, mientras esto sucede, los picos se aplanan; el PCN se da alrededor de <b>0.66V</b> ; la línea de resistencia no se forma del todo pero puede estimarse para el último ciclo, con un valor de <b>595.93Ω</b> .

SÍNTESIS #41

ET	Intervalo (V vs. Ag)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Aguja	-0.95 a 1.05	2000	10	11	1.22

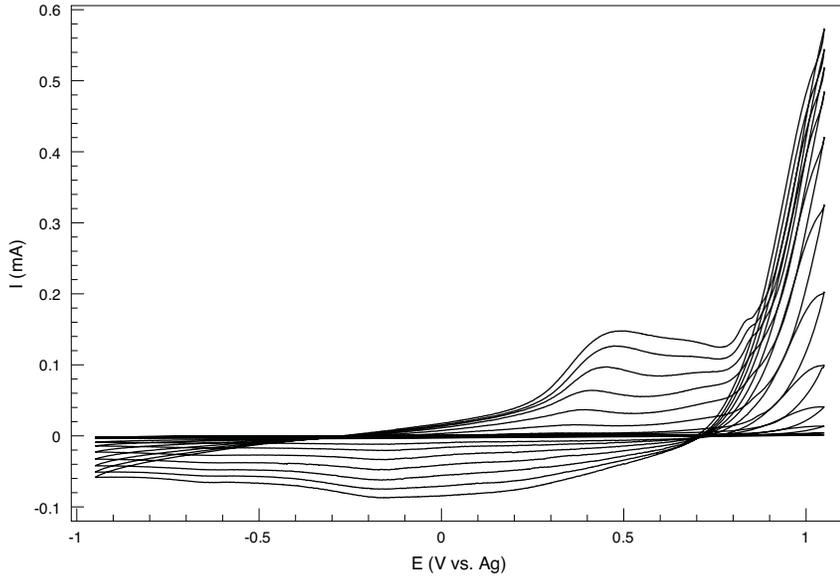


Fig. A.41.1. Voltamperograma de la síntesis.

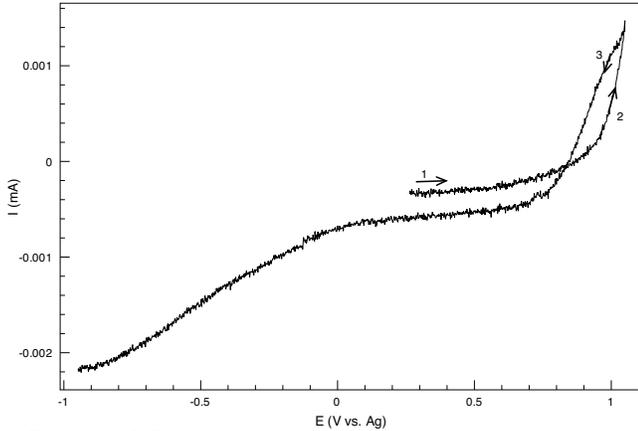


Fig. A.41.2. Primer ciclo de la síntesis.

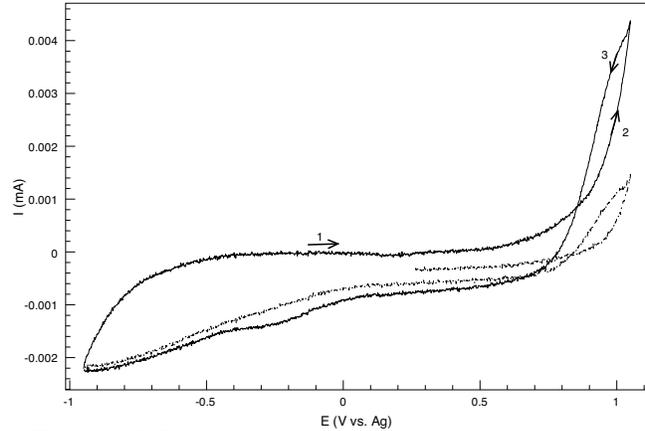


Fig. A.41.3. Segundo ciclo de la síntesis.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	En los seis primeros ciclos no se alcanza a ver polipirrol sobre el ET, sin embargo, en el voltamperograma la corriente aumenta con cada ciclo. En el ciclo 7 se alcanzan a ver algunos puntos sobre el electrodo donde comienza a crecer el polímero. Se llegan a ver algunos cambios de color en el material pero con mucho trabajo. El electrolito permanece inalterado durante la síntesis.
<b>Voltamperograma</b>	En el ciclo 1 (figura A.41.2) el PICOP se encuentra en 1.02V aunque con valores muy bajos de corriente; hay un cruce en la trayectoria de corriente en 0.83V. El segundo ciclo (figura A.41.3) presenta una curva con forma muy similar a la primera (lo mismo sucede con los primeros 7 ciclos), señal de que el crecimiento del polímero es lento; el cruce en este ciclo es en 0.85V; La figura A.41.1 muestra que con cada ciclo la corriente aumenta hasta el final de la síntesis, aunque es hasta el ciclo 7 que se alcanza a ver un pico anódico en (0.37V, 0.015mA), un hombro en (0.87V, 0.06mA) y un pico catódico en (-0.16V, -0.03mA), todos muy pequeños; mientras que los picos anódicos crecen y se definen conforme progresa la síntesis, el catódico desaparece rápidamente. Los primeros ciclos no pueden distinguirse entre sí porque la corriente es baja. El PCN se encuentra en 0.7V; la línea de resistencia no se forma del todo, pero en el último ciclo se puede estimar un valor equivalente de 288.07Ω.

## SÍNTESIS #42

ET	Intervalo (V vs. Ag/AgCl)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Aguja	-1 a 1	2000	10	20	2.222

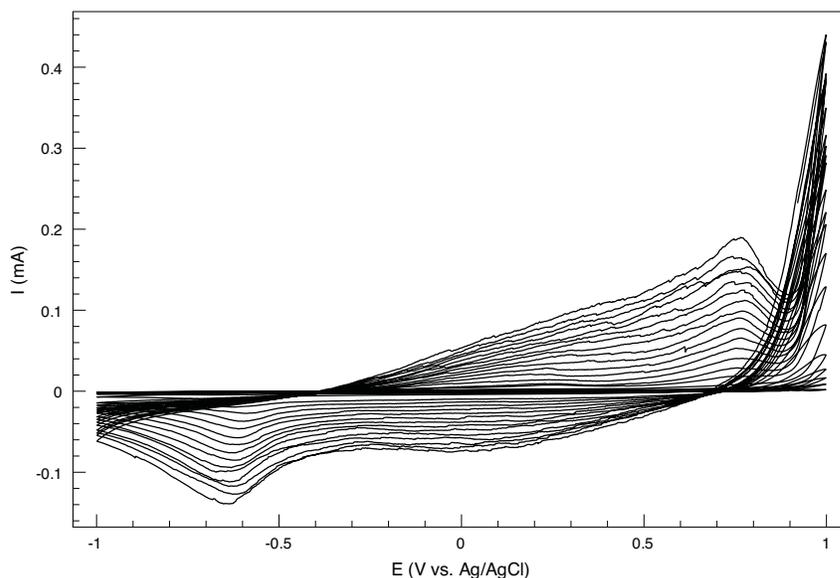


Fig. A.42.1. Voltamperograma de la síntesis.

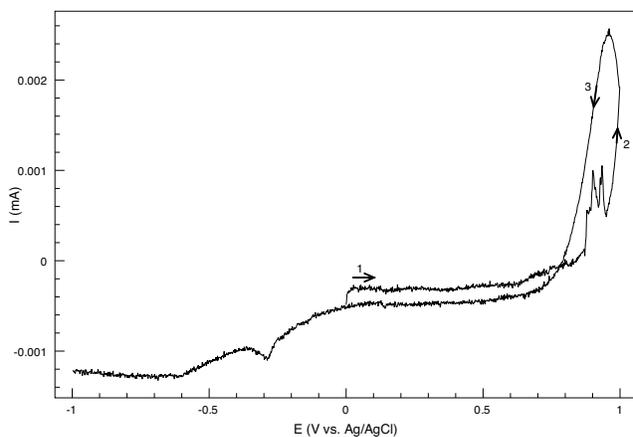


Fig. A.42.2. Primer ciclo de la síntesis.

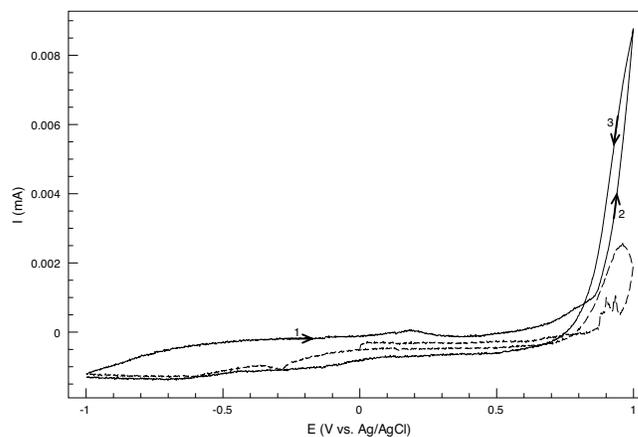


Fig. A.42.3. Segundo ciclo de la síntesis.

OBSERVACIONES	
Síntesis	Al ciclo 4 todavía no se observa polímero sobre el electrodo a pesar de que en el voltamperograma parece haberse formado desde el primero. A partir del ciclo 7 se observa el polímero que se ha formado en zonas aisladas del ET y al finalizar la síntesis todo queda cubierto. No se distinguen las propiedades electrocromáticas del material. El electrolito soporte queda inalterado.
Voltamperograma	En el primer ciclo (figura A.42.2) el PICOP se encuentra en 0.97V y el cruce en la trayectoria de corriente en 0.78V. En el segundo ciclo (figura A.42.3) se alcanza a percibir un pico anódico en 0.19V y un hombro en 0.8V que no se distingue con claridad; el primero desaparece pronto y el segundo se define conforme pasan los ciclos. Para el ciclo 8 (figura A.42.1) el hombro ahora tiene forma de pico, y está en (0.76V, 0.03mA). También se distingue en dicho ciclo el pico catódico en (-0.58V, -0.03mA). En esta síntesis el pico anódico de la derecha es el más prominente. Se observa un aumento progresivo de la corriente eléctrica hasta el final de la síntesis. No se observa desplazamiento y tampoco ensanchamiento de los picos formados. El PCN se encuentra alrededor de 0.64V. En el ciclo 20 la línea de resistencia tiene un valor equivalente a 396.8Ω.

## SÍNTESIS #43

ET	Intervalo (V vs. Ag Cl)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Aguja	-1 a 1	2000	10	25	2.778

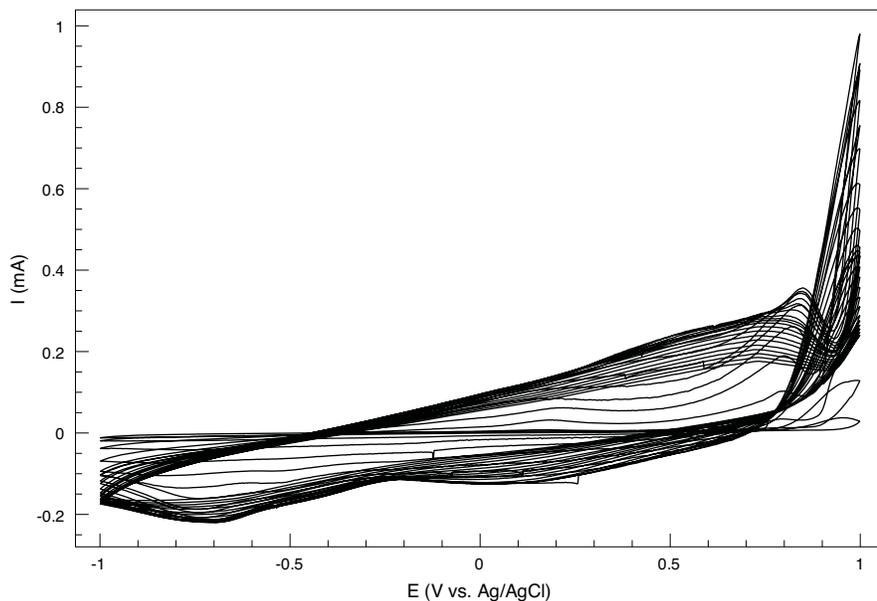


Fig. A.43.1. Voltamperograma de la síntesis.

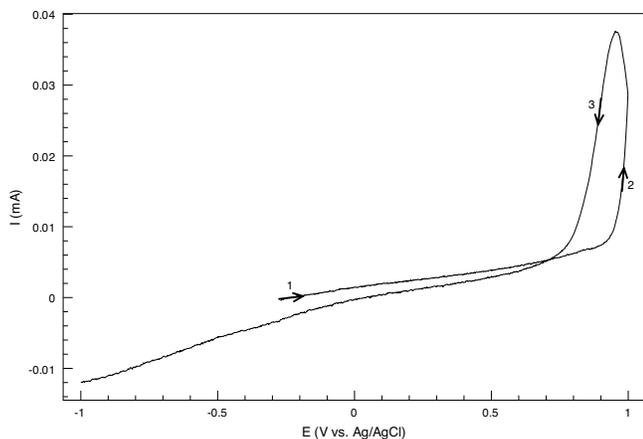


Fig. A.43.2. El primer ciclo de la síntesis.

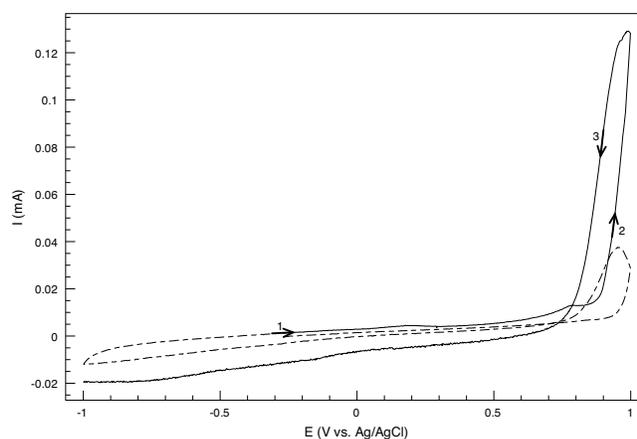


Fig. A.43.3. El segundo ciclo de la síntesis.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	El polímero crece a partir de zonas aisladas y comenzando por la parte inferior del electrodo. Al final de la síntesis todo el ET está cubierto de polipirrol. No se distinguen las propiedades electrocromáticas del material. No hay cambio en el electrolito soporte al finalizar la síntesis.
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo ( <i>figura A.43.2</i> ) el PICOP se encuentra en <b>0.97V</b> y el cruce en la trayectoria de corriente en <b>0.71V</b> . En el segundo ciclo ( <i>figura A.43.3</i> ) apenas se observa un pico anódico en ( <b>0.78V, 0.01mA</b> ). La forma de la curva es muy similar a la del ciclo 1, con un cruce de la trayectoria en <b>0.79V</b> . Es hasta el ciclo 4 ( <i>figura A.43.1</i> ) que se ve con claridad el pico anódico en ( <b>0.18V, 0.03mA</b> ), sin embargo, pronto se ensancha y pierde definición. En esta síntesis el pico anódico de la derecha es siempre el más prominente. Hasta el ciclo 7 se observa con claridad un pico catódico en ( <b>-0.73V, -0.16mA</b> ). Se observa un aumento progresivo de la corriente eléctrica hasta el ciclo 9, después comienza a disminuir lentamente. No se observa un desplazamiento de los picos. A partir del ciclo 14, los picos ya no se distinguen y la forma de la curva se va aplanando poco a poco hasta el último ciclo; el PCN se encuentra alrededor de <b>0.69V</b> . En ningún ciclo se forma con claridad la línea de resistencia, sin embargo sí se puede hacer una estimación en el ciclo 24, con un valor equivalente a <b>715.3Ω</b> .

## SÍNTESIS #44

ET	Intervalo (V vs. Ag/AgCl)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Aguja	-1 a 1	2000	10	25	2.778

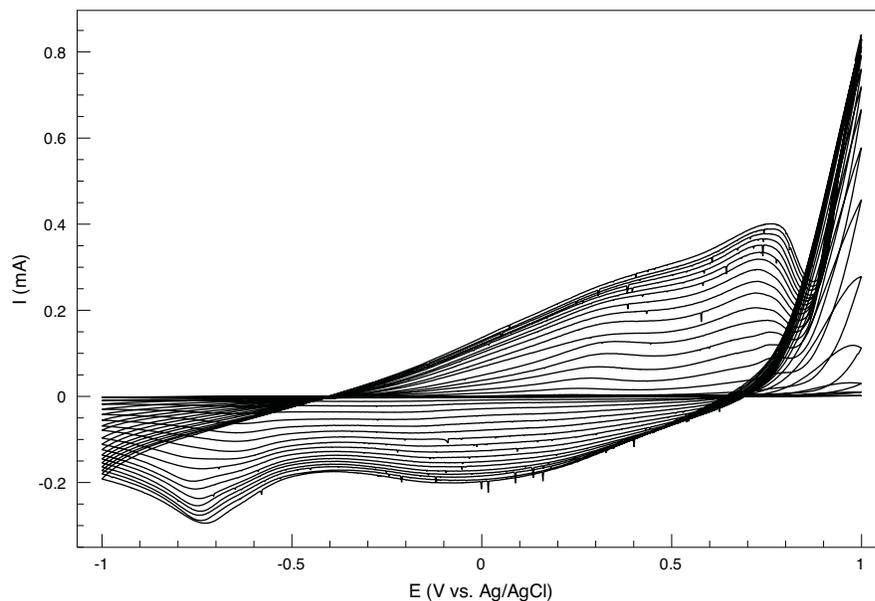


Fig. A.44.1. Voltamperograma de la síntesis.

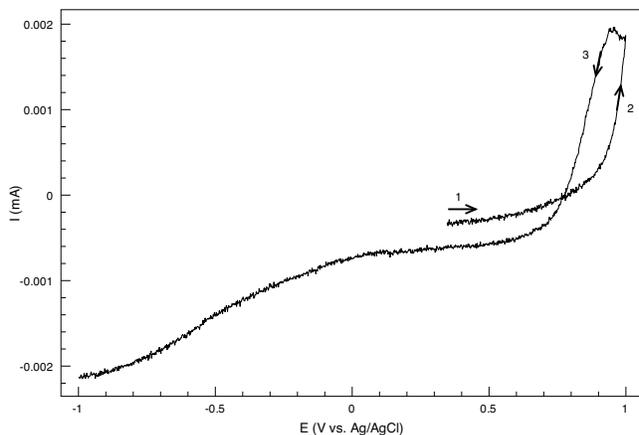


Fig. A.44.2. Primer ciclo de la síntesis.

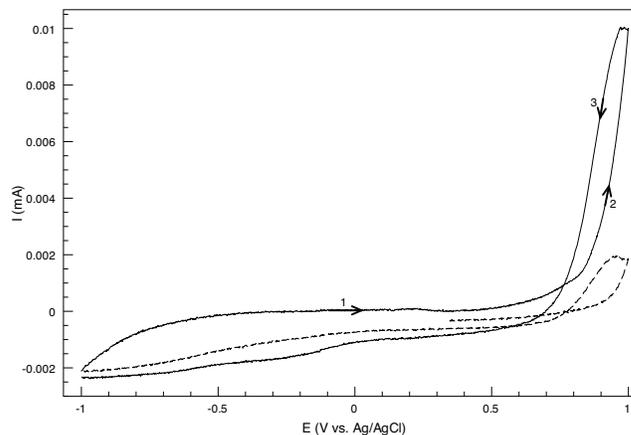


Fig. A.44.3. Segundo ciclo de la síntesis.

OBSERVACIONES	
Síntesis	El polímero se observa sobre el ET hasta el ciclo 11, a pesar de que el voltamperograma muestra que se forma desde el primer ciclo. No se aprecian las propiedades electrocromáticas del material. El polímero crece en zonas aisladas del electrodo. En el ER se forma un sólido blanco en la parte de la membrana porosa. Al finalizar la síntesis el electrolito queda inalterado.
Voltamperograma	En el primer ciclo (figura A.44.2) el PICOP se encuentra en 0.96V y el cruce en la trayectoria de corriente en 0.77V. En el segundo ciclo (figura A.44.3) no se observa con claridad pico alguno; la forma de la curva en dicho ciclo es muy similar a la del primero, debido al crecimiento lento del polímero. Es hasta el ciclo 6 (figura A.44.1) que se ven dos picos anódicos, uno en (0.26V, 0.02mA) y otro en (0.79V, 0.05mA), además de un pico catódico en (-0.65V, -0.04mA); desde el ciclo 13, el primer pico anódico se ensancha y al final de la síntesis solamente se observa el segundo. Se observa un aumento progresivo de la corriente eléctrica hasta el final de la síntesis. No se observa desplazamiento pero sí ensanchamiento de los picos formados; el PCN se encuentra alrededor de 0.68V; en el ciclo 20, la línea de resistencia tiene un valor equivalente a 251.37Ω.

## SÍNTESIS #45

ET	Intervalo (V vs. Ag/AgCl)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Aguja	-1.2 a 1	2200	10	25	3.056

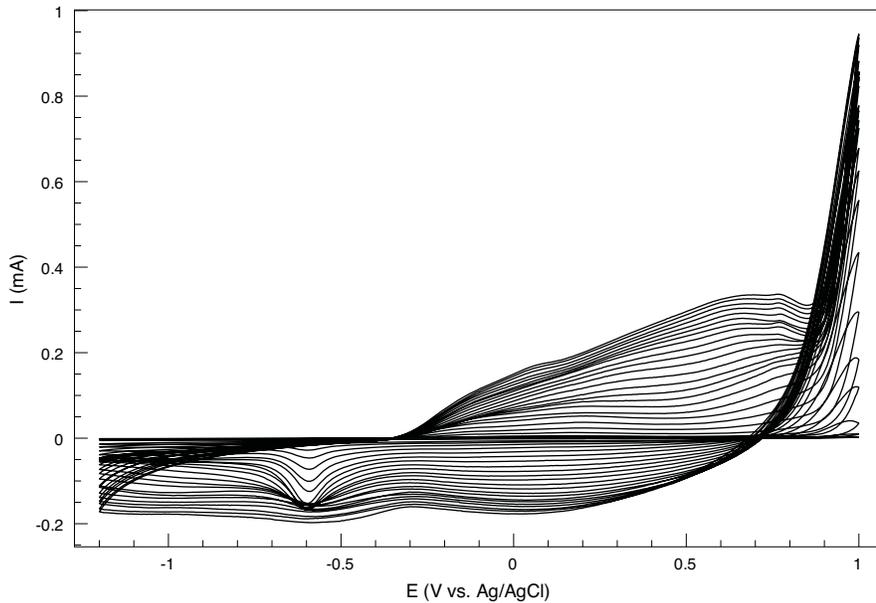


Fig. A.45.1. Voltamperograma de la síntesis.

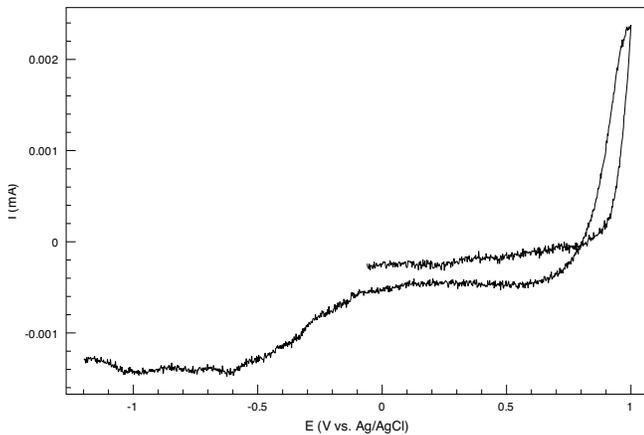


Fig. A.45.2. El primer ciclo de la síntesis.

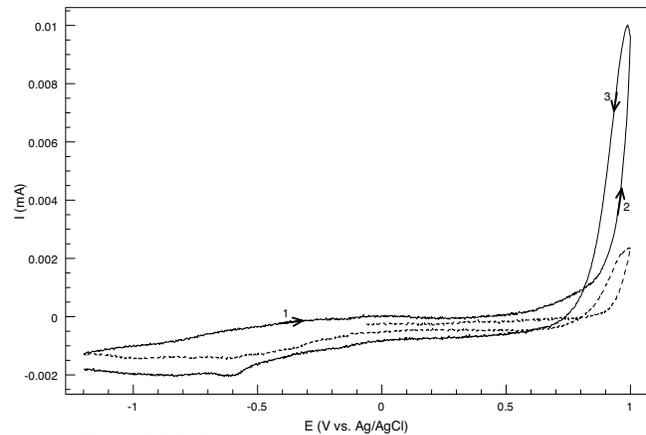


Fig. A.45.3. El segundo ciclo de la síntesis.

OBSERVACIONES	
Síntesis	El polímero crece en zonas aisladas del electrodo, al finalizar la síntesis, solamente un lado del ET está cubierto de polipirrol, el lado que ve a la pared del vaso. No se distinguen las propiedades electrocrómicas del material. El electrolito queda inalterado al finalizar la síntesis.
Voltamperograma	En el primer ciclo ( <i>figura A.45.2</i> ) el PICOP se encuentra en <b>0.96V</b> y el cruce en la trayectoria de corriente en <b>0.8V</b> . La curva del segundo ciclo ( <i>figura A.45.3</i> ) tiene una forma muy similar a la del primero, lo que indica que el polímero crece lentamente; se observa un pico catódico en <b>-0.6V, -0.002mA</b> ), pero no así picos anódicos; también hay un cruce en la trayectoria en <b>0.81V</b> . En la <i>figura A.45.1</i> se observa que el pico catódico en <b>-0.6V</b> crece, se define bien, y después del ciclo 14 se ensancha. Alrededor de <b>0.2V</b> y <b>0.78V</b> se perciben picos anódicos, pero nunca se definen con claridad. Se observa un aumento progresivo de la corriente eléctrica durante toda la síntesis. No se observa un desplazamiento de los picos. A partir del ciclo 16, los picos se hacen más anchos. El PCN se encuentra alrededor de <b>0.7V</b> ; En el ciclo 25 la línea de resistencia tiene un valor equivalente a <b>206.9Ω</b> .

## SÍNTESIS #46

ET	Intervalo (V vs. Ag/AgCl)	Ventana (mV)	Rapidez (mV/s)	# Ciclos	Tiempo (h)
Plano	-1 a 1	2000	10	12	1.33

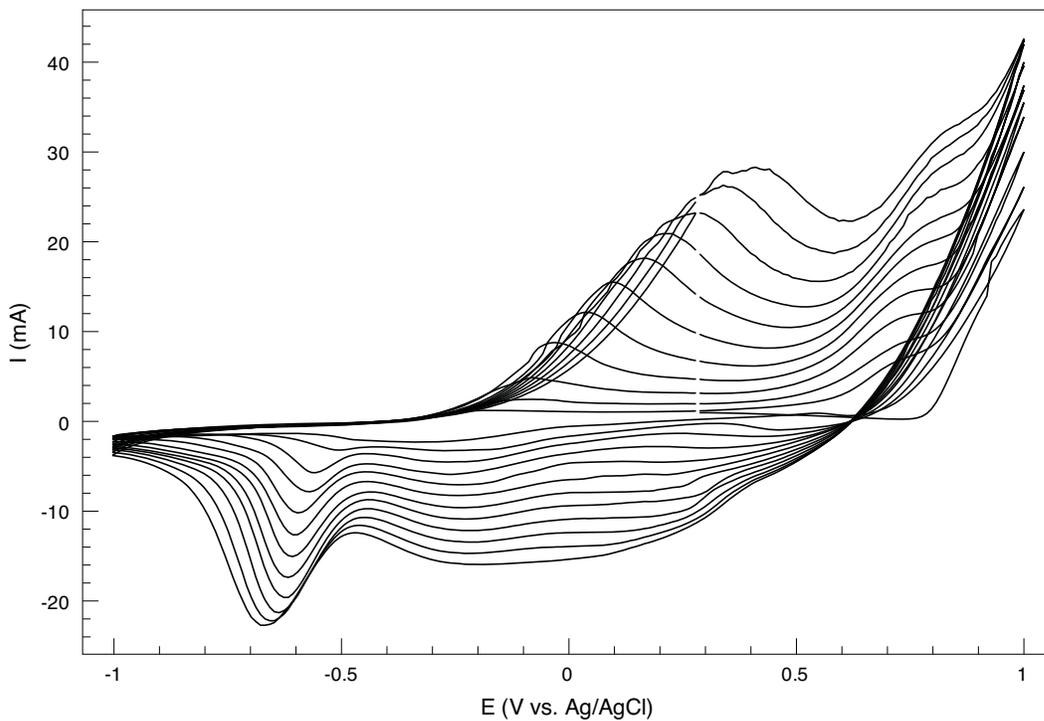


Fig. A.46.1. Voltamperograma de la síntesis.

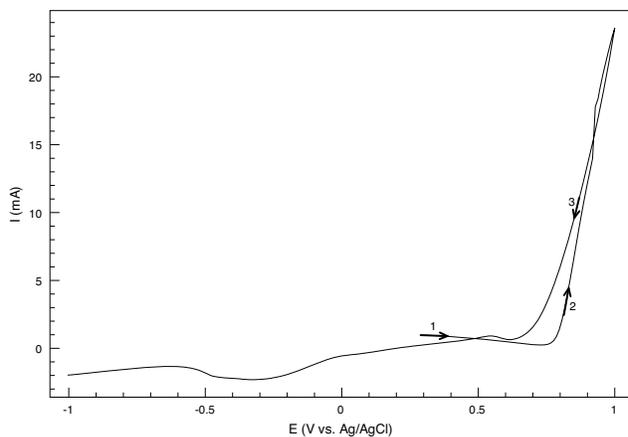


Fig. A.46.2. El primer ciclo de la síntesis.

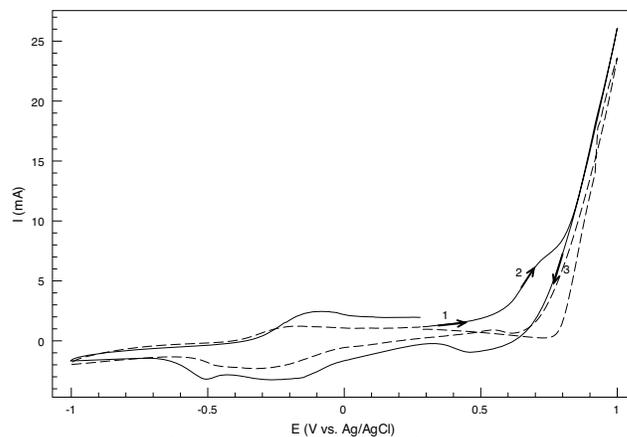


Fig. A.46.3. El segundo ciclo de la síntesis.

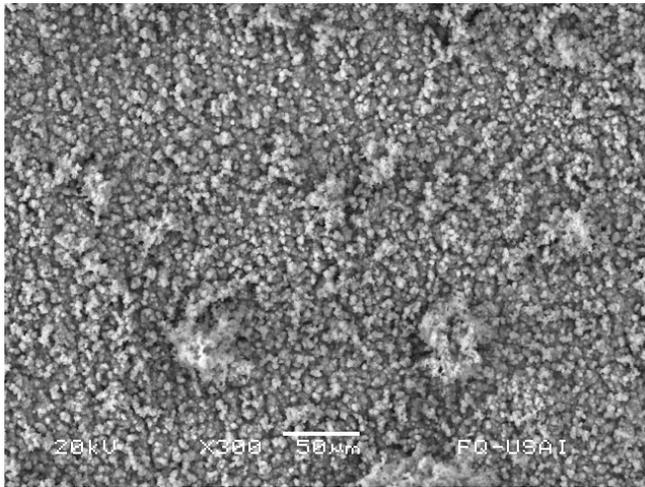


Fig. A.46.4. Micrografía del polímero a 600X

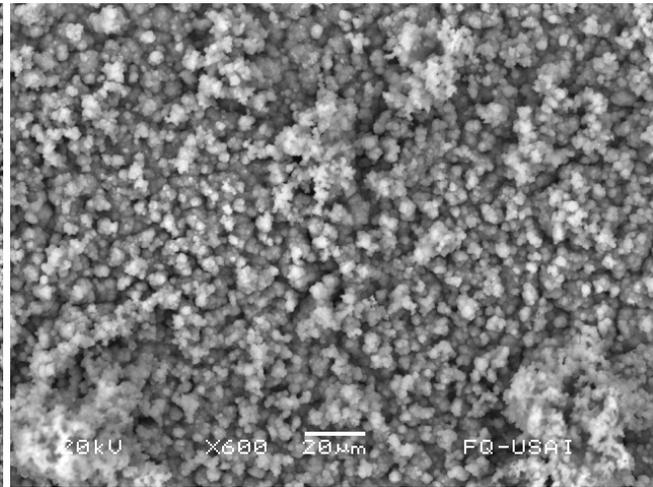


Fig. A.46.5. Micrografía del polímero a 1500X

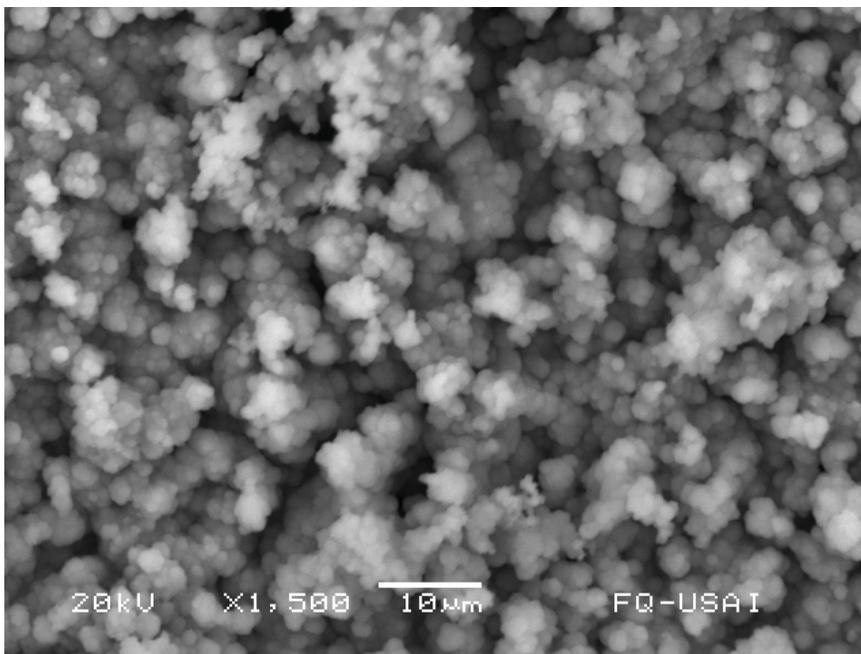


Fig. A.46.6 Micrografía del polímero a 300X.

OBSERVACIONES	
<b>Síntesis</b>	Se formó el polímero sobre todo el ET como una capa uniforme y homogénea. Éste no se separó del electrodo ni se fragmentó después de terminada la síntesis
<b>Voltamperograma</b>	En el primer ciclo ( <i>figura A.46.2</i> ) el PICOP se encuentra en <b>0.79V</b> ; en el barrido de regreso (dirección negativa), la trayectoria de corriente cruza dos veces con la que corresponde al barrido de ida (dirección positiva), en <b>0.92V</b> y en <b>0.49V</b> . En el segundo ciclo ( <i>figura A.46.3</i> ) se observan picos anódicos en <b>(-0.17V, 1.22mA)</b> y <b>(0.73V, 6.88mA)</b> , y catódicos en <b>(0.46V, -0.96mA)</b> , <b>(-0.17V, -3.14mA)</b> y <b>(-0.5V, -3.2mA)</b> . Para el resto de los ciclos, se observan los picos característicos de la respuesta redox del polipirrol con un aumento progresivo de la corriente eléctrica y un desplazamiento del valor de potencial donde se encuentran ( <i>figura A.46.1</i> ); para los picos principales: el anódico se desplaza de <b>-0.17V</b> a <b>0.4V</b> y el catódico de <b>-0.5V</b> a <b>-0.67V</b> , lo que implica un desplazamiento de <b>0.57V</b> , y <b>0.17V</b> ; el PCN se encuentra alrededor de <b>0.6V</b> ; a partir del ciclo 2 se forma la línea de resistencia, que para el ciclo 7 tiene un valor equivalente a <b>7.98Ω</b> .
<b>Micrografía</b>	Los depósitos obtenidos presentan una estructura uniforme, con solamente algunas irregularidades en la morfología ( <i>figuras A.46.4</i> y <i>A.46.5</i> ), compuesta de pequeñas unidades globulares de diámetro promedio cercano a <b>1µm</b> ( <i>figura A.46.6</i> ). La estructura general del polímero se aprecia muy porosa, lo que explica el por qué del aumento constante de la corriente eléctrica durante toda la síntesis.