

Máster en Electroquímica. Ciencia y Tecnología

Trabajo Fin de Máster

Título:

Estudio espectro-electro-gravimétrico de films de PEDOT

Esteban Guillén Bas

Huelva, Julio 2019



Máster en electroquímica. Ciencia y Tecnología

Esteban Guillén Bas

2019

Estudio espectro-electro-gravimétrico de films de PEDOT

Nombre y filiación del profesor/a director/a del TFM y del tutor/a en su caso.

- Director: José Juan García Jareño, Departamento de Química Física. Universitat de Valencia
- Tutora: Teresa Pineda Rodríguez, Departamento de Química Física y Termodinámica aplicada. Universidad de Córdoba.

Firma estudiante,

Firma director,

Firma tutora,

Resumen

El poli (3,4-etilendioxitiofeno) ha sido ampliamente estudiado hasta ahora debido a su buena conductividad eléctrica, baja densidad y su uso en sensores y supercondensadores eléctricos. La polimerización de 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) se llevó a cabo en una solución 0,1 M de LiClO_4 y 0,05 M de 3,4-etilendioxitiofeno en medio acuoso mediante cronoamperometría. La caracterización del polímero se realizó acoplado el análisis de video-digital RGB con cronoamperometría y voltamperometría cíclica, también se caracterizaron, mediante microbalanza electroquímica de cuarzo (EQCM), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), espectroscopia UV-Vis y Ac-electrogravimetría en una disolución de 0.1M LiClO_4 . El presente trabajo, ha permitido proponer un posible mecanismo de oxidación y reducción para este sistema, con la participación de aniones y cationes en diferentes intervalos de potencial. Se ha estudiado por primera vez este sistema, mediante la técnica acoplada Video-Digital RGB, así como por Ac-electrogravimetría (MIS) en estas condiciones experimentales

Abstract

Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) has been widely studied so far due to its good electrical conductivity, low density and its use in sensors and electrical supercapacitors. Polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) was carried out in a 0.1 M solution of LiClO_4 and 0.05 M of 3,4-ethylenedioxythiophene in aqueous medium by chronoamperometry. The characterization of the polymer was done by coupling the RGB video-digital analysis with chronoamperometry and cyclic voltammetry, also characterized by electrochemical quartz microbalance (EQCM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), UV-Vis spectroscopy and Ac-electrogravimetry in a 0.1M LiClO_4 solution. The present work, has allowed to propose a possible mechanism of oxidation and reduction for this system, with the participation of anions and cations in different potential intervals. This system has been studied for the first time, using the coupled technique Video-Digital RGB, as well as Ac-electrogravimetry (MIS) in these experimental conditions.

Índice

1. Introducción	1
1.1 Polímeros conductores.....	1
1.2 Video-digital RGB.....	2
1.2 Fundamentos de las técnicas empleadas	3
1.2.1 Voltamperometría cíclica (VC)	3
1.2.2 Cronoamperometría (CA).	6
1.2.3 Microbalanza electroquímica de cuarzo.....	7
1.2.3.1. Función de transferencia cruzada en régimen de corriente continua: <i>F(dm/dQ)</i>	8
1.2.4 Espectroscopia UV-Vis in situ	8
1.2.5 Espectroscopia de impedancia electroquímica y de masa.	9
2. Antecedentes del tema	13
3. Objetivos	15
4. Parte experimental	15
4.1 Sustancias químicas e instrumental.....	15
4.1.1 Reactivos	15
4.1.2 Instrumental	15
4.2 Procedimientos experimentales	16
4.2.1 Preparación de los electrodos	16
4.2.2 Electrodeposición del PEDOT	16
4.2.3 Voltamperometría cíclica	16
4.2.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica y espectroscopía de impedancia de masa.....	16
4.2.5 Análisis RGB y tratamiento matemático de los resultados.....	17
5. Resultados obtenidos	19
6. Análisis y discusión	27

7. Conclusiones	42
Agradecimientos.....	44
8. Bibliografía	45
9. Anexos	51
Anexo I: Efecto del electrolito, efecto del catión. KClO_4	51

1. Introducción

1.1 Polímeros conductores

Los polímeros son macromoléculas compuestas por subunidades llamadas monómeros. Dentro de estos, los polímeros conductores permiten la conducción eléctrica a causa de la deslocalización π de electrones en su estructura¹⁻³.

Ejemplos de polímeros conductores son el Poliacetileno (PA), el Politiofeno (PTh), la Polianilina (PANI), el Polipirrol (PPy), Poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), Poli(p-fenileno vinileno) (PPV) o el Polifenileno y Poliparafenileno (PPP), todos ellos se caracterizan por tener una alta conductividad eléctrica, buenas propiedades magnéticas, mecánicas y ópticas^{4,5}. Los métodos de obtención son variados, se puede realizar una síntesis química⁶, síntesis electroquímica^{7,8}, método fotoquímico⁹, método de concentración por emulsión⁴, inclusión⁴, polimerización en estado sólido⁴, polimerización por plasma^{4,10} y polimerización por pirólisis⁴.

Estos polímeros pueden sufrir oxidaciones o reducciones parciales acompañadas por el movimiento de iones desde/hacia el interior del polímero para permitir compensar el exceso de carga eléctrica. La oxidación parcial de la cadena π de un polímero orgánico acompañada por la inserción de aniones se conoce como *p-doping*. Por el contrario, la reducción parcial de la cadena π del polímero orgánico se denomina *n-doping*.¹¹

El resultado final será un polímero conductor con posibles aplicaciones como supercondensadores, diodos emisores de luz, celdas solares, sensores, transistores, inhibidores de la corrosión, Láseres utilizados en televisores planos, sustancias antiestáticas para films fotográficos, en pantallas de teléfonos móviles y televisores, baterías, condensadores compactos, revestimientos antiestáticos y dispositivos electrocrómicos^{4,5}.

1.2 Video-digital RGB

La técnica Video-digital RGB consiste en la adquisición de imágenes consecutivas mediante la grabación de un video digital durante el desarrollo de una experiencia electroquímica. Esto permite tener un registro visual de los cambios de color que tienen lugar en la superficie de los electrodos¹².

Las imágenes digitales registradas son un conjunto finito de pequeños elementos direccionables o píxeles. En el espacio de color RGB, el color de un píxel está construido por la combinación de rojo, verde y azul (los colores primarios) usando el método aditivo¹².

Es importante tener en cuenta que los canales R,G,B proporcionan información de las señales espectroscópicas sobre 650 nm, 510 nm y 475 nm, respectivamente, y por tanto puede considerarse una forma de obtener información espectroelectroquímica¹².

Para almacenar información de imágenes en una computadora, cada canal de color usa 8 bits de información lo que permite dividir la intensidad de color en 256 niveles, es decir, los niveles de intensidad van desde 0 a 255. El nivel 0 es el color de más baja intensidad cuando el color correspondiente está apagado y el nivel 255 es la intensidad de color más alta cuando el color correspondiente es completamente brillante.¹²

Así, una imagen digital es una representación numérica compuesta por tres matrices de datos que contienen información de la intensidad de color rojo, verde y azul. Con el fin de no trabajar directamente con todos los valores de la matriz, la imagen se puede caracterizar estadísticamente por una intensidad media (R o I_R , G / I_G y B / I_B) y una desviación estándar ($stdR$, $stdG$, $stdB$) para cada color mostrado en la figura 1 ¹².

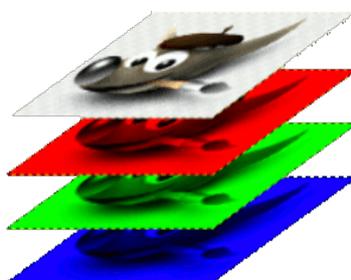


Figura 1. Descomposición de una imagen en sus respectivos canales RGB, rojo, verde y azul ¹⁸.

Como ejemplo sencillo consideremos el caso donde cada píxel de la imagen del electrodo solo puede tener color (1) o color (2).

Por tanto, la intensidad media de color vendrá dada por

$$\bar{I} = (n_1 I_1 + n_2 I_2) / n_T \quad (1)$$

y la desviación estándar

$$std(I) = ((n_1(I_1 - \bar{I})^2 + n_2(I_2 - \bar{I})^2) / n_T)^{1/2} \quad (2)$$

siendo n_i el número de píxeles del color i ($i = 1$ o 2), n_T el número total de píxeles y I_i , la intensidad característica de color (1 o 2), para un cambio de color del color 1 al color 2 ¹³.

La utilidad de esta forma de estudiar distintos tipos de sistemas ha sido probada en artículos previos. En particular se ha comprobado que:

- Es posible investigar la distribución espacial de las reacciones electroquímicas que implican un cambio de color mediante el análisis de diferentes regiones en la superficie del electrodo simultáneamente¹⁴.
- La intensidad de color derivada con el tiempo $\left(\frac{dI}{dt}\right)$ mostró una buena relación con los picos y hombros del voltamperograma identificando reacciones intermedias del polímero estudiado¹⁴.
- La desviación estándar de la intensidad del color puede estar relacionada con la homogeneidad del color de la superficie¹⁴ y es un parámetro de interés en algunos estudio cinéticos^{12,13}.

1.2 Fundamentos de las técnicas empleadas

En el presente trabajo se hará uso de diferentes técnicas: cronoamperometría para realizar el depósito, voltamperometría, espectroscopía UV-Vis, electrogravimetría, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y Ac-electrogravimetría para caracterizar el PEDOT.

Para poder realizar una mejor interpretación de los resultados experimentales obtenidos se introducirán los fundamentos teóricos básicos de estas técnicas.

1.2.1 Voltamperometría cíclica (VC)

Durante un experimento voltamperométrico se hace variar de manera lineal el potencial aplicado al electrodo de trabajo, desde un potencial inicial hasta un potencial final. Simultáneamente se mide la variación de la intensidad de corriente como función del potencial aplicado a cada instante, una sola vez si es un barrido lineal o bien, llegado a ese potencial final, la velocidad de barrido

cambia de signo y continua el experimento hasta alcanzar el potencial inicial, pudiéndose repetir este ciclo diversas veces, voltamperometría cíclica. La representación gráfica de la variación de la intensidad de corriente con el potencial aplicado se conoce como curva voltamperométrica o voltamperograma^{15,16}.

Durante un experimento de voltamperometría lineal el potencial aplicado ($E(t)$) varía linealmente con el tiempo de acuerdo a

$$E(t) = E_i + v \cdot t \quad (3)$$

Donde E_i representa el potencial inicial, t el tiempo y v la velocidad de barrido definida como

$$v = \frac{dE(t)}{dt} \quad (4)$$

Dentro de la voltamperometría, el caso particular donde tanto la sustancia oxidada como la reducida permanecen adsorbidas sobre la superficie del electrodo permite obtener ecuaciones sencillas que describen la variación de corriente con el potencial aplicado siempre que se considere un sistema Nerstiano, es decir, que la relación entre las concentraciones superficiales de especie oxidada y reducida (Γ_O y Γ_R) vienen determinadas por la ecuación de Nerst en cada instante^{15,16}:

$$\frac{\Gamma_O(t)}{\Gamma_R(t)} = \left(\frac{b_O}{b_R}\right) \exp\left(\frac{nF}{RT}(E - E^{o'})\right) = \theta(t) \quad (5)$$

donde $b_O = \exp(-\Delta G_{ads,O}^0)$ y $b_R = \exp(-\Delta G_{ads,R}^0)$

Además, puede considerarse que la concentración total superficial (Γ_{total}) no varía a lo largo del tiempo, ya que tanto la especie oxidada como reducida quedan adsorbidas sobre la superficie del electrodo:

$$\Gamma_O(t) + \Gamma_R(t) = \Gamma_{total} \quad (6)$$

Por tanto, la concentración de especie oxidada vendrá dada por la siguiente expresión:

$$\Gamma_O(t) = \Gamma_{total} \left(\frac{\theta(t)}{1 + \theta(t)}\right) \quad (7)$$

La velocidad de conversión de O a R estará relacionada con la intensidad de corriente por:

$$\frac{i}{nFA} = -\frac{\partial\Gamma_O(t)}{\partial t} = \frac{\partial\Gamma_R(t)}{\partial t} \quad (8)$$

Así, a partir de las ecuaciones anteriores se obtiene una expresión para la intensidad de corriente en cualquier instante:

$$i = \frac{n^2 F^2 A \Gamma_{total} v}{RT} \frac{\theta(t)}{[1 + \theta(t)]^2} \quad (9)$$

Siendo n el número de electrones participantes, F la constante de Faraday, A el área del electrodo, R la constante de los gases ideales, T la temperatura y v la velocidad de barrido.

Se obtienen fácilmente expresiones para la intensidad de pico, i_p , potencial de pico, E_p , y anchura de semipico, $\omega_{1/2}$:

$$i_p = \frac{n^2 F^2 A \Gamma_{total} v}{4RT} \quad (10)$$

$$E_p = E^{o'} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left(\frac{b_O}{b_R}\right), \text{ por tanto } \Delta E_{pp} = 0 \text{ si } b_O = b_R \quad (11)$$

$$\omega_{1/2} = 3.53 \frac{RT}{nF} = \frac{90.6}{n} (298K) \quad (12)$$

Estas ecuaciones, sin embargo, no plantean la posibilidad de un control difusivo de la reacción electroquímica. A medida que el número de capas adsorbidas sobre la superficie del electrodo aumente, más influencia sobre la velocidad global del proceso tendrá la velocidad del transporte de materia o carga a través de las capas depositadas, como por ejemplo contraiones, que resultaran necesarios para mantener la electroneutralidad del film^{15,16}.

Otras posibles causas de no cumplimiento de estas expresiones pueden deberse a las interacciones entre partículas adsorbidas de las sustancias electroactivas, no consideradas en este desarrollo, o también la aparición de efectos no ideales como la caída óhmica o la posible aparición de corrientes de naturaleza capacitiva¹⁵.

1.2.2 Cronoamperometría (CA).

Un experimento cronoamperométrico consiste básicamente en aplicar un salto de potencial sobre un electrodo de trabajo, desde un potencial inicial donde el sistema se encuentra en condiciones de estado estacionario y por tanto, la corriente global neta es prácticamente constante, hasta otro potencial para provocar algún proceso de oxidación o reducción y medir la variación de la intensidad de corriente con el tiempo transcurrido desde el instante inicial^{15,16}.

Cuando se realiza un depósito cronoamperométrico se observan diversas zonas características en un cronoamperograma, Figura 2¹⁷:

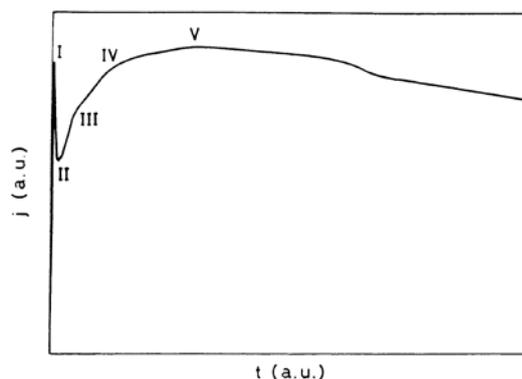


Figura 2. Zonas características de un depósito cronoamperométrico. Fuente: Referencia 17.

Tal como se observa en la figura, se pueden describir las distintas zonas:

- Zona I, se observa un máximo de corriente a tiempos muy cortos seguido de una disminución de la intensidad de corriente hasta llegar a la zona II (t_o, j_o). Inicialmente, se produce un periodo de inducción, carga de la doble capa y la oxidación del monómero¹⁸. Cuando se alcanzan tiempos superiores a $t > t_o$ empiezan a formarse y a crecer los núcleos. Por tanto, el mínimo II, representa la densidad de corriente y tiempo a partir del cual empieza la nucleación debido a la formación de una fracción oligomérica que produce una capa sobresaturada cerca del electrodo^{17,18}.
- Tras alcanzar el mínimo II, se observan dos puntos de inflexión (III y IV) asignados a cambios en el mecanismo de nucleación y a la coalescencia de los núcleos^{19,20} hasta alcanzar un máximo de nucleación V, a partir del cual se empieza a producir el crecimiento gradual de la película²¹.

1.2.3 Microbalanza electroquímica de cuarzo

La Microbalanza Electroquímica de Cuarzo (EQCM) se fundamenta en el efecto piezoeléctrico del cuarzo. Se basa en la variación de la frecuencia de resonancia de una lámina de cuarzo. La lámina de cuarzo se encuentra incluida entre dos placas metálicas de un circuito eléctrico (Figura 3)²². De forma que al paso corriente por el circuito se genera un campo eléctrico oscilante entre las dos placas, provocando el comportamiento piezoeléctrico de la lámina de cuarzo²³.

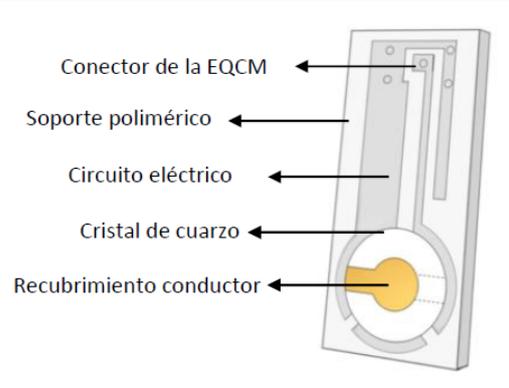


Figura 3. Esquema del montaje y soporte de un electrodo de una EQCM. Fuente: Referencia 22.

En condiciones ideales, la frecuencia de resonancia es independiente de todas las propiedades del material depositado excepto de su masa²⁴, dicha hipótesis es válida cuando el espesor del depósito es pequeño (y su masa) en comparación con el espesor de la lámina de cuarzo, lo que equivale a una masa depositada sobre el cuarzo inferior al 2% de la masa del mismo^{25–28}. La relación entre la frecuencia de resonancia y la masa depositada, viene dada por la ecuación de Sauerbrey²⁹:

$$\Delta f = - \frac{2f_0^2}{A_{placa}\sqrt{E_y\rho}} \cdot \Delta m \quad (13)$$

Siendo f_0 , la frecuencia de resonancia inicial, E_y , la constante de cizallamiento, ρ la densidad del cuarzo.

Por otro lado, se tiene que tener en cuenta que el área del cuarzo resonante, A_{placa} , no coincide exactamente con el área de la superficie que actúa como electrodo, $A_{eléctrica}$.²³ Tal como se puede observar en la Figura 4.²²

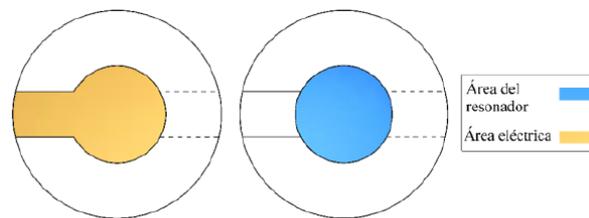


Figura 4. Diferencia entre el área del cuarzo resonante y el área eléctrica en un electrodo de oro de una EQCM. Fuente: Referencia 22.

Experimentalmente, es aconsejable calibrar la microbalanza de cuarzo y obtener una constante de Sauerbrey experimental.

1.2.3.1. Función de transferencia cruzada en régimen de corriente continua: $F(dm/dQ)$.

Durante un experimento electrogravimétrico, se puede registrar simultáneamente las variaciones de masa y de intensidad de corriente asociadas a procesos, pudiéndose obtener información de la masa molecular promedio de las especies adsorbidas o desorbidas de la superficie del electrodo durante el ensayo electroquímico mediante ²²:

$$F \frac{\Delta m}{\Delta Q} = \sum -\nu_i \frac{AW_i}{z_i} \pm \xi \quad (14)$$

Donde F es la constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), Δm y ΔQ son el incremento de masa sobre la superficie del electrodo y la carga que lo atraviesa respectivamente. ξ corresponde a las variaciones de masa que tienen lugar debido a especies no cargadas involucradas en las reacciones faradaicas, por ejemplo, el disolvente. AW_i es la masa molecular de la especie cargada i, implicada en el proceso faradaico, z_i representa la carga eléctrica del ion i que participa en el proceso electroquímico y ν_i es el porcentaje de carga compensada por la participación de la especie i.

De acuerdo con la expresión (14), un valor negativo de esta función indica la participación de cationes ($z_i > 0$), y un valor positivo la de aniones ($z_i < 0$).

Por tanto:

- Si durante un proceso de reducción, se registra un aumento de la masa:

$$F \frac{\Delta m}{\Delta Q} < 0. \text{ Si se produce una disminución de la masa: } F \frac{\Delta m}{\Delta Q} > 0$$

- Si durante un proceso de oxidación, se registra un aumento de masa: $F \frac{\Delta m}{\Delta Q} > 0$

$$0. \text{ Si disminuye la masa: } F \frac{\Delta m}{\Delta Q} < 0.$$

1.2.4 Espectroscopia UV-Vis in situ

Además de registrar las medidas electrogravimétricas, se obtienen simultáneamente medidas electromagnéticas en las cuales se registra la variación de la reflectancia sobre el electrodo de oro. Esta se mide como número de cuentas a cada longitud de onda de trabajo, n_{counts}^λ , donde el sensor detecta directamente la intensidad lumínica para una longitud de onda dada, I^λ ²²:

$$I^\lambda = \alpha \cdot n_{counts}^\lambda \quad (15)$$

Pudiéndose calcular la absorbancia aparente a una determinada longitud de onda (A^λ) para una intensidad lumínica de la fuente dada (I_0^λ):

$$A^\lambda = -\log\left(\frac{I^\lambda}{I_0^\lambda}\right) = -\log(I^\lambda) + \log(I_0^\lambda) \quad (16)$$

Si se combinan las ecuaciones (15) y (16) se puede obtener la derivada de la absorbancia aparente en función del tiempo.

$$\frac{dA^\lambda}{dt} = \frac{d\left(-\log(I^\lambda) + \log(I_0^\lambda)\right)}{dt} = -\frac{d\left(\ln(I^\lambda)\right)}{\ln(10) \cdot dt} = -\frac{1}{2.303 \cdot I^\lambda} \frac{dI^\lambda}{dt} \quad (17)$$

O si lo expresamos en número de cuentas:

$$\frac{dA^\lambda}{dt} = -\frac{1}{2.303 \cdot \alpha \cdot n_{counts}^\lambda} \frac{d(\alpha \cdot n_{counts}^\lambda)}{dt} = -\frac{1}{2.303 \cdot n_{counts}^\lambda} \frac{dn_{counts}^\lambda}{dt} \quad (18)$$

La ley de Lambert-Beer permite correlacionar la dA^λ/dt con la evolución de la concentración de las especies coloreadas en la superficie del electrodo para una longitud de onda determinada²².

$$\frac{dA^\lambda}{dt} = \varepsilon_i^\lambda l \frac{d\Gamma_i}{dt} \quad (19)$$

Donde ε_i^λ es el coeficiente de extinción molar a la longitud de onda λ . La concentración superficial de la especie electrocromica, se representa como Γ_i y l es el camino óptico²².

Tal como se ha visto, la aplicación *in situ* de técnicas en régimen de corriente continua permiten la obtención de dA^λ/dt , dm/dt y $F(dm/dQ)$ las cuales ofrecen información de procesos interfaciales y electródicos³⁰⁻³²

1.2.5 Espectroscopia de impedancia electroquímica y de masa.

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), se fundamenta en aplicar una perturbación muy pequeña (E_o menor a $E_m = RT/F \approx 25mV$ a $25^\circ C$) a un sistema en estado estacionario y estudiar la respuesta de este sistema a dicha perturbación. El tipo de perturbación suele ser una señal sinusoidal de amplitud conocida ΔE_o y frecuencia fija ω normalmente en el intervalo desde 10-100 kHz hasta 1-10 mHz³³:

$$E(t) = \Delta E_o \cdot \text{sen}(\omega \cdot t) \quad (20)$$

Midiéndose la amplitud y el desfase de la corriente resultante:

$$I(t) = \Delta I_o \cdot \text{sen}(w \cdot t + \phi) \quad (21)$$

Conocida la perturbación y la respuesta del sistema puede calcularse la función de transferencia, que en este caso es la impedancia, para esa frecuencia:

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} \quad (22)$$

Esta impedancia puede expresarse como:

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| \cdot e^{j\phi} \quad (23)$$

$$|Z(\omega)| = \frac{E_o}{I_o} \quad (24)$$

Donde $j = \sqrt{-1}$. Las magnitudes que se determinan experimentalmente son: el ángulo de desfase ϕ y el modulo de la impedancia $|Z(\omega)|$.

La variación de la frecuencia de la perturbación permitirá obtener el espectro de impedancia. La gran ventaja de la espectroscopia de impedancia respecto a otras técnicas electroquímicas es que al variar la frecuencia se puede distinguir entre procesos rápidos y lentos y así obtener -en principio y simultáneamente- información separada de las diferentes etapas de un mecanismo.

Las magnitudes experimentales se pueden representar gráficamente de diversas formas³³:

- Diagramas de Bode: representación del módulo de impedancia (escala logarítmica) y la fase frente a la frecuencia (escala logarítmica)
- Diagramas de Nyquist: Como la impedancia es un número complejo, se representan los datos en el plano complejo, parte imaginaria frente a parte real.
- También se pueden representar los resultados como capacitancias ($C = 1/Zj\omega$) o como admitancias ($Y = 1/Z$). Cada uno aporta información preferente en una zona del espectro.

La impedancia (ecuación (22)) puede representarse como circuitos equivalentes formados por elementos pasivos como resistencias, condensadores y/o inductancias. Estos elementos del circuito se relacionan con propiedades del sistema. Como se estudian sistemas reales, es común incluir en dichos circuitos,

elementos no ideales, tales como el elemento de fase constante (CPE), el cual tiene una función empírica de impedancia del tipo³³:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A} \cdot (j \cdot \omega)^{-\alpha} \quad (25)$$

Donde el exponente (o fase) del elemento de fase constante, α , puede variar entre 0 (resistencia ideal) y 1 (condensador). Los elementos de fase constante, suelen asociarse a heterogeneidades en el electrodo o la interfase, y puede describirse en términos de una distribución de energías de activación, una distribución de tiempos de relajación, o una difusión no uniforme³⁴.

El análisis mediante circuitos equivalentes, tal como se ha mencionado, es más cómodo pues las funciones de transferencia son más difíciles de obtener analíticamente, ya que el circuito permite calcular fácilmente la impedancia global del sistema. Un sistema, se puede describir con más de un circuito equivalente, por tanto, hay que discriminar entre diversos circuitos equivalentes utilizando diversos conjuntos de espectros de impedancias realizados en diferentes condiciones, así como utilizar bases de circuitos previamente contrastados^{34,35}.

Hasta ahora, se ha descrito la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), dicho concepto se puede generalizar para otras señales modulables tanto electrogravimétricas (masa) como electromagnéticas (absorbancia) permitiendo, obtener las impedancias de masa (MIS) y de color (CIS).

En el presente estudio, solo se va a abordar la impedancia de masa (MIS)³⁶. Los cambios sinusoidales de masa registrados con una EQCM permiten obtener información de la inserción (expulsión) de especies con diferentes cinéticas. En este caso se va a realizar un estudio del poli(3,4-etilendioxitiofeno), siendo necesario incluir la expresión de la impedancia de masa para polímeros conductores³⁶. Por lo general: En el caso de la que participen dos especies, la función de transferencia de masa se puede definir como:

$$\frac{\Delta m}{\Delta E}(\omega) = \frac{1}{j\omega} \cdot \left(\frac{\delta_{M_1} M_1 G_1}{\left[1 + \frac{K_1}{d} \frac{1}{j\omega}\right]} + \frac{\delta_{M_2} M_2 G_2}{\left[1 + \frac{K_2}{d} \frac{1}{j\omega}\right]} \right) \quad (26)$$

Donde, K se relaciona con la cinética de los procesos rédox, G con la inserción de diferentes especies en el film electroactivo y d es el espesor del film. Y los subíndices 1 y 2 se refiere a dos especies iónicas que se insertan o se expulsan durante los procesos electroquímicos y M_i es su masa molar.

El desarrollo del modelo se puede consultar en la bibliografía³⁷⁻⁴¹, en este trabajo no se va a hacer hincapié en dicho modelo, sino que se han ilustrado dichas ecuaciones para comprender cualitativamente los posteriores resultados. A la vista de las ecuaciones ha quedado un parámetro por definir: δ_M .

Éste solamente puede adoptar valores de +1 y -1. Valores positivos indican que la masa aumenta con respecto al potencial aplicado. Y valores negativos indican que la masa disminuye. Es decir:

- Si durante un proceso de oxidación, la compensación de carga se debe a un intercambio aniónico, entonces la masa aumentará durante un proceso de oxidación y $\delta_M = +1$. En dicho caso, la impedancia de masa se observará en el primer cuadrante.
- Cuando la compensación de carga se debe a la participación de un catión, la masa disminuirá con respecto al potencial aplicado y $\delta_M = -1$. La impedancia de masa se observará en el tercer cuadrante.

En el caso de que intervengan más de una especie, se deben estudiar las velocidades relativas de cada proceso (τ_1 y τ_2) y se obtendría la siguiente representación³⁶, Figura 5. La ventaja de MIS con respecto a la EIS es que aporta más información ya que para un mismo espectro de EIS podemos obtener dos espectros de MIS diferentes.

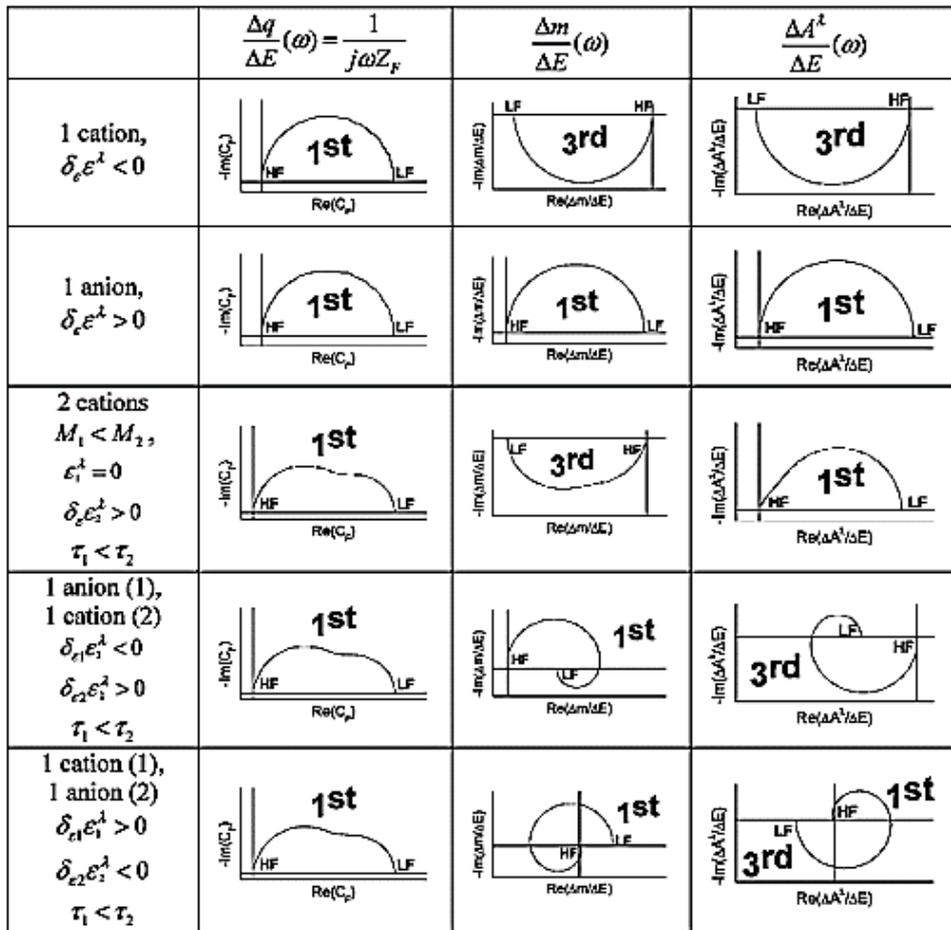


Figura 5. Simulación de las diferentes formas de las funciones de impedancia: $(\Delta q/\Delta E)(\omega)$, $(\Delta m/\Delta E)(\omega)$ y $(\Delta A^t/\Delta E)(\omega)$ para diferentes casos. (Imagen extraída de la referencia 36)

2. Antecedentes del tema.

El Poly(3,4-ethylene dioxythiophene) (PEDOT), tal como se puede observar en la Figura 6, se caracteriza por ser un polímero π conjugado. Tiene interés porque es un excelente conductor de la electricidad, tiene baja densidad, buena estabilidad, fácil de sintetizar y se puede utilizar en sensores o en supercondensadores eléctricos ^{42,43}.

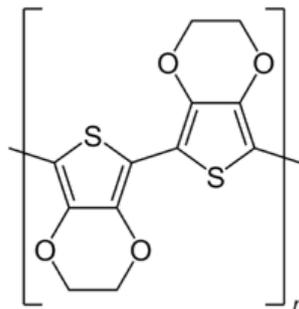


Figura 6. Estructura del Poly (3,4-ethylene dioxythiophene) (PEDOT). Fuente: referencia 45 adaptada

El PEDOT tiene una conformación rígida y lineal lo cual facilita el transporte de carga y la cristalización. Dicho fenómeno favorece propiedades de alta carga/descarga como condensador eléctrico⁴⁴. Una de las características de este material es su comportamiento como polímero electrocrómico⁴⁵⁻⁴⁷. Los materiales con dicho comportamiento se caracterizan por cambiar de color como respuesta a un estímulo eléctrico⁴⁸, el cambio que se observa es de un azul claro a más oscuro en el sentido de reducción y viceversa en el de oxidación ⁴⁹.

Las condiciones de polimerización determinan las propiedades electroquímicas y morfológicas del polímero conductor sintetizado⁵⁰. El mecanismo de polimerización es complejo y se plantea en diversas etapas: oxidación del monómero para formar el catión radical, dicho catión radical R^+ , reacciona con otro catión radical, formando un enlace entre sus dos posiciones α originando un dicatión, finalmente se pierden dos protones para estabilizar y formar el dímero aromático, la reacción de polimerización prosigue, se vuelve a oxidar el dímero aromático reaccionando con una nueva molécula de monómero, hasta formar el correspondiente polímero aromático ^{51,52}

Un fenómeno importante para el balance de carga en las películas de PEDOT es la incorporación de moléculas del electrolito (de forma no estructural) durante la reacción electroquímica del polímero sintetizado.⁵³ Las moléculas de disolvente libres almacenadas por el polímero lubrican el movimiento intermolecular que actúa como un plastificante. Por el contrario, la deshidratación de la película conduce a la rigidez del polímero^{54,55}.

La transferencia reversible de aniones y disolvente entre la disolución y el polímero tiene lugar durante las reacciones electroquímicas del PEDOT. El volumen libre dentro de la película puede condicionar la cantidad de moléculas libres no cargadas que pueden ser insertadas⁵⁶. Por ejemplo, la oxidación del polímero implica la inserción de aniones que provocan el desplazamiento y la expulsión de moléculas del disolvente de dentro del polímero. Este hecho se denomina exclusión de aniones, donde las reacciones redox en la conducción de polímeros a menudo implica el reordenamiento macromolecular del polímero por creación o destrucción de dobles enlaces y por la acomodación de los aniones. Todos estos movimientos conformacionales afectan al volumen libre dentro de la película que está ocupada por moléculas de disolvente libres.¹¹

Este polímero ha sido ampliamente estudiado mediante técnicas electroquímicas convencionales, tales como la voltamperometría y la cronoamperometría^{3,47,49}. Pero nunca ha sido estudiado mediante la técnica acoplada Video-Digital RGB, ni por Ac-electrogravimetría (MIS) en el intervalo de potenciales y el medio utilizado en el presente trabajo¹¹.

3. Objetivos

- Estudio de films de PEDOT mediante técnicas espectroelectroquímicas y electrogravimétricas acopladas tales como Video-Digital RGB, UV-Vis, EQCM, EIS y MIS.
- Conocer y comprender la naturaleza electroquímica del PEDOT en estas condiciones experimentales.
- Proponer un mecanismo de oxidación/reducción del polímero en estas condiciones experimentales.

4. Parte experimental

4.1 Sustancias químicas e instrumental.

4.1.1 Reactivos

Perclorato de Litio (LiClO_4), PANREAC al 98%, para análisis

Perclorato de Potasio (KClO_4), PANREAC al 99%, purísimo

Nitrato de potasio (KNO_3), Scharlau al 99%, para análisis

3,4-Ethylendioxythiophene (EDOT), Aldrich al 97%,

4.1.2 Instrumental

Potenciostato/gavanostato AUT50451, potenciostato AUTOLAB (PGSTAT 302), microbalanza electroquímica de cristal cuarzo (EQCM, MAXTEK Inc), potenciostato/galvanostato 263A y microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo fabricada en el LISE (Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques CNRS - Sorbonne Université UMR8235). Equipo UV-Vis Ocean optics (DH-2000-BAL), cámara digital USB (EPA-503278), y todos los equipos asociados al montaje MIS (analizador de frecuencia Solartron SI 1254 conectado a un generador de frecuencia FM Agilent 33220A y un frecuenciómetro TC 110 Universal Counter Yokogawa)³⁶.

4.2 Procedimientos experimentales

4.2.1 Preparación de los electrodos

En primer lugar, se procede a preparar los electrodos de óxido de indio y estaño, (ITO) depositado sobre vidrio. Se cortan diversos electrodos (2x1 cm) y se fija y asegura el contacto eléctrico entre un cable conductor de cobre y la lámina de ITO. Para asegurar el contacto se usó una pintura coloidal de Ag y para fijarlo se refuerza la unión con resina epoxi. El área activa se limitó a 1 cm² con ayuda de cinta de teflón⁵⁷.

Para la preparación de los electrodos de microbalanza, primero se realiza la conexión entre el circuito eléctrico y el conector de la EQCM (Figura 3) mediante soldadura de estaño. Posteriormente, se asegura el contacto entre los electrodos de oro de la lámina de cuarzo (resonancia: 9 MHz) y el circuito eléctrico con ayuda de pintura de plata. Todo el circuito eléctrico del electrodo preparado se recubrió con silicona a excepción del electrodo de oro expuesto al aire y la zona del conector de la EQCM.

4.2.2 Electrodeposición del PEDOT

Independientemente del electrodo utilizado, el depósito se realizó mediante cronoamperometría aplicando sobre el electrodo de trabajo 1.1V durante 15s sumergido en una disolución acuosa 0.1M KNO₃ y 0.01M EDOT. Como electrodo de referencia se usó Ag|AgCl|KCl(sat) y como contraelectrodo un hilo de platino.

4.2.3 Voltamperometría cíclica

La especie depositada sobre el electrodo de ITO se caracterizó por VC entre los potenciales de -0.8V y +0.8V durante 10 ciclos a 100 mV/s, 50 mV/s y 25 mV/s en un medio acuoso 0.1M LiClO₄.

La especie depositada sobre el electrodo de oro de microbalanza, se caracterizó también por VC entre -0.8V y +0.8V a 10 mV/s repitiéndose durante 5 ciclos. Y posteriormente desde -0.6V hasta +0.8V a 25, 50 y 100 mV/s.

4.2.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica y espectroscopía de impedancia de masa.

Sobre electrodos de oro de microbalanza y en dos medios acuosos diferentes: 0.1M LiClO₄ y 0.1M KClO₄. Se realiza un acondicionamiento voltamperométrico

a velocidades de barrido y condiciones idénticas al anterior apartado. Tras dicho acondicionamiento, se realiza el estudio a distintos potenciales en perclorato de litio (-0.6, -0.5, -0.38, -0.25, -0.10, 0.0, 0.25, 0.5 y 0.75V) y en perclorato de potasio (-0.5, -0.38, -0.25, -0.10 y 0.25V) siendo la amplitud de perturbación de 25 mV y en el rango de frecuencias de 65 kHz hasta 10 mHz (registrando cinco puntos por década).

4.2.5 Análisis RGB y tratamiento matemático de los resultados

Todos los experimentos realizados sobre electrodos de ITO estaban siendo grabados con una cámara digital de endoscopio (EPA-503278) con una conexión USB que se usaba para adquirir los correspondientes videos. La celda electroquímica se iluminó con una lámpara tri-fosforo fluorescente con un índice de reproducción cromática de 80.

Tras obtener los resultados y haciendo uso del programa informático "*Free video to JPG converter*", los videos correspondientes se descomponen en imágenes dividiéndose cada segundo en 30 imágenes (30 frames/s). Posteriormente cada imagen se analiza con la ayuda del "*GIMP 2*" y se obtiene el histograma. En primer lugar, se selecciona la zona del electrodo que se quiere estudiar, y en segundo lugar se recoge la información de cada canal de color (RGB) de la siguiente manera: *Colores > Info > Histograma > Canal: (Selección del canal)*, donde se pueden anotar los valores de intensidad media y desviación estándar (Desv. Est.) tal como se puede observar en la Figura 7 para cada canal R,G,B.

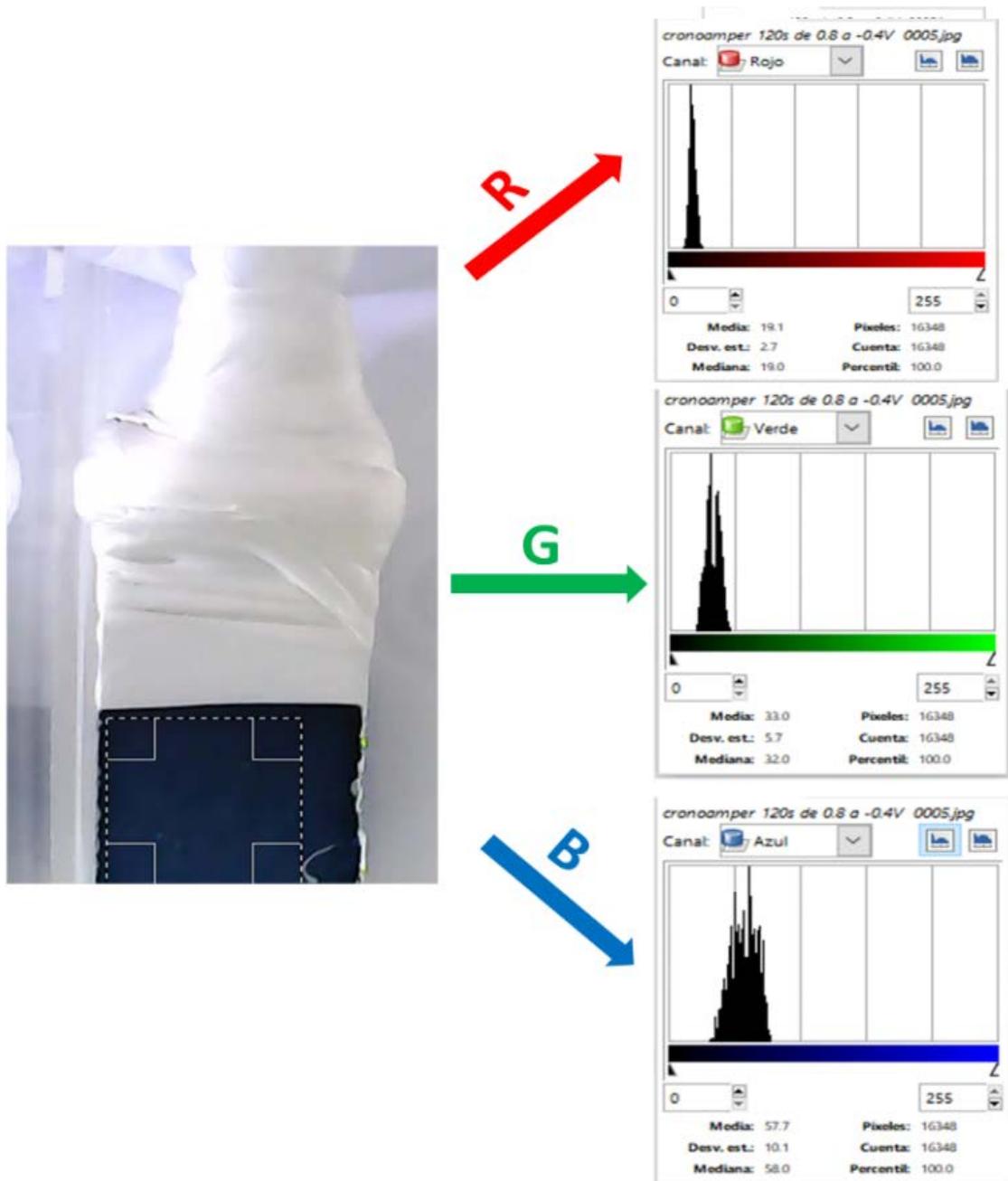


Figura 7. Análisis RGB de una imagen extraída de la caracterización del PEDOT por cronoamperometría.

Dado que el análisis de los vídeos imagen por imagen con el GIMP 2 es un trabajo laborioso, la extracción de la información se automatizó haciendo uso del programa informático *Mathcad 14* donde se extrae la información para un conjunto de imágenes en forma de tabla de datos con el valor de la intensidad media y la desviación estándar para el canal rojo, verde y azul.

5. Resultados obtenidos

Una fina película de PEDOT se depositó sobre la capa de ITO mediante cronoamperometría aplicando 1.1V durante 15s. La Figura 8 muestra los cambios de intensidad de corriente y los cambios en la intensidad de color RGB de la superficie del electrodo seleccionada durante el depósito de PEDOT.

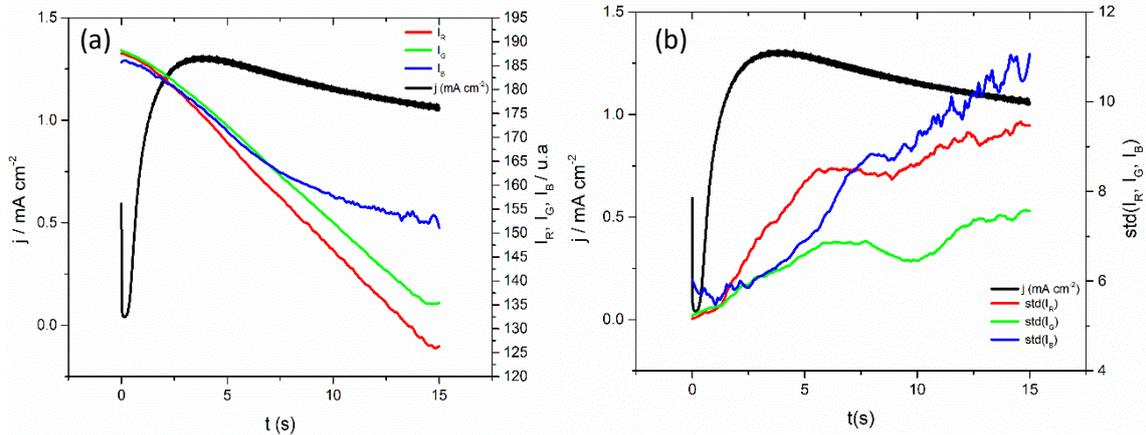


Figura 8. Depósito cronoamperométrico (1.1 V durante 15s Representación de la intensidad de corriente y (b) la intensidad RGB (I_R , I_G , I_B) frente al tiempo corriente y (c) desviación estándar de color ($stdR$, $stdG$, $stdB$) frente al tiempo.

Tal como se puede observar, en los primeros segundos del depósito decrece la intensidad de corriente hasta 0.04 mA cm⁻². Durante este intervalo de tiempo no se aprecian cambios significativos en las intensidades de color (Figura 8 (a)) ni en desviaciones estándar (Figura 8 (b)) para los diferentes colores. A partir de 0.25s, se produce un aumento de la intensidad de corriente y la intensidad de color empieza decrecer porque empieza a observarse el color azul del PEDOT en estas condiciones⁴⁹ (Figura 9) y además se observa un aumento de la desviación estándar de color, hasta los 1.47s. Nuevamente se produce un cambio de pendiente en la intensidad de corriente, la intensidad RGB y la desviación estándar, el cual tal como se ha descrito anteriormente, puede estar asociado a cambios en el mecanismo de nucleación y a la coalescencia de los núcleos^{19,20}, hasta los 3.52s. A partir de ese momento, la intensidad de corriente empieza a decrecer y la intensidad de color también, cada vez hay más polímero depositado y se obtiene un color azul más intenso, observándose una estabilización de la intensidad asociada al canal azul. Y además se observa un aumento de la desviación estándar de color alcanzando un máximo de desviación estándar en los canales rojo y verde a los 7s y por el contrario un

máximo no tan definido en el canal azul a los 8.5s, el cual adopta una tendencia ascendente hasta el final del experimento, caso contrario a los canales rojo y verde los cual adoptan valores estables. Finalmente, el electrodo quedó azul (Figura 9):

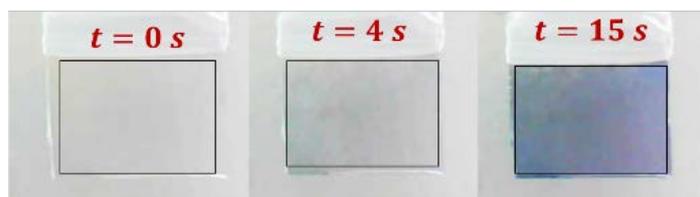


Figura 9. Cambios de color de la superficie seleccionada durante el depósito cronoamperométrico de PEDOT.

Tras realizar el depósito, se caracterizó mediante voltamperometría cíclica a diversas velocidades de barrido. En primer lugar, se va a analizar la intensidad de color y la desviación estándar de la voltamperometría cíclica a 100 mV/s:

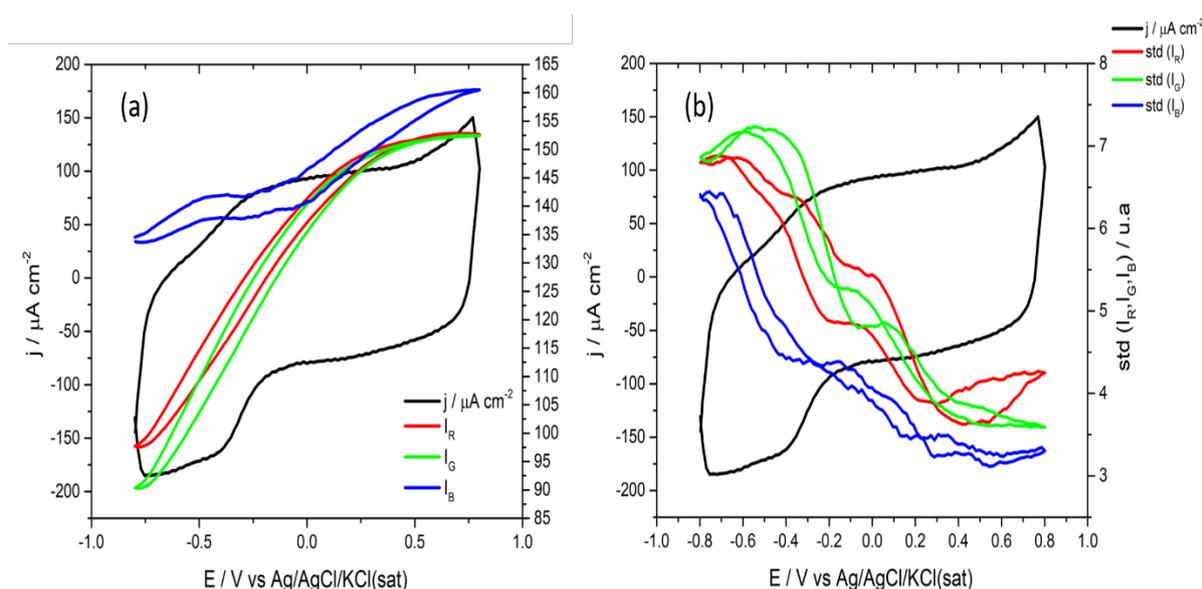


Figura 10. Voltamperometría cíclica a 100 mV/s de -0.8V a 0.8V sobre un electrodo de ITO, utilizando como electrodo de referencia Ag/AgCl/KCl(sat) y como contraelectrodo una malla de platino. (a) Representación de la intensidad de corriente frente al potencial y la intensidad de color frente al potencial. (b) Representación de la intensidad de corriente frente al potencial y la desviación estándar de color frente al potencial.

Tal como se puede observar, en la Figura 10 (a), la intensidad de color RGB muestra una tendencia casi coincidente para el canal rojo y verde, se produce un aumento de la intensidad de color en el sentido de oxidación y de igual manera en el canal azul. Pero como se puede observar, el canal azul muestra una primera zona donde aumenta la intensidad de color azul (-0.8 a -0.5V), seguida de otra zona donde empieza a aumentar pero con una pendiente menor

produciéndose una estabilización en la desviación estándar de color, Figura 10 (b), (de -0.5V a -0.2V) y posteriormente se observa un nuevo aumento de la intensidad de color con una pendiente mayor de -0.2V a 0.8V.

Tras el estudio video digital RGB, se realizó una caracterización espectroelectrogravimétrica en idénticas condiciones. A partir de este momento, se va a trabajar con electrodos de trabajo de microbalanza de cuarzo, por tanto, se vuelve a realizar un depósito de igual manera (1.1 V durante 15s). Observándose un aumento de la intensidad de corriente hasta alcanzar un máximo a los 2s (nucleación) y un posterior decrecimiento (crecimiento de la película), registrándose simultáneamente un aumento de la masa con el tiempo, Figura 11 (a). De igual manera, si se estudia la derivada de la masa, Figura 11 (b), se obtiene un perfil similar al que presenta la intensidad de corriente, con una primera etapa donde aumenta, indicando el proceso de nucleación y el posterior decrecimiento, crecimiento de la película de PEDOT.

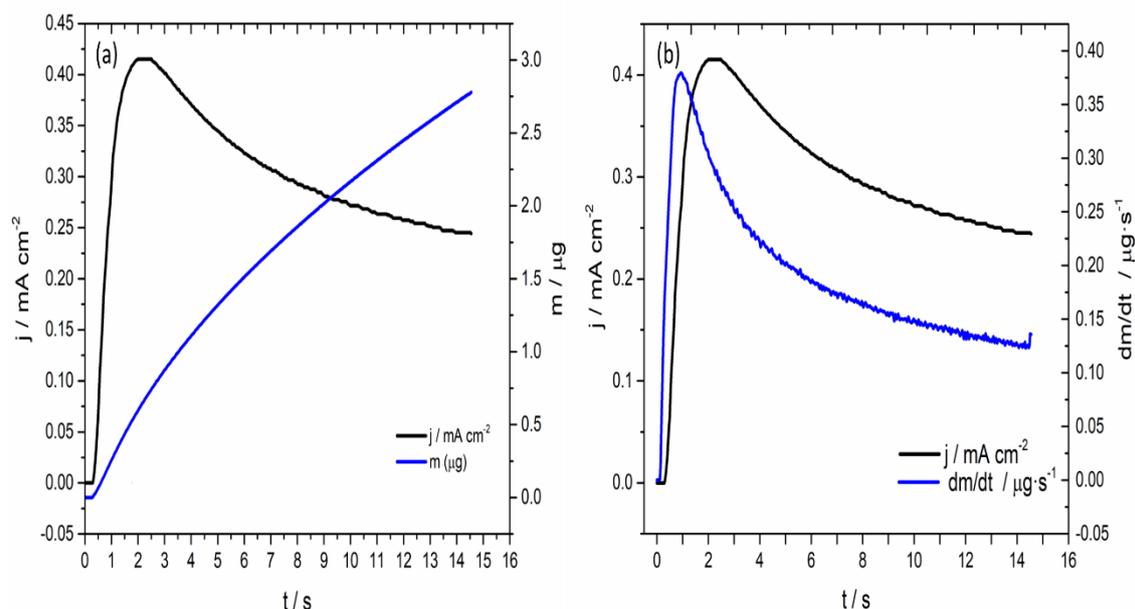


Figura 11. Depósito cronoamperométrico (1.1 V durante 15s) sobre un electrodo de oro de microbalanza de cuarzo. (a) Variación de la masa y (b) variación de la derivada de la masa respecto al tiempo.

Tras realizar dicho depósito se registra de forma simultánea la señal UV-Vis y la señal electrogravimétrica. En primer lugar, se muestran los resultados UV-Vis: Se registran el número de cuentas a cada longitud de onda y a cada potencial, obteniéndose una representación tridimensional, Figura 12. De la cual observamos dos longitudes de onda: 900 nm y 761nm porque muestran los mayores cambios durante el ciclo voltamperométrico.

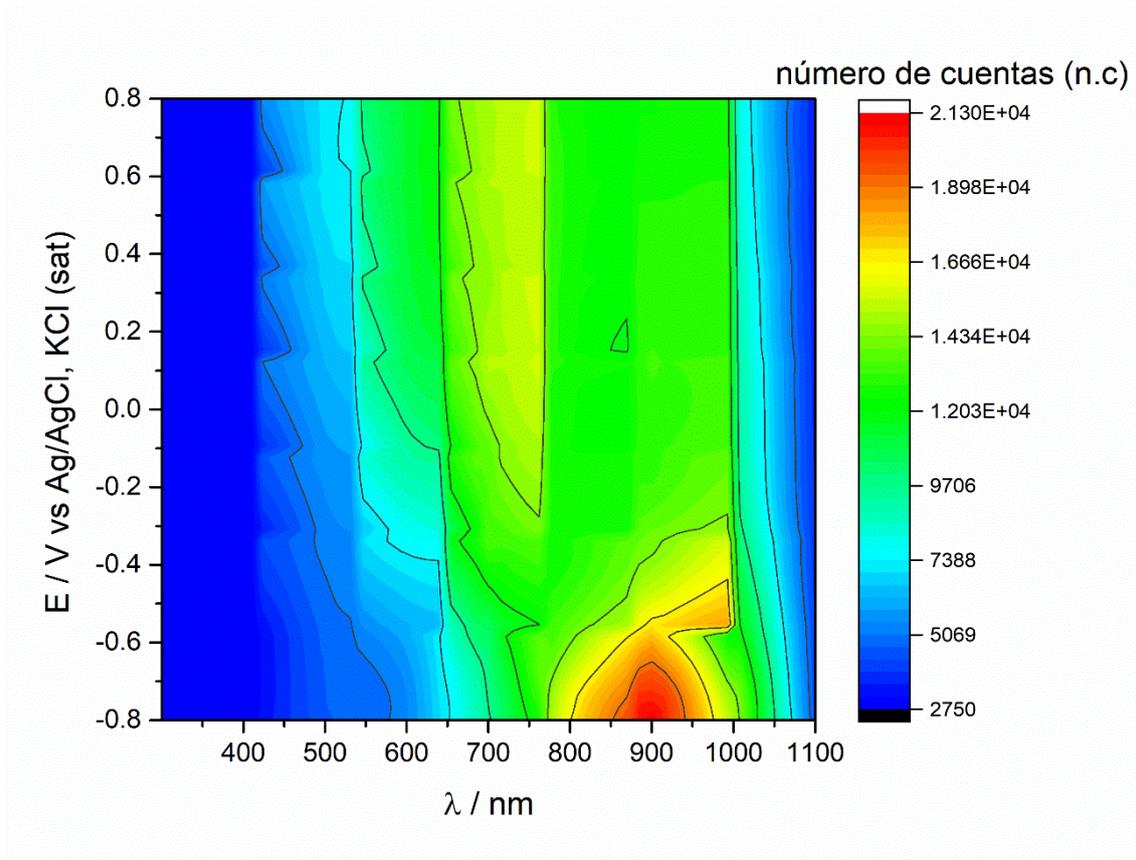


Figura 12. Espectro UV/Vis a diferentes potenciales del PEDOT. Representación de la absorbancia a diferentes longitudes de onda y potenciales.

Con tal de obtener una mejor perspectiva del sistema, se realiza una representación del número de cuentas (n.c) a cada potencial, en la longitud de onda donde el cambio del número de cuentas parece mayor según el gráfico anterior, a 900nm y 761nm, Figura 13. A 761 nm, la variación de n.c con el potencial presenta un perfil en el cual se aprecian diversos picos a 0.15V, 0.35V y 0.57V en el sentido de oxidación, aunque no muy bien definidos y en el sentido de reducción se observa un valor mínimo a 0.38, el cual también se observa en el perfil voltamperométrico. Además, se observa un máximo de variación en la zona de potenciales de -0.6V a -0.8V. Por el contrario, a 900 nm, en la zona de potenciales de -0.2V hasta 0.8V, vemos como no hay un gran cambio de número de cuentas y por el contrario existe un máximo de absorción en la zona de potenciales de -0.2V hasta -0.8V.

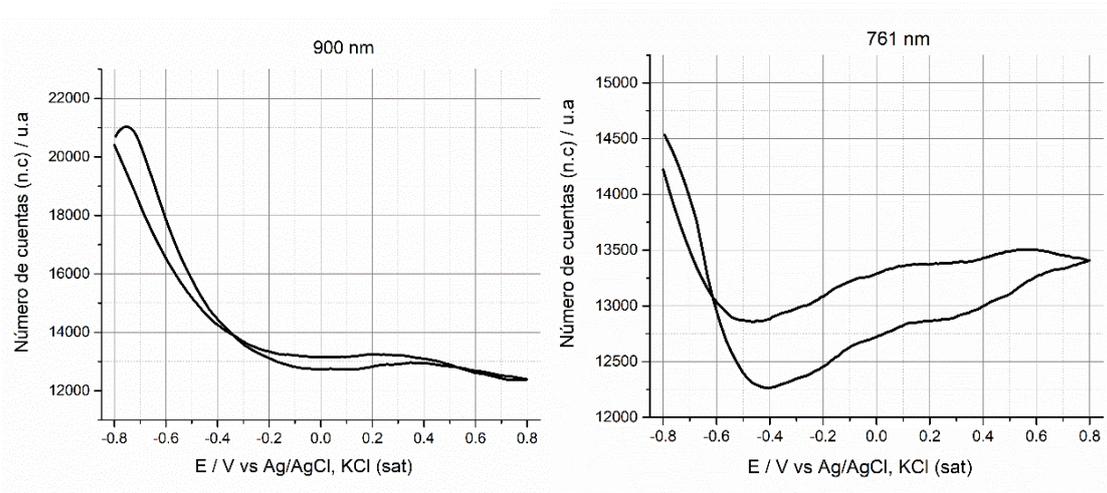


Figura 13. Representación del número de cuentas (n.c) frente al potencial

Tal como se ha comentado anteriormente, la adquisición UV-Vis y electrogravimétrica se realiza simultáneamente. A continuación se va a exponer la variación de la masa con el potencial durante el experimento voltamperométrico, Figura 14.

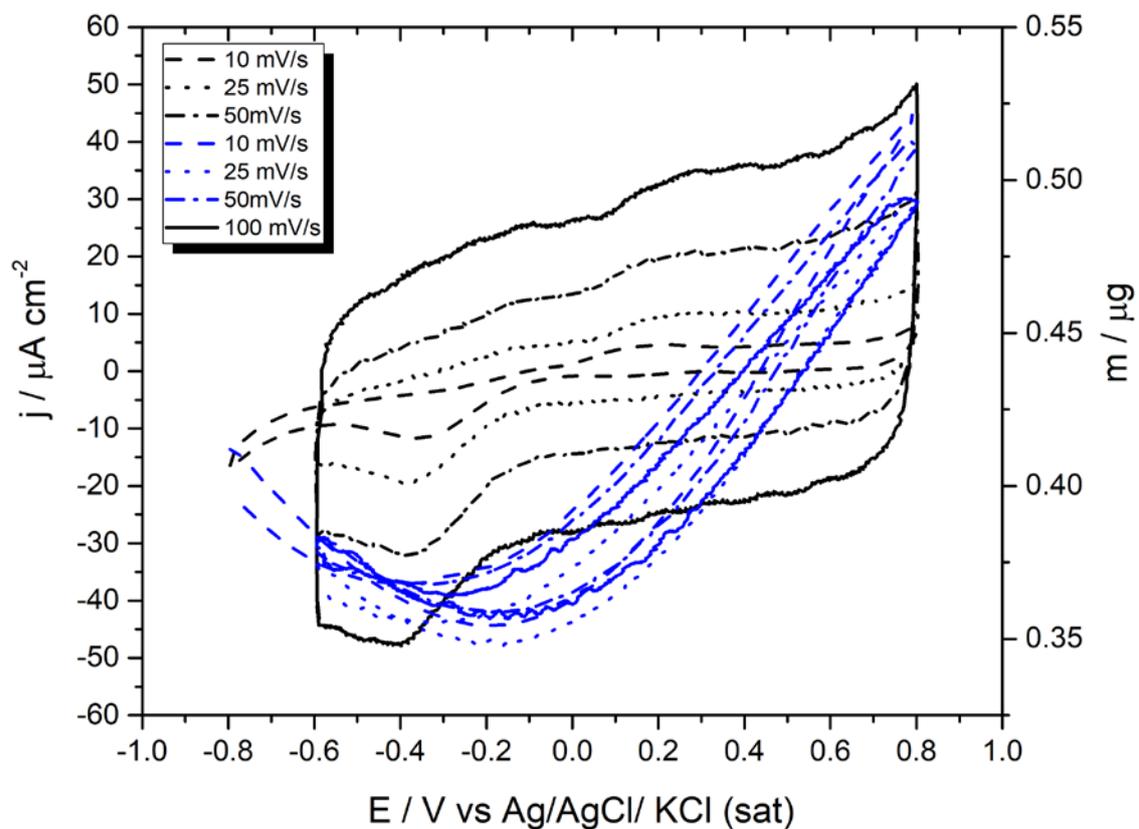


Figura 14. Caracterización voltamperométrica a 10, 25, 50 y 100 mV/s. Representación de la intensidad de corriente y la masa frente al potencial.

Tal como muestra la Figura 14, en el sentido de oxidación, se produce una disminución de la masa hasta alcanzar el potencial de -0.38V. A continuación, se observa una ligera estabilización de la masa (-0.38V hasta -0.20V) y un aumento de la masa al aumentar el potencial llegando a un valor máximo a 0.8V. Cuando nos desplazamos hacia potenciales más negativos, sentido de reducción, se observa un decrecimiento de la masa con el potencial y la misma zona de estabilización hasta llegar a -0.38V (pico de reducción en el perfil voltaperométrico), a partir del cual se empieza a producir un aumento de la masa.

La microbalanza de cuarzo, aporta además el valor de la resistencia electromecánica, el cual ofrece información acerca de las propiedades viscoelásticas del sistema, Figura 15:

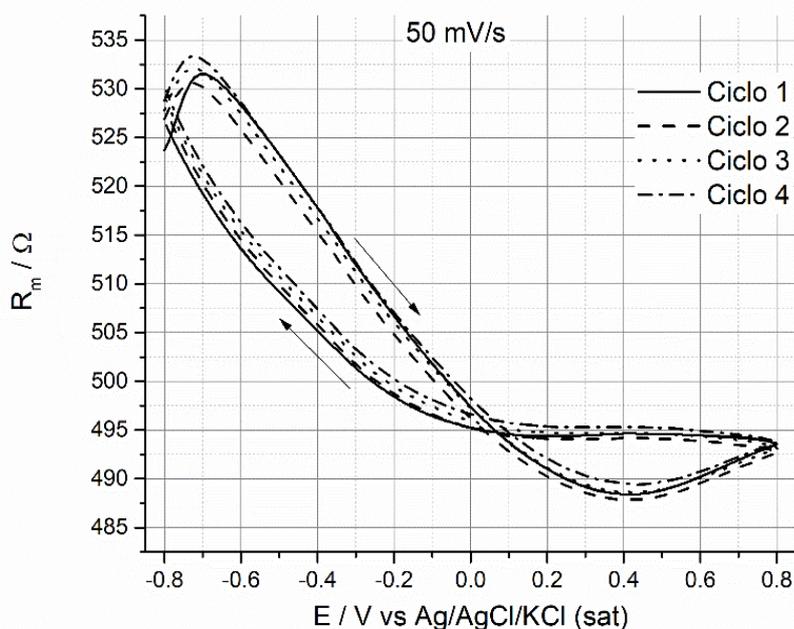


Figura 15. Variación de la resistencia electromecánica, R_m con el potencial durante el experimento electrogravimétrico.

En el sentido de oxidación se produce un primer aumento de las propiedades viscoelásticas, llegado a -0.6V, se alcanza un máximo y empiezan a decrecer hasta 0.4V. Donde se produce un cambio de tendencia y vuelve a aumentar el valor de la resistencia hasta los 0.8V. Por el contrario, en el sentido de reducción, apenas hay cambio en el valor de la resistencia hasta 0.10V, a partir del cual empieza a aumentar hasta los -0.8V.

A la vista de los resultados de la Figura 14, como la masa cambia con la velocidad de barrido, sería interesante un estudio mediante EIS ya que puede implicar que hay más de un proceso electroquímico solapado. Ergo, se realiza una caracterización mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). En la Figura 16 (a), se realiza una representación del diagrama de Nyquist (representación parte imaginaria de la impedancia frente a la parte real) y en la Figura 16 (b), se realiza la representación en modo capacitancias.

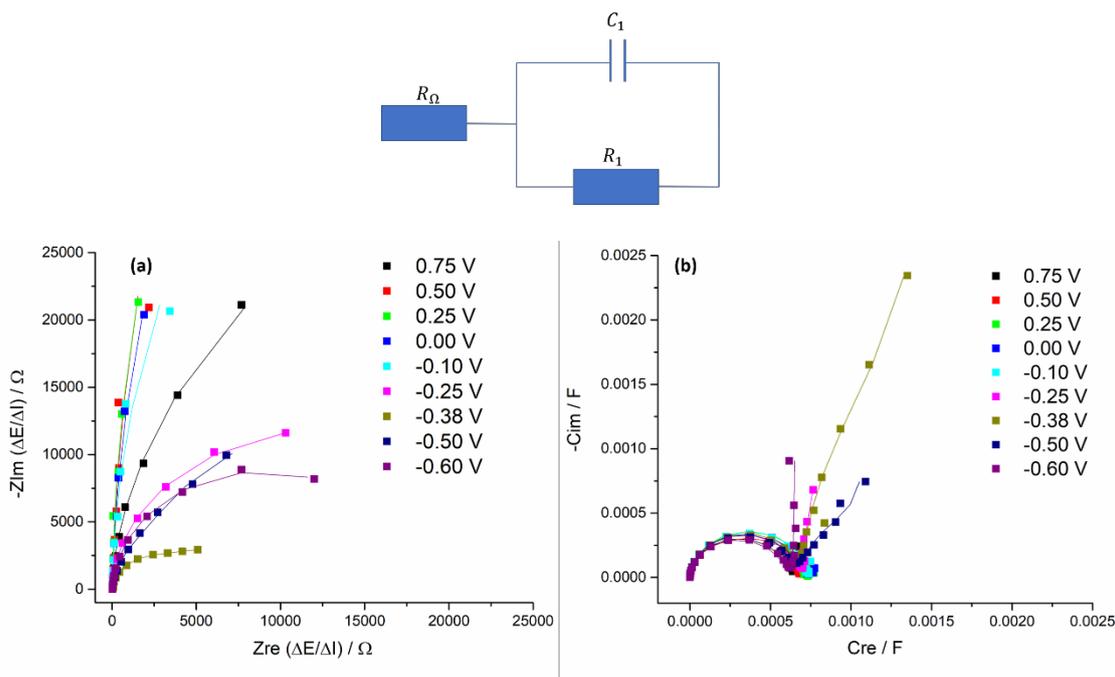


Figura 16. (a) Diagrama de Nyquist para el PEDOT a diferentes potenciales. La representación punteada, corresponde a los valores experimentales y la línea continua al ajuste teórico mediante circuito equivalente ilustrado en la parte superior. (b) Diagrama de Nyquist para el PEDOT a diferentes potenciales en modo capacitancias

Como se puede apreciar en las dos anteriores gráficas, hay dos claras tendencias, observándose tendencias diferentes a potenciales superiores e inferiores a $-0.2V$. Con la ayuda del ajuste mediante circuito equivalente posteriormente se analizarán dichas tendencias. Manifestándose la complejidad del sistema y la posible presencia de diversos procesos asociados en diferentes zonas de potenciales. Para ello, de forma simultánea, se obtiene el espectro de impedancia de masas (Ac-electrogravimetría) utilizando, como hasta ahora, $LiClO_4$ como electrolito, los resultados obtenidos se ilustran en la Figura 17, donde se pueden observar dos tendencias asociadas a las diversas zonas de potencial anteriormente comentadas. A potenciales superiores a $-0.2V$, se observan bucles en el primer cuadrante, los cuales indican la participación de

aniones en el proceso. Y por el contrario, en potenciales inferiores a -0.2V, se observan bucles en el tercer cuadrante, los cuales indican la participación de cationes en el proceso.

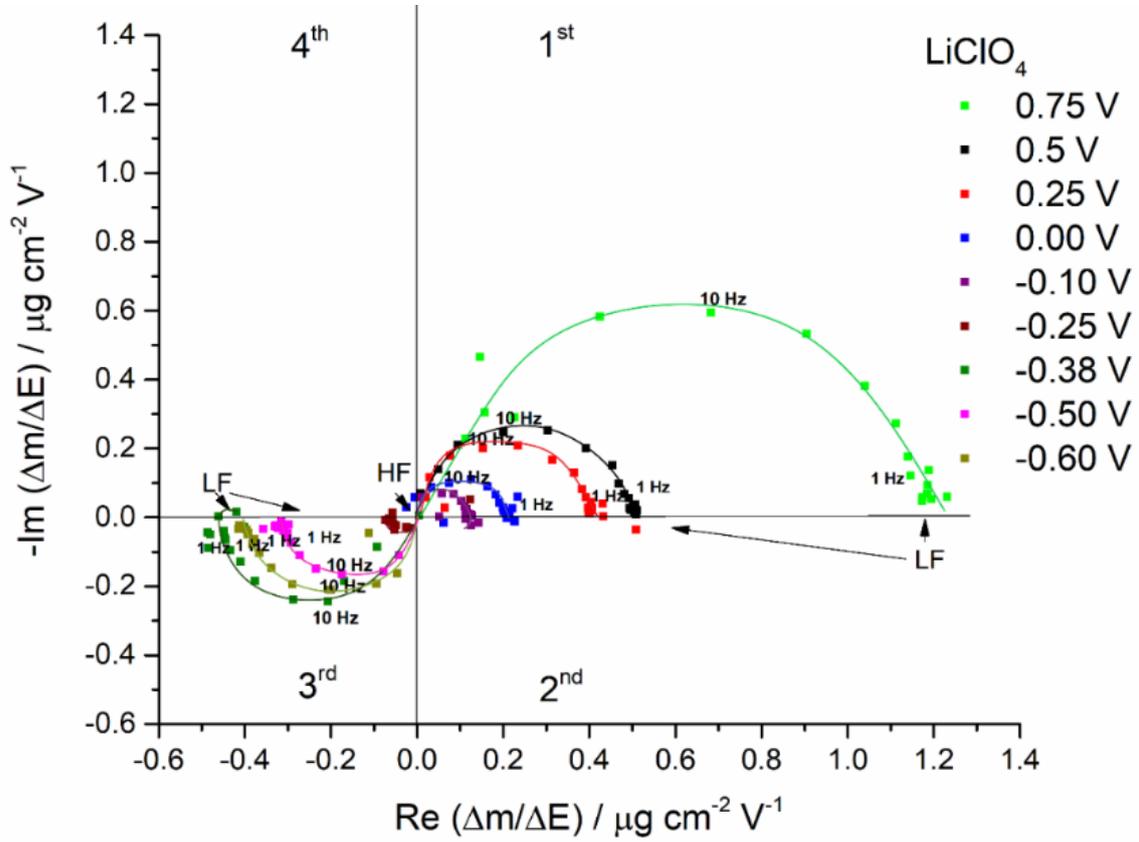


Figura 17. Espectro de impedancia de masa obtenido en la caracterización del Poli(3,4-etilendioxitiofeno) utilizando como electrolito soporte LiClO_4 . Ilustración de dos tendencias: participación de aniones (bucles 1er cuadrante) y participación de cationes (bucles 3er cuadrante)

6. Análisis y discusión

Tal como se ha comentado, durante el depósito cronoamperométrico del PEDOT (Figura 8), se observa las diferentes etapas características: etapa de nucleación y generación de oligómeros solubles (de 0.25 hasta 1.47s), apreciándose un cambio de pendiente en la variación de intensidad de color de los canales RGB. Después del máximo de corriente (3.52s) y se vuelve a observar un cambio de pendiente en la variación intensidad de color, asociado a la formación de una película sobre la superficie del electrodo²¹. Los cambios de intensidad de color se han medido en un área de 0.7x1 cm². Inicialmente, como el electrodo es transparente y el fondo de la celda de color blanco se miden valores altos de intensidad RGB que va decreciendo conforme se va depositando el polímero sobre la superficie y ésta se va tornando más oscura y azulada, observándose las distintas etapas anteriormente comentadas. Los canales rojo y verde muestran variaciones similares y continuas, mientras que el canal azul a partir de determinado instante parece dejar de disminuir de igual manera que la corriente eléctrica.

Otro parámetro de interés, es la desviación estándar (std), cuanto mayor es el valor, menos homogénea es la superficie. Además, se puede observar la aparición de máximos en la desviación estándar, éstos indican que un 50% de la superficie del electrodo es de un color y el restante de otro¹³. Como se puede observar en la Figura 8 (b), nuevamente el canal rojo y verde siguen la misma tendencia y el azul otra diferente, hecho que puede ser identificativo de procesos diferentes (faradaicos y capacitivos) los cuales se pueden llegar a diferenciar con ésta metodología, asociando el canal rojo y verde a un proceso y el azul a otro.

La derivada de la intensidad de color con el tiempo es una magnitud de interés cinética ya que, se correlaciona bien con la intensidad eléctrica¹⁴. Si se estudia la derivada de la intensidad de color en el depósito, (Figura 18), se pueden apreciar dos zonas diferenciadas con ésta metodología, se pueden distinguir las etapas de polimerización: hasta 0.25 s, periodo de inducción, no hay variación de las intensidades de color, la nucleación (0.25 hasta los 3.52s) con una variación rápida de estas derivadas y el crecimiento de la película (a partir de los 3.52s) mostrando una variación constante.

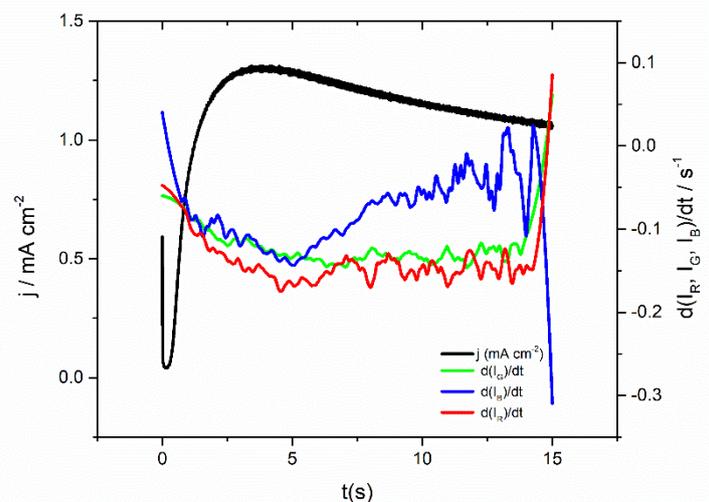


Figura 18. Depósito cronoamperométrico del poli(3,4-etilendioxitiofeno), representación de la intensidad de corriente y derivada de la intensidad de color ($d(I_R, I_G, I_B)/dt$) frente al tiempo.

Al inicio del experimento, la superficie es más homogénea (menor desviación estándar) y con el paso del tiempo, cada vez hay más polímero depositado, por tanto, la heterogeneidad de la superficie aumenta con el tiempo, llegando a estabilizarse en los canales rojo y verde, pero no en el caso del canal azul, y por dicho motivo se observa un aumento de la derivada de la intensidad de color azul a partir de los 8s.

Una vez se tiene el polímero depositado, se caracteriza por voltamperometría a velocidades de barrido de 100, 50 y 25 mV/s. En la Figura 10, se puede observar la variación la intensidad de color (a) y la desviación estándar (b) con el potencial. La forma neutra del polímero es más oscura y por tanto tiene valores de intensidad de color menores y una mayor desviación estándar. Por otro lado, la forma oxidada tiene una tonalidad azul más clara. Por tanto, la intensidad de color es más elevada y se obtiene una menor desviación estándar.

La derivada de la intensidad de color con el tiempo se correlaciona bien con la intensidad de corriente y puede aportar información acerca de los procesos faradaicos y no faradaicos del sistema ^{12-14,58}. Cuando se representa frente al potencial, se obtiene un perfil similar al voltamperométrico, tal como se observa en la Figura 19.

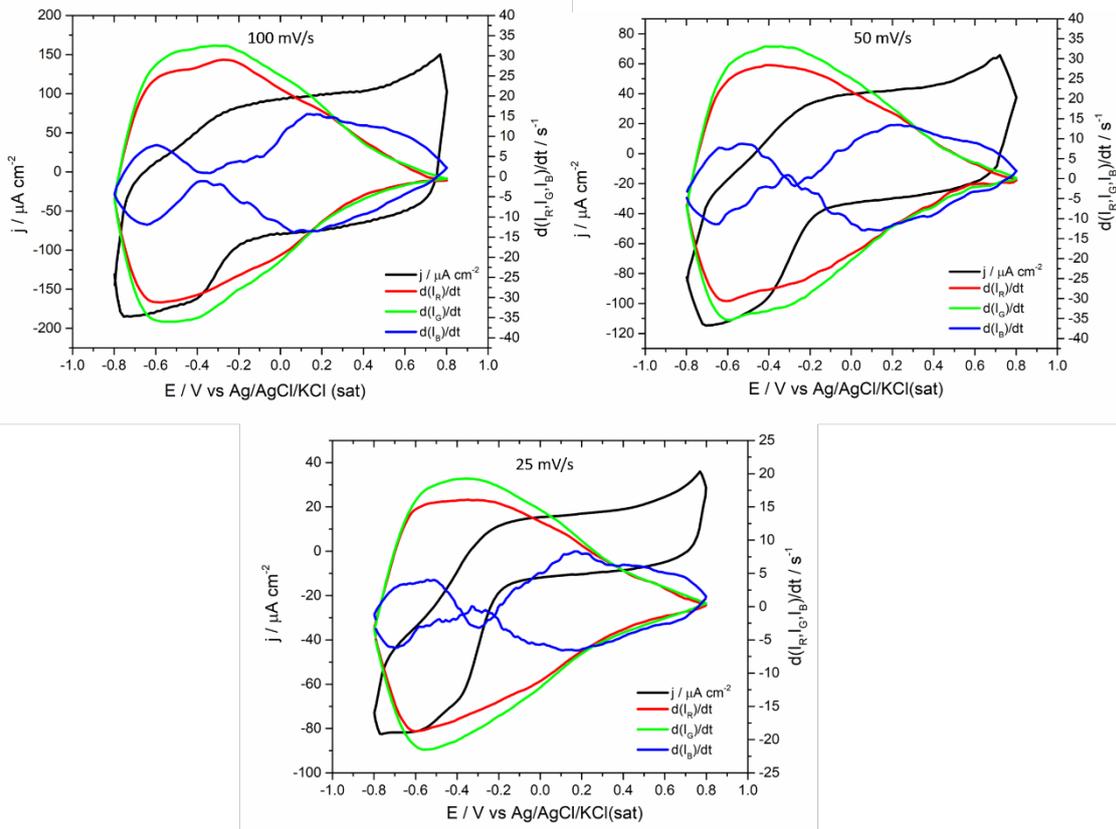


Figura 19. Estudio comparativo del efecto de la velocidad de barrido (100, 50 y 25 mV/s). Representación de la intensidad de corriente y la derivada de la intensidad de color frente al potencial.

Se distinguen diversas zonas en esta figura:

- De -0.8V a -0.25 V se observa como en el sentido de oxidación la $\frac{dI_R}{dt}$ y la $\frac{dI_G}{dt}$ aumenta y a partir de -0.25 V empieza a decrecer hasta anularse a 0.8V. En el sentido de reducción de 0.8V a -0.25V empieza a aumentar en valor negativo y llegado a ese punto la pendiente disminuye hasta llegar a anularse a -0.8V.
- $\frac{dI_B}{dt}$ sigue una tendencia distinta. En el sentido de oxidación se observa un aumento de -0.8V a -0.6V, posteriormente $\frac{dI_B}{dt}$ decae y se mantiene alrededor de 0 s^{-1} hasta -0.10 V, donde empieza a crecer asumiéndose un máximo a 0.15V y decreciendo hasta anularse a -0.8V. En el sentido de reducción la tendencia es la misma, en sentido contrario. Por tanto, se observan tres zonas diferentes: de -0.8 hasta -0.4V; de -0.4 hasta -0.1V y finalmente de -0.1V hasta 0.8V.

Cuando se estudian los perfiles voltamperométricos a diferentes velocidades de barrido se observa que a menor velocidad de barrido las contribuciones

capacitivas son menos significativas y el área del voltamperograma disminuye. Dicho fenómeno es habitual en estos sistemas¹⁶. Además, resulta difícil apreciar los picos de oxidación (-0.05 V y 0.4 V) y de reducción (0.21V y -0.59 V)^{59,60}. Aunque el perfil electroquímico también permite apreciar las distintas zonas que anteriormente se comentaban, sobre todo a la velocidad de barrido de 25 mV/s en la cual la corriente capacitiva es menor.

A reseñar también que la corriente eléctrica durante el voltamperograma muestra una línea base distinta de cero, mientras que las variaciones de derivadas de intensidad de color si muestran una línea base nula. Esto es debido a que hay otras contribuciones a la corriente eléctrica no asociadas a cambios de color como la oxidación-reducción, del medio, corrientes capacitivas, etc. La información obtenida de estas curvas podría permitir separar estas contribuciones.

Tal como se ha estado comentado existen diversas zonas de potencial en las cuales ocurren diversos procesos faradaicos y no faradaicos de interés. Para poder caracterizar con mayor detalle el PEDOT y su mecanismo de reducción y oxidación es necesario complementar el estudio con diferentes técnicas. Se realiza un depósito cronoamperométrico (sobre un electrodo de oro de microbalanza), tal como muestra la Figura 11. Se observa una primera zona de nucleación y posteriormente el crecimiento de la película sobre el electrodo. Además, la masa aumenta con el tiempo.

La intensidad de corriente es una magnitud cinética¹⁶, por tanto si se representa la dm/dt se obtiene una magnitud cinética. Cuando se observa la variación de la derivada de la masa en el depósito cronoamperométrico se obtiene la misma tendencia que en la intensidad de corriente, Figura 11 (b).

Tras depositar el polímero, se realiza una caracterización voltamperométrica y UV-Vis espectroelectroquímica.

Si observamos primeramente el estudio UV-Vis, tal como se muestra en la Figura 12, se observa un máximo cambio de absorción a 900 nm y a 761 nm, éste hecho se repite a diferentes velocidades de barrido. Según se detalla en la bibliografía, la longitud de onda correspondiente a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo de tiofeno se produce entre los 400 hasta los 900 nm^{48,61,62}. Además se debería de observar las bandas de absorción del polarón/bipolarón, las cuales aparecen entre los 1000-1060 nm^{63,64}. Por tanto, el máximo de absorción de 761 nm se podría

asociar a la transición π de los anillos de tiofeno y las bandas asociadas a la oxidación del polímero y la formación del polarón/bipolarón no se puede apreciar con nitidez en los potenciales de oxidación. Se observa un máximo sobre 900 nm a potenciales negativos, el cual se desconoce su significado, pero indica un cambio estructural que se puede asociar a la aparición de cargas negativas en la estructura del polímero (n-doping)⁶⁵. Dichos resultados, se pueden relacionar con los estudios RGB anteriormente comentados, debido a que el máximo de absorción a 761nm, se encuadra en la región del espectro UV donde la radiación electromagnética absorbida corresponde al color rojo y por tanto la radiación electromagnética transmitida y que puede ser captada por la cámara (color que observamos) corresponde al color azul-verdoso^{66,67}.

Si se representa la variación del número de cuentas frente al potencial a cada una de las longitudes de onda de interés, Figura 13, se obtiene la misma tendencia que se ha estado comentando, se observa un aumento de absorción en la región de -0.38 a -0.8 V a 900 nm, y un cambio de tendencia y un aumento de la absorción también en la misma zona a 761 nm. Estos resultados indican, al igual que se observa en la caracterización voltamperométrica RGB la presencia de un pico de reducción a -0.38V y la posible aparición cargas negativas en la estructura polimérica, se podrían asociar a la longitud de onda de 900nm en el espectro UV-Vis.

Si se representa la velocidad de cambio de la absorbancia respecto al potencial, Figura 20 se observa la misma tendencia, pero se pueden apreciar con más detalle los cambios anteriormente comentados.

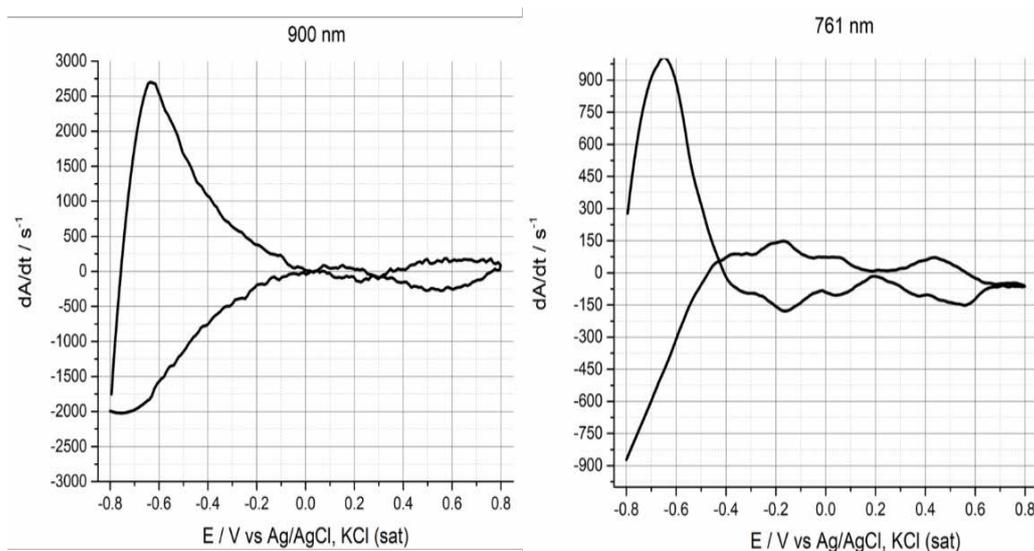


Figura 20. Representación de la derivada de la función absorbancia aparente en función del tiempo frente al potencial

En primer lugar, cuando se estudia la longitud de onda de 900nm, observamos un aumento de la derivada de la absorbancia respecto el tiempo en la zona de potenciales inferiores a 0.0V alcanzando el valor máximo a -0.65V en sentido de reducción y al revés en sentido de reducción, manifestándose un proceso de reducción en dicha zona, y observando un valor constante en la zona de potenciales de 0V hasta 0.3V, la cual estaría asociado a la oxidación y formación de polarones a lo largo de la estructura, produciéndose un nuevo aumento de 0.3V hasta 0.8V, formación de bipolarones⁶⁵. Por el contrario, cuando se realiza el estudio a 761nm, se observan más cambios, tal como se comentaba anteriormente, se puede asociar a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ y a los cambios de color (electrocromismo)⁶⁸, en sentido de oxidación presenta un máximo en los potenciales de -0.15V, 0.05V y 0.45V. Y en el sentido de reducción a 0.55V, -0.17V. Los cuales se pueden asociar a las diversas transiciones producidas por la oxidación/reducción progresiva del polímero. Y además se observa nuevamente, un máximo en la zona de -0.38V hasta -0.8V.

Alcanzado este punto, podemos caracterizar electrogravimétricamente el polímero depositado sobre el electrodo de oro de microbalanza:

El perfil voltamperométrico cambia con la velocidad de barrido y la contribución capacitiva se va reduciendo al disminuir la velocidad de barrido. Cuando la corriente capacitiva es menor, se pueden observar con mejor detalle los picos anódico a 0.2 V y catódico a -0.38V. Además, se observa como a partir de -0.6V

se empieza a producir un aumento de la intensidad catódica, es decir se puede estar produciendo la descomposición del medio ($2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$) o del propio polímero, por tanto, se optó por realizar los siguiente experimentos de -0.6 V hasta 0.8V. Cuando se estudia la variación de masa con el potencial. Se observa inicialmente una disminución de la masa de -0.8 hasta -0.38V, dicho fenómeno puede ser debida a la propia descomposición del disolvente, alcanzado ese potencial (y en sentido de oxidación) la masa empieza a aumentar, dicho fenómeno se puede explicar basándose en los resultados obtenidos en anteriores estudios produciéndose la inserción del anión perclorato (y exclusión de moléculas de agua) para compensar las cargas positivas formadas (polarón y bipolarón)^{11,53,69-73}. Posteriormente, cuando se realiza el barrido de potencial en sentido de reducción, se produce la salida de los aniones perclorato y la inserción de moléculas de agua^{11,53,69-73}. Por tanto, se produce un aumento de la masa y del volumen en sentido de oxidación y una disminución de la masa y el volumen en sentido de reducción)^{11,53,69-73}.

Cuando se estudia la variación de masa con el tiempo (dm/dt), Figura 21:

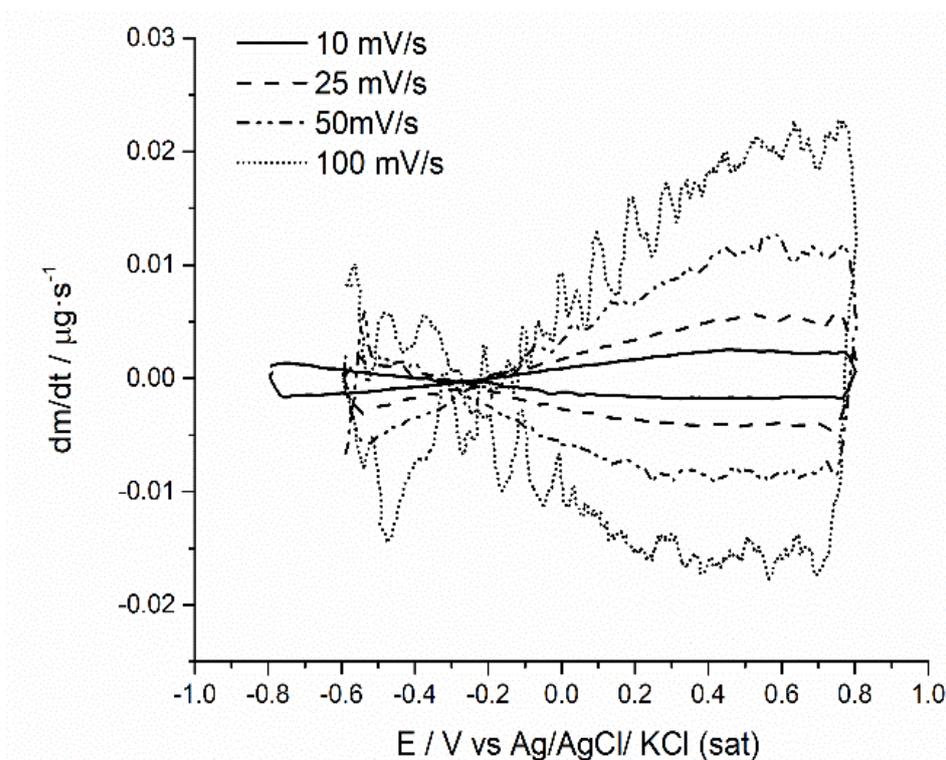


Figura 21. Representación de la variación de la derivada de la masa (dm/dt) con el tiempo frente al potencial.

Se observa que ésta aumenta en sentido de oxidación y disminuye en sentido de reducción en líneas generales. Pero adoptando dos claras tendencias, en el

sentido de oxidación se observa una disminución de $\frac{dm}{dt}$ hasta -0.25V, alcanzado ese punto, empieza a aumentar hasta 0.8V. En el sentido de reducción, se obtiene la misma tendencia, la variación de masa con el tiempo disminuye de 0.8 V hasta -0.25 V y aumenta hasta -0.6V, Figura 21. Al igual que en el caso de las derivadas de intensidad de corriente, la línea base de la variación de dm/dt frente al tiempo es cero, indicando que las reacciones responsables de la línea base de corriente no nula son de sustancias en disolución y no involucran cambios de masa sobre el electrodo.

El estudio de la función Fdm/dq es coincidente a diferentes velocidades de barrido en la zona de potenciales positivos, cuando el polímero se encuentra en su forma oxidada, es decir de -0.20 a 0.80 V. Por el contrario, se encuentran diferencias en el sentido de oxidación en la zona de potenciales de reducción (-0.2 a -0.6 V), Figura 22:

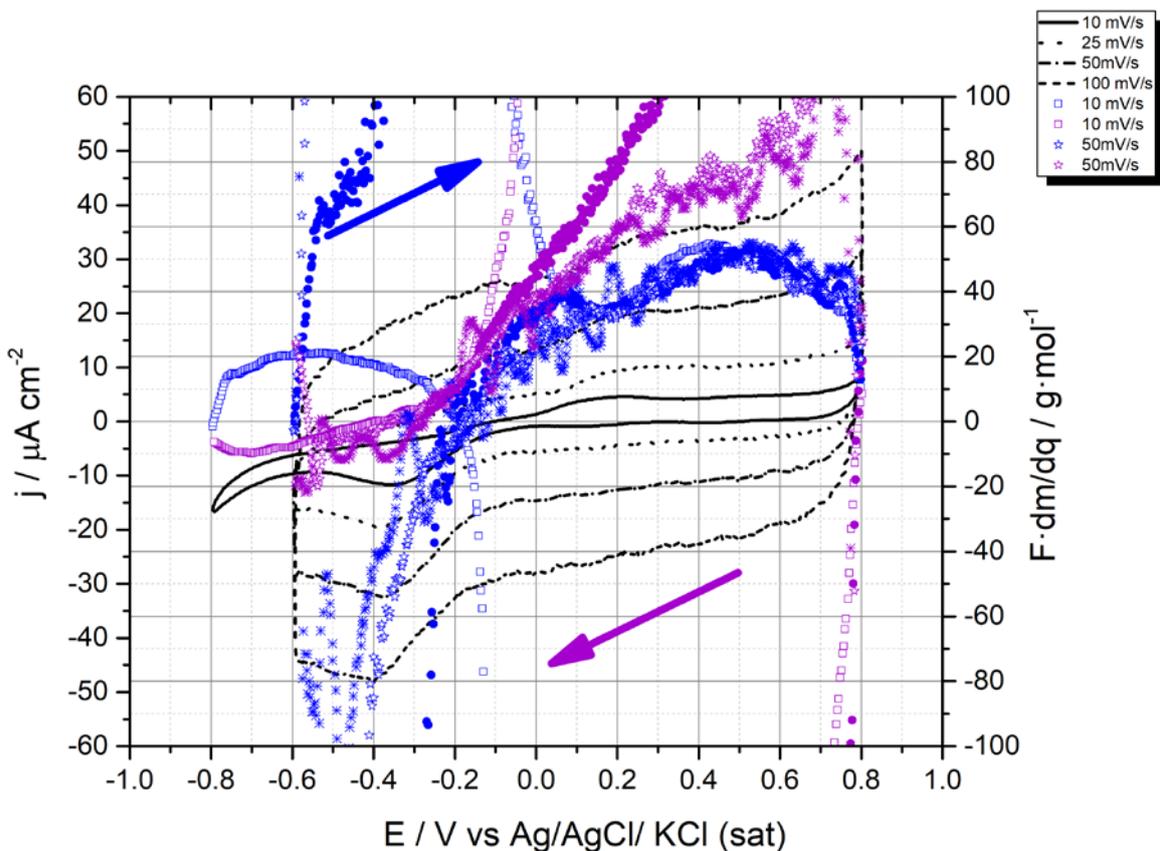


Figura 22. Representación de la función Fdm/dq a diferentes velocidades de barrido frente al potencial.

A partir del valor de la función, se puede obtener el número de moléculas de H_2O participantes en la reacción, teniendo en cuenta que cuando se incorpora el contraión a la estructura del polímero se eliminan moléculas de agua por

exclusión^{69,70}. Y en el sentido de reducción, se expulsan los contraiones y se produce una disminución de la masa. Entonces podemos estimar la cantidad de agua intercambiada por:

$$\text{Número } H_2O = \left(\frac{\text{Valor } F \cdot \frac{dm}{dq} - MW_{ClO_4^-}}{-MW_{H_2O}} \right) \quad (27)$$

A la vista de la Figura 22, se observa que en el sentido de oxidación por cada anión perclorato que entra se expulsan entre dos y tres moléculas de agua, la intervención de aniones nos lo indica el signo positivo del valor de Fdm/dq . Por el contrario, en el sentido de reducción se produce la expulsión de perclorato y la compactación de la cadena polimérica, incorporando a la estructura, por cada ión perclorato expulsado, dos moléculas de agua. Cabe destacar que la expulsión de las moléculas de agua según los datos mostrados, no es idéntica a todos los potenciales. En el sentido de reducción, a potenciales muy positivos aún no se producirá la expulsión del anión perclorato, por dicho motivo la inclusión de moléculas de agua aún no llega ni a la unidad. El aumento de moléculas de disolvente incorporadas o excluidas irá en aumento cuanto mayor o menor sea la tendencia para ser incorporado/excluido el contraión y por tanto, el volumen del film electrodepositado se verá afectado consecuentemente.

Ahora bien, hay que notar que la función Fdm/dq casi se anula en valores próximos a -0.20 V en el sentido de oxidación y a partir de dicho punto, cambia de signo e indica la presencia o participación de cationes ($\frac{Fdm}{dq} < 0$ según la ecuación 14). Otro parámetro de interés es la conocida como Resistencia electromecánica, R_m , la cual ofrece información acerca de la naturaleza viscoelástica de la región interfacial²², Figura 15, un estudio complementario mostró un aumento de la R_m , en el intervalo de potenciales de -0.2V a -0.8V, denotando un aumento del comportamiento viscoelástico del polímero⁷⁴ que debe ser debido al proceso de reducción del film y la aparición de cargas negativas en la estructura, las cuales deberán ser compensadas para garantizar la neutralidad.

Con tal de obtener información significativa y poder exponer un mecanismo de oxidación/reducción se va a realizar una caracterización mediante espectroscopia de impedancia electroquímica. Tal como muestra la Figura 16 (a), para la zona de alta frecuencias se observa que la resistencia del electrodo y la disolución (no compensada), R_{Ω} , se mantiene constante alrededor de los 35 Ω . A bajas frecuencias el módulo de la impedancia aumenta en gran medida alcanzando valores muy elevados. El diagrama Nyquist ofrece diversas tendencias, tal como se ha estado mencionado a lo largo del presente trabajo. Existe una primera tendencia correspondiente a potenciales $E > -0.25V$ (hacia valores positivos) en los cuales se observa un rápido aumento de la parte imaginaria de la impedancia. Por el contrario, cuando se estudian los potenciales $E \leq -0.25V$ (hacia valores más negativos) se observa un aumento de la parte imaginaria de la impedancia hasta llegar a un punto máximo y tras dicho punto empieza a aumentar la parte real de la impedancia más rápidamente.

Con tal de obtener valores numéricos de los parámetros que describen el circuito equivalente (mostrado en la parte superior de la Figura 16 (a) y (b)), se ha realizado un ajuste numérico mediante un software desarrollado en el propio laboratorio (el funcionamiento de dicho software -WCNLSF 2004- se puede encontrar en el Apéndice 5.1 de la referencia 15). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 23 , teniendo en cuenta que se ha utilizado un elemento CPE (p), el cual se puede considerar un condensador porque tiene un exponente próximo a la unidad:

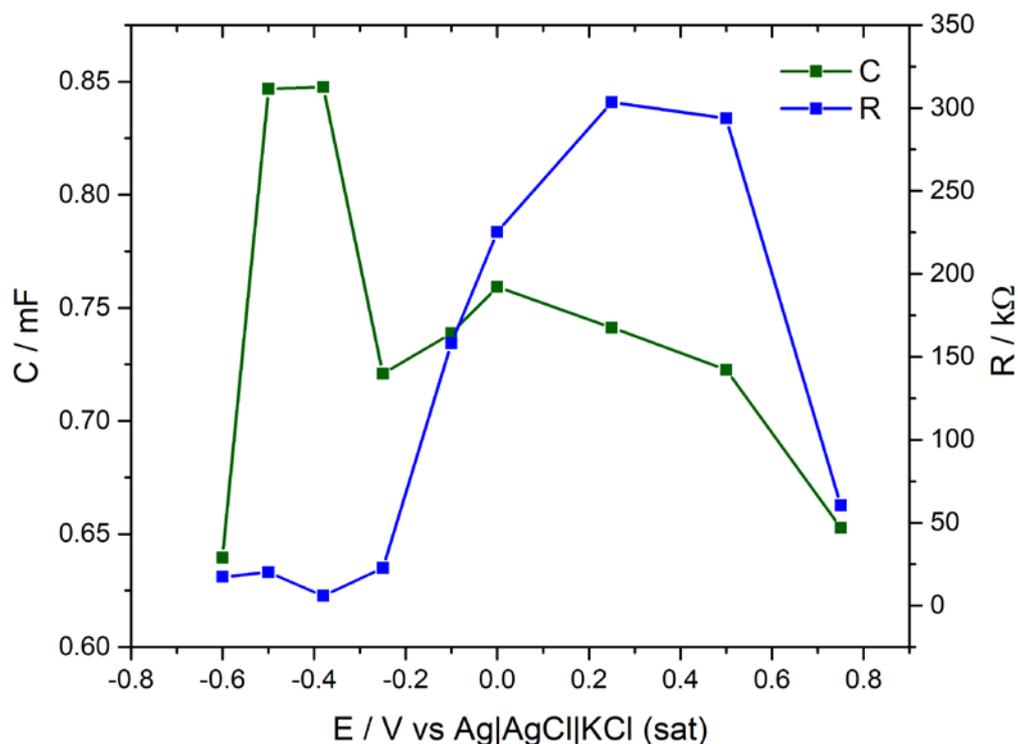


Figura 23. Variación de la capacidad (C_1) y de la resistencia (R_1) con el potencial

Tal como se puede observar el programa proporciona un valor teórico de las magnitudes. A la vista de los resultados, se pueden observar dos tendencias, en la zona de potenciales de -0.25V hasta 0.8V, se observa un aumento de la resistencia asociada al proceso redox (R_1). Como estos parámetros están asociados en paralelo, un valor elevado de la resistencia indica un comportamiento capacitivo y la capacidad se debe interpretar como capacidad de almacenar carga del polímero. Por el contrario, cuando se estudia la zona de -0.25V hasta -0.6V, se observa como la resistencia disminuye y aumenta la capacidad asociada al film, ergo el polímero tiene una mayor conductividad asociada al propio proceso redox y la capacidad se asocia a procesos faradaicos del polímero.

Cuando se estudia la impedancia de masa, Figura 17, se observa la participación de aniones³⁶ a potenciales superiores a -0.1 V y la participación de cationes³⁶ a potenciales inferiores a -0.25V, produciéndose una transición entre participación de aniones-cationes de -0.1V a -0.25V. A la vista de los resultados, hemos podido comprobar que ciertamente de -0.20 a -0.60V hay un cambio de tendencia, tal como mostraban los anteriores experimentos.

El estudio de la función Fdm/dQ , a cada potencial respecto a la frecuencia Figura 24 y respecto el potencial aplicado en diversas frecuencias Figura 25:

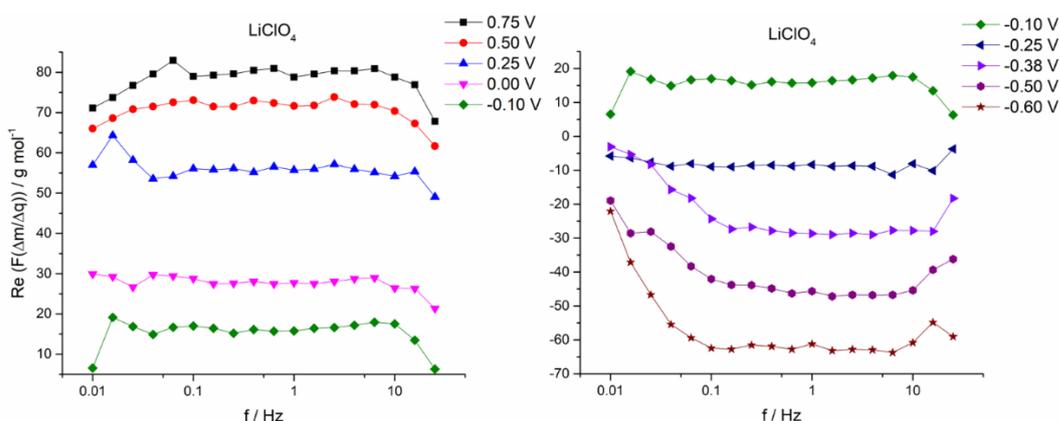


Figura 24. Representación de la $Re(F\Delta m/\Delta q)$ a cada frecuencia para distintos potenciales de interés

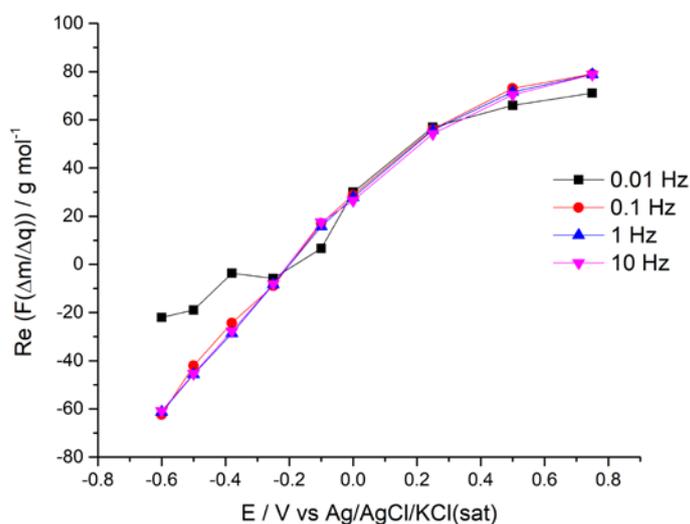


Figura 25. Representación de la $Re(F\Delta m/\Delta q)$ respecto al potencial a diferentes frecuencias.

Permite observar como se alcanzan valores de -60 g/mol a -0.6V y 80 g/mol a 0.8V , además de un comportamiento diferente del sistema a frecuencias inferiores de 0.1 Hz , donde se produce un decrecimiento en los potenciales de estudio inferiores a -0.2V , por el contrario, no se observa dicho fenómeno en los potenciales superiores a dicho potencial.

Tal como se ha comentado en el apartado de introducción, valores positivos de $F\Delta m/\Delta q(\omega)$ indican la participación de aniones y valores negativos indican la participación de cationes. Se tabulan los valores de $F\Delta m/\Delta q(\omega)$ promedios a cada potencial y se calculan el número de moléculas de agua que intervienen en cada proceso. En el intervalo de -0.2V hasta 0.8V , cuando se produce la oxidación del polímero, se incorporan aniones y se produce la exclusión de moléculas de agua^{53,69,70}, por tanto, se puede calcular el número de moléculas de agua que intervienen según la ecuación (27). Por el contrario, en el intervalo

de -0.2 hasta -0.6V se originarán cargas negativas dentro de la estructura polimérica y para conservar la electroneutralidad del polímero entrará el catión (-0.25V hasta -0.38V). Alcanzados los -0.38V, se empiezan a generar un mayor número de cargas negativas en la estructura del polímero por reducción de la misma⁶⁵ y seguirán entrando cationes dentro de la estructura para garantizar la neutralidad. Con tal de calcular el número de moléculas de agua que intervienen se considera la siguiente expresión para los potenciales donde intervienen cationes, sabiendo que $\frac{Fdm}{dq}(\omega) < 0$:

$$\text{Número moléculas Agua} = \frac{\left(\left(-\frac{Fdm}{dQ}(\omega) \right) - MW_{Li^+} \right)}{MW_{H_2O}} \quad (28)$$

Con tal de reforzar la hipótesis planteada y verificar la tendencia de intervención aniónica y catiónica en diferentes zonas de potencial, se repite la caracterización conservando el mismo anión (ClO_4^-) y cambiando el catión (K^+), observándose la participación de cationes en el intervalo de potenciales de -0.25 hasta -0.60V y la participación de aniones de -0.25V hasta 0.8V (ver Anexo I). Verificándose la participación del perclorato y el litio y pudiendo hacer uso de la ecuación (27) y la ecuación (28) para obtener la Tabla 1, donde se calcula el número de moléculas de agua que intervienen a cada potencial.

Tabla 1. Número de moléculas de agua que intervienen a cada potencial según el valor de $Fdm/dq(\omega)$ obtenido. Haciendo uso de la ecuación (27) y (28) teniendo en cuenta el valor masa molecular del ClO_4^- , 99.45 g/mol, la masa molecular del agua, 18.015 g/mol y la masa molecular del catión Litio 6.941 g/mol.

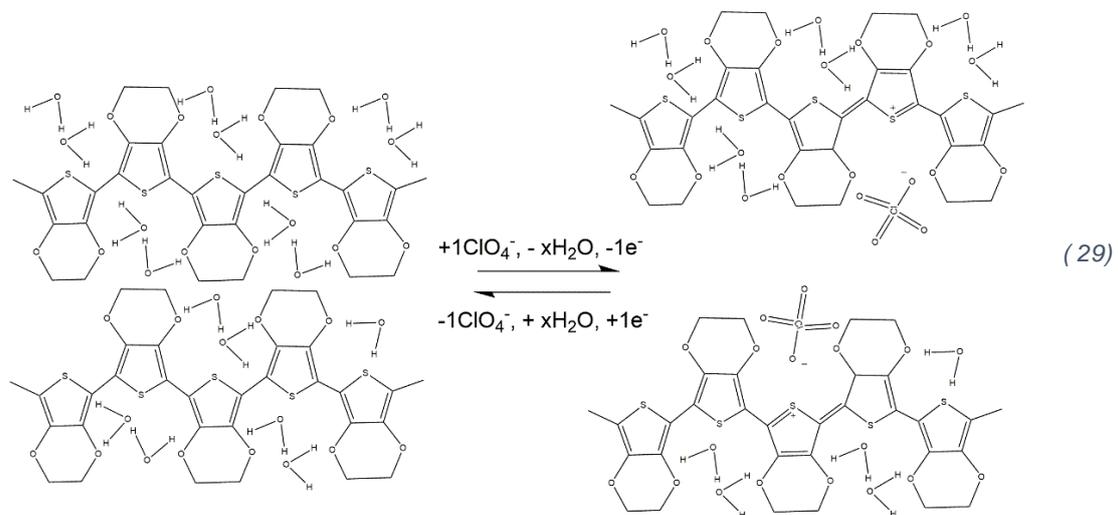
	E / V	$Fdm/dq(\omega)$ ($g \cdot mol^{-1}$)	n° Agua
Anión	0.75	80	1.1
	0.5	72	1.5
	0.25	56	2.4
	0	27	4.0
	-0.1	15	4.7
Cation	-0.25	-8.5	0.1
	-0.38	-28	1.2
	-0.5	-46	2.2
	-0.6	-62	3.1

A la vista de los valores tabulados, se obtiene la siguiente información:

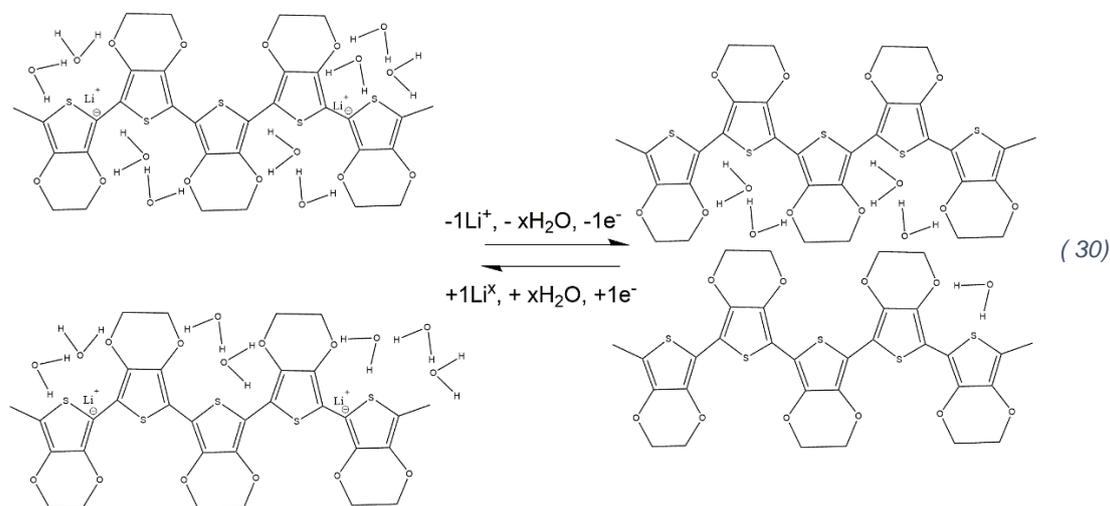
- Cuando se estudia la zona de potenciales de -0.10 V a 0.75 V, se produce la participación de aniones, se observa que inicialmente por cada anión participante se excluyen 4 moléculas de agua y posteriormente cuando se alcanzan potenciales muy positivos empieza a decaer el número de moléculas de agua participante hasta la unidad.
- En la zona de potenciales de -0.25 V hasta -0.38 V, la compactación del film hace que la inserción del catión, en este caso Li^+ , para compensar la carga negativa producida en la reducción, inicialmente sea de forma casi deshidratada. Y cuanto más negativo es el potencial (a partir de -0.38V, pico de reducción) empiezan a aparecer más cargas negativas sobre la estructura del polímero (n-doping, reducción de la cadena) y se produce un nuevo aumento del volumen debido a la inserción del catión mono-, di- y trihidratado produciéndose una dilatación del film, de acuerdo con los resultados de R_m donde se aprecia un aumento de los valores.

Además, la Figura 24 y Figura 25, muestran a bajas frecuencias una deriva del valor $Fdm/dq(\omega)$, este hecho indica la presencia de una reacción secundaria o la propia degradación del material, porque en esta zona de potenciales el material empieza a ser más inestable⁶⁵.

Tal como se puede observar, inicialmente se produce la oxidación de la cadena polimérica, por cada anión perclorato se excluyen dependiendo del potencial un número determinado de moléculas de agua, como se propone en la ecuación (29)^{11,71-73,75}.



Cuando se produce la reducción se excluye una molécula de perclorato y se vuelven a incorporar las respectivas moléculas de agua. Pero llegado al potencial de -0.20V, se observa la participación de cationes por la sucesiva reducción de la cadena polimérica, ecuación (30) ⁶⁵



A medida que el potencial se desplaza hacia valores más negativos, se empieza a producir la reducción de la cadena polimérica y aparecen cargas negativas las cuales tienen que ser compensadas incorporando cationes perclorato (n-doping)⁶⁵. Tal como se ha mostrado, a partir de dicho potencial, es mayoritario dicho proceso y la entrada del catión provoca un nuevo aumento del volumen haciendo posible que cada vez el catión entre más hidratado (mono, bi y trihidratado).

Los resultados reportados, ponen de manifiesto la complejidad del proceso de oxidación/reducción en medio acuoso, hinchamiento de la película y aumento del volumen (inserción anión y exclusión moléculas agua) en sentido de oxidación, tal como se ha descrito convencionalmente. Contracción de la película y disminución del volumen (exclusión anión e inclusión moléculas de disolvente) en sentido de reducción^{71-73,75}. Hasta -0.2V, pero a partir de éste potencial, el anión deja de intervenir principalmente y el protagonista en dicho intervalo (-0.6 a -0.2V) de potenciales es el catión a causa de la reducción de la cadena⁶⁵.

7. Conclusiones

El acoplamiento de técnicas ha permitido aportar información crucial para el entendimiento del sistema y poder confirmar algunas hipótesis gracias a las diferentes técnicas estudiadas. Además, ha permitido obtener información precisa acerca del comportamiento redox del polímero y se ha podido discernir entre el dopaje tipo n a potenciales negativos y el dopaje tipo p a potenciales positivos.

- En el depósito cronoamperométrico se obtiene información de las distintas etapas de polimerización: el periodo de inducción, la nucleación y el crecimiento de la película. También de la variación de color de la superficie realizando un estudio de la intensidad de color RGB. Además, el estudio de la desviación estándar de color aporta información acerca de la homogeneidad de la superficie durante el depósito. Y finalmente la derivada de la intensidad de color es una magnitud cinética la cual se puede relacionar con la magnitud cinética, intensidad eléctrica. Por otro lado, el estudio electrogravimétrico ha permitido seguir y cuantificar la variación de masa en el sistema durante el depósito.
- El estudio voltamperométrico de los films de PEDOT ha permitido observar la influencia de la velocidad de barrido en la intensidad de corriente y cómo la intensidad asociada a los procesos no faradaicos decae junto a la velocidad. Se han podido observar dos tendencias claras en el perfil voltamperométrico eléctrico, de -0.2V hasta 0.8V, no se pueden determinar con precisión los picos de oxidación/reducción debido a la alta contribución capacitiva a la corriente. Pero, por el contrario de -0.2V hasta -0.8V, se pueden apreciar con mayor precisión dos picos de reducción: a -0.38V y -0.59V, los cuales indican la reducción de la cadena polimérica y la aparición de cargas negativas.
- El acoplamiento video-digital RGB al estudio voltamperométrico es una metodología eficaz la cual permite distinguir los procesos faradaicos y no faradaicos. El estudio de la derivada de intensidad de color, ha permitido apreciar diversas zonas de potencial en las cuales ocurre la oxidación de la cadena polimérica (-0.2V hasta 0.8V) y la reducción de la cadena polimérica (-0.2V hasta -0.8V). La corriente eléctrica durante el voltamperograma

muestra una línea base distinta de cero, mientras que las variaciones de derivadas de intensidad de color si muestran una línea base nula. Esto es debido a que hay otras contribuciones a la corriente eléctrica no asociadas a cambios de color como la oxidación-reducción, del medio, corrientes capacitivas, etc. La información obtenida de estas curvas podría permitir separar estas contribuciones.

- La espectroscopía UV/VIS, ha permitido determinar la longitud de onda de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ (761nm), además ha puesto de manifiesto una zona de absorción a 900nm la cual se corresponde a un cambio estructural del sistema en la zona de potenciales de -0.2V a -0.6V, causado por la reducción de la cadena polimérica y la formación de cargas negativas.
- El acoplamiento de la microbalanza de cuarzo al experimento voltamperométrico, ha permitido realizar un estudio de la variación de la masa durante el experimento permitiendo corroborar el aumento de masa asociado a la inserción de aniones perclorato durante la oxidación y al revés en la reducción. Además, se relaciona con el aumento de la absorción a 900 nm asociada al proceso de reducción de la cadena polimérica porque se observa un aumento de la masa en dicho intervalo de potenciales. De la misma manera, la resistencia electromecánica proporcionada por la microbalanza, nos permite obtener información acerca de las propiedades viscoelásticas del sistema, observándose un máximo de absorción en la zona de -0.20 V hasta -0.60V, debido tal como ya se ha comentado a la reducción de la cadena, surgimiento de cargas negativos e inserción de cationes para compensar la carga.
- Mediante EIS se ha podido distinguir entre una región con comportamiento capacitivo a potenciales positivos (-0.2V hasta 0.8V) donde la resistencia es elevada y una región con comportamiento rédox a potenciales negativos caracterizada por una resistencia baja (-0.2V hasta -0.6V).
- Gracias a la impedancia de masa se ha podido confirmar la participación diferenciada de cationes, aniones y agua en diferentes estados de oxidación del polímero.
- Se propone un doble mecanismo de reacción en los intervalos de potenciales estudiados en estas condiciones experimentales.

Agradecimientos

Parte de este trabajo ha sido realizado mediante la ayuda del proyecto FEDER-MINECO CTO 2015-71794 R.

8. Bibliografía

- (1) Yang, X.; Dai, T.; Zhu, Z.; Lu, Y. Electrochemical Synthesis of Functional Polypyrrole Nanotubes via a Self-Assembly Process. *Polymer* **2007**, *48* (14), 4021–4027. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.05.023>.
- (2) Raghavendra, S. C.; Raibagkar, R. L.; Kulkarni, A. B. Dc Resistivity Behaviour in Fly-Ash. *IJPAP Vol.40(05) [May 2002]* **2002**.
- (3) Zainal, M. F.; Mohd, Y. Characterization of PEDOT Films for Electrochromic Applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2015**.
- (4) Awuzie, C. I. Conducting Polymers. *Materials Today: Proceedings* **2017**, *4* (4, Part E), 5721–5726. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.036>.
- (5) Kaur, G.; Adhikari, R.; Cass, P.; Bown, M.; Gunatillake, P. Electrically Conductive Polymers and Composites for Biomedical Applications. *RSC Advances* **2015**, *5* (47), 37553–37567. <https://doi.org/10.1039/C5RA01851J>.
- (6) Kochendoerfer, G. G.; Chen, S.-Y.; Mao, F.; Cressman, S.; Traviglia, S.; Shao, H.; Hunter, C. L.; Low, D. W.; Cagle, E. N.; Carnevali, M.; et al. Design and Chemical Synthesis of a Homogeneous Polymer-Modified Erythropoiesis Protein. *Science* **2003**, *299* (5608), 884–887. <https://doi.org/10.1126/science.1079085>.
- (7) Sharma, P. S.; Pietrzyk-Le, A.; D'Souza, F.; Kutner, W. Electrochemically Synthesized Polymers in Molecular Imprinting for Chemical Sensing. *Anal Bioanal Chem* **2012**, *402* (10), 3177–3204. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5696-6>.
- (8) Guay, J.; Diaz, A.; Wu, R.; Tour, J. M.; Dao, L. H. Electrooxidation of Soluble. Alpha.,. Alpha.-Coupled Thiophene Oligomers. *Chemistry of materials* **1992**, *4* (2), 254–255.
- (9) Deronzier, A.; Moutet, J.-C. Polypyrrole Films Containing Metal Complexes: Syntheses and Applications. *Coordination Chemistry Reviews* **1996**, *147*, 339–371. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(95\)01130-7](https://doi.org/10.1016/0010-8545(95)01130-7).
- (10) Arefi, F.; Andre, V.; Montazer-Rahmati, P.; Amouroux, J. Plasma Polymerization and Surface Treatment of Polymers. *Pure and Applied Chemistry* **2009**, *64* (5), 715–723. <https://doi.org/10.1351/pac199264050715>.
- (11) Agrisuelas, J.; Gabrielli, C.; García-Jareño, J. J.; Perrot, H.; Sel, O.; Vicente, F. Electrochemically Induced Free Solvent Transfer in Thin Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Films. *Electrochimica Acta* **2015**, *164* (Supplement C), 21–30. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.133>.
- (12) Agrisuelas, J.; García-Jareño, J. J.; Vicente, F. Spatiotemporal Colorimetry to Reveal Electrochemical Kinetics of Poly(o-Toluidine) Films along ITO Surface. *Electrochimica Acta* **2018**, *269*, 350–358. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.157>.
- (13) Agrisuelas, J.; García-Jareño, J. J.; Vicente, F. Quantification of Electrochromic Kinetics by Analysis of RGB Digital Video Images. *Electrochemistry Communications* **2018**, *93*, 86–90. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.06.011>.
- (14) Agrisuelas, J.; García-Jareño, J. J.; Perianes, E.; Vicente, F. Use of RGB Digital Video Analysis to Study Electrochemical Processes Involving Color

- Changes. *Electrochemistry Communications* **2017**, *78*, 38–42. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.04.001>.
- (15) García Jareño, J. J. Diseño y Caracterización de Nuevos Materiales Susceptibles de Ser Utilizados En Celdas Multicapa: Estudio Electroquímico de Películas de Azul de Prusia Depositadas Sobre Electrodo de ITO: Transporte de Carga a Través Del Film. Tesis, Universitat de València, Facultat de Ciències Químiques: València, 1997.
- (16) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: New York [etc.], 2001.
- (17) González-Tejera, M. J.; Carrillo Ramiro, I.; Hernández-Fuentes, I. Nucleation and Growth Mechanism of Polyfurane Perchlorate Doped Films. *Electrochimica Acta* **2000**, *45* (12), 1973–1982. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00416-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00416-8).
- (18) Schreiber, R.; Grez, P.; Cury, P.; Veas, C.; Merino, M.; Gómez, H.; Córdova, R.; del Valle, M. A. Nucleation and Growth Mechanisms of Poly(Thiophene) Part 1. Effect of Electrolyte and Monomer Concentration in Dichloromethane. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *430* (1), 77–90. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00109-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00109-5).
- (19) Chao, F.; Costa, M.; Tian, C. Different Steps in Electrodeposition of Poly(3-Methylthiophene) Films on Platinum Electrodes Studied by Ellipsometry, SEM and AFM Techniques. *Synthetic Metals* **1993**, *53* (2), 127–147. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(93\)90885-Z](https://doi.org/10.1016/0379-6779(93)90885-Z).
- (20) Fleischmann, M.; Thirsk, H. R. Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. *Wiley-Interscience, New York* **1963**, *3*, 123.
- (21) Ruiz, V.; Colina, Á.; Heras, A.; López-Palacios, J. Electropolymerization under Potentiodynamic and Potentiostatic Conditions: Spectroelectrochemical Study on Electrosynthesis of Poly[4,4'-Bis(2-Methylbutylthio)-2,2'-Bithiophene]. *Electrochimica Acta* **2004**, *50* (1), 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.07.013>.
- (22) Cuenca Garrigues, A. Estudio espectroelectrogravimétrico de la región interfacial de electrodos de cobre, Universitat de València, Facultat de Ciències Químiques, 2015.
- (23) D.Giménez, J.J. García-Jareño, F.Vicente. Materiales y Procesos Electrónicos (I); INSDE, 2002.
- (24) Pulker H.K. Investigation of the Continuous Thickness Measurement of Thin Evaporated Films Using a Quartz Crystal Oscillator Measuring Device *Z. Angew Phys* **1966**, *20*, 537.
- (25) Miller, J. G.; Bolef, D. I. Acoustic Wave Analysis of the Operation of Quartz-Crystal Film-Thickness Monitors. *Journal of Applied Physics* **1968**, *39* (12), 5815–5816. <https://doi.org/10.1063/1.1656066>.
- (26) Benes, E. Improved Quartz Crystal Microbalance Technique. *Journal of Applied Physics* **1984**, *56* (3), 608–626. <https://doi.org/10.1063/1.333990>.
- (27) Behrndt, K. H. *Vacuum Microbalance Techniques: Proceedings of the Princeton Conference, September 1965*; Plenum, 1966.
- (28) Lu, C.; Lewis, O. Investigation of Film-thickness Determination by Oscillating Quartz Resonators with Large Mass Load. *Journal of Applied Physics* **1972**, *43* (11), 4385–4390. <https://doi.org/10.1063/1.1660931>.
- (29) Sauerbrey, G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Physik* **1959**, *155* (2), 206–222. <https://doi.org/10.1007/BF01337937>.

- (30) Giménez-Romero, D.; Gabrielli, C.; García-Jareño, J. J.; Perrot, H.; Vicente, F. Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of Copper Electrochemical Reaction in Acid Medium Containing Chlorides. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153* (5), J32–J39. <https://doi.org/10.1149/1.2181315>.
- (31) Barbosa, M. R.; Bastos, J. A.; García-Jareño, J. J.; Vicente, F. Chloride Role in the Surface of Nickel Electrode. *Electrochimica Acta* **1998**, *44* (6), 957–965. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00199-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00199-6).
- (32) Vicente, F.; Gregori, J.; García-Jareño, J. J.; Giménez-Romero, D. Cyclic Voltammetric Generation and Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Characterization of Passive Layer of Nickel in a Weakly Acid Medium. *J Solid State Electrochem* **2005**, *9* (10), 684–690. <https://doi.org/10.1007/s10008-004-0643-5>.
- (33) Vicente, F.; Navarro, J.; García, J. J.; Benito, D.; Perrot, H.; Giménez, D. Aplicabilidad de La Microbalanza de Cuarzo: Ensayos Con El Poli (Rojo Neutro). *Moliner-40, Burjassot, Spain* **2001**.
- (34) Macdonald, J. R. Impedance Spectroscopy—Emphasizing Solid Materials and Systems. *Wiley-Interscience, John Wiley and Sons*, **1987**, 1–346.
- (35) Deakin, M. R.; Buttry, D. A. Electrochemical Applications of the Quartz Crystal Microbalance. *Anal. Chem.* **1989**, *61* (20), 1147A-1154A. <https://doi.org/10.1021/ac00195a001>.
- (36) Agrisuelas, J.; García-Jareño, J. J.; Gimenez-Romero, D.; Vicente, F. Innovative Combination of Three Alternating Current Relaxation Techniques: Electrical Charge, Mass, and Color Impedance Spectroscopy. Part I: The Tool. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (19), 8430–8437.
- (37) Gabrielli, C.; Keddám, M.; Nadi, N.; Perrot, H. A.c. Electrogravimetry on Conducting Polymers. Application to Polyaniline. *Electrochimica Acta* **1999**, *44* (12), 2095–2103. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00317-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00317-X).
- (38) Validation of the Mass Response of a Quartz Crystal Microbalance Coated with Prussian Blue Film for Ac Electrogravimetry. *Electrochemistry Communications* **2000**, *2* (3), 195–200. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(99\)00168-X](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(99)00168-X).
- (39) Gabrielli, C.; García-Jareño, J. J.; Keddám, M.; Perrot, H.; Vicente, F. Ac-Electrogravimetry Study of Electroactive Thin Films. I. Application to Prussian Blue. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (12), 3182–3191. <https://doi.org/10.1021/jp013924x>.
- (40) García-Jareño, J. J.; Giménez-Romero, D.; Vicente, F.; Gabrielli, C.; Keddám, M.; Perrot, H. EIS and Ac-Electrogravimetry Study of PB Films in KCl, NaCl, and CsCl Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (41), 11321–11330. <https://doi.org/10.1021/jp035387h>.
- (41) Gabrielli, C.; Garcia-Jareño, J. J.; Perrot, H. Charge Compensation Process in Polypyrrole Studied by Ac Electrogravimetry. *Electrochimica Acta* **2001**, *46* (26), 4095–4103. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00685-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00685-5).
- (42) Liang, F.; Li, X.; Zhang, D. Electrochromic Properties of Acid Dye Doped Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) by Electropolymerization. *J Nanosci Nanotechnol* **2015**, *15* (4), 3130–3134.
- (43) Li, X.; Liang, L.; Yang, M.; Chen, G.; Guo, C.-Y. Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)/Graphene/Carbon Nanotube Ternary

- Composites with Improved Thermoelectric Performance. *Organic Electronics* **2016**, *38*, 200–204. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.08.022>.
- (44) Wu, J.; Cho, W.; Martin, D. C.; Feng, Z.-Q.; Leach, M. K.; Franz, E. W.; Naim, Y. I.; Gu, Z.-Z.; Corey, J. M. Highly Aligned Poly(3,4-Ethylene Dioxothiophene) (PEDOT) Nano- and Microscale Fibers and Tubes. *Polymer (Guildf)* **2013**, *54* (2), 702–708. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.10.057>.
- (45) Sassi Mauro; Salamone Matteo M.; Ruffo Riccardo; Patriarca Giorgio E.; Mari Claudio M.; Pagani Giorgio A.; Posset Uwe; Beverina Luca. State-of-the-Art Neutral Tint Multichromophoric Polymers for High-Contrast See-Through Electrochromic Devices. *Advanced Functional Materials* **2016**, *26* (29), 5240–5246. <https://doi.org/10.1002/adfm.201601819>.
- (46) Marks, Z. D.; Glugla, D.; Friedlein, J. T.; Shaheen, S. E.; McLeod, R. R.; Kahook, M. Y.; Nair, D. P. Switchable Diffractive Optics Using Patterned PEDOT:PSS Based Electrochromic Thin-Films. *Organic Electronics* **2016**, *37*, 271–279. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.07.004>.
- (47) Fonseca, S. M.; Moreira, T.; Parola, A. J.; Pinheiro, C.; Laia, C. A. T. PEDOT Electrodeposition on Oriented Mesoporous Silica Templates for Electrochromic Devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2017**, *159*, 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.09.002>.
- (48) Beaujuge, P. M.; Reynolds, J. R. Color Control in π -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (1), 268–320. <https://doi.org/10.1021/cr900129a>.
- (49) Meng, J.; Li, X.; Qin, M.; Pei, Y.; Yang, S.; Lan, Y.; Wang, R.; Chen, G. Effects of Pore Size of Reverse Opal Structured PEDOT Films on Their Electrochromic Performances. *Organic Electronics* **2017**, *50* (Supplement C), 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.07.018>.
- (50) Poverenov, E.; Li, M.; Bitler, A.; Bendikov, M. Major Effect of Electropolymerization Solvent on Morphology and Electrochromic Properties of PEDOT Films. *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (13), 4019–4025. <https://doi.org/10.1021/cm100561d>.
- (51) Lock, J. P.; Im, S. G.; Gleason, K. K. Oxidative Chemical Vapor Deposition of Electrically Conducting Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Films. *Macromolecules* **2006**, *39* (16), 5326–5329. <https://doi.org/10.1021/ma060113o>.
- (52) Sadki, S.; Schottland, P.; Brodie, N.; Sabouraud, G. The Mechanisms of Pyrrole Electropolymerization. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29* (5), 283–293. <https://doi.org/10.1039/A807124A>.
- (53) Otero, T. F.; Martinez, J. G. Artificial Muscles: A Tool to Quantify Exchanged Solvent during Biomimetic Reactions. *Chemistry of Materials* **2012**, *24* (21), 4093–4099. <https://doi.org/10.1021/cm302847r>.
- (54) J. Brown, M.; Robert Hillman, A.; J. Martin, S.; W. Cernosek, R.; L. Bandey, H. Manipulation of Electroactive Polymer Film Viscoelasticity: The Roles of Applied Potential and Frequency. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10* (1), 115–126. <https://doi.org/10.1039/A903820E>.
- (55) Bund, A.; Peipmann, R. Application of PEDOT Layers for the Electrogravimetric Detection of Sulphate and Phosphate in Aqueous Media. *Electrochimica Acta* **2008**, *53* (11), 3772–3778. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.10.028>.

- (56) Agrisuelas, J.; Gabrielli, C.; García-Jareño, J. J.; Perrot, H.; Vicente, F. Effects of Anion Size on the Electrochemical Behavior of H₂SO₄-Structured Poly(o-Toluidine) Films. An Ac-Electrogravimetry Study in Acid Solutions. *Electrochimica Acta* **2014**, *132*, 561–573. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.047>.
- (57) Garcia-Jareno, J. J.; Benito, D.; Navarro-Laboulais, J.; Vicente, F. Electrochemical Behavior of Electrodeposited Prussian Blue Films on ITO Electrode: An Attractive Laboratory Experience. *J. Chem. Educ.* **1998**, *75* (7), 881. <https://doi.org/10.1021/ed075p881>.
- (58) Agrisuelas, J.; García-Jareño, J. J.; Guillén, E.; Vicente, F. RGB Video Electrochemistry of Copper Electrodeposition/Electrodissolution in Acid Media on a Ternary Graphite:Copper:Polypropylene Composite Electrode. *Electrochimica Acta* **2019**, *305*, 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.016>.
- (59) Efimov, I.; Winkels, S.; Schultze, J. W. EQCM Study of Electropolymerization and Redox Cycling of 3,4-Polyethylenedioxythiophene. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *499* (1), 169–175. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00358-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00358-2).
- (60) Dietrich, M.; Heinze, J.; Heywang, G.; Jonas, F. Electrochemical and Spectroscopic Characterization of Polyalkylenedioxythiophenes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, *369* (1), 87–92. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)87085-3](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)87085-3).
- (61) Zhao, Q.; Jamal, R.; Zhang, L.; Wang, M.; Abdiryim, T. The Structure and Properties of PEDOT Synthesized by Template-Free Solution Method. *Nanoscale Res Lett* **2014**, *9* (1), 557. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-557>.
- (62) Nie, T.; Zhang, K.; Xu, J.; Lu, L.; Bai, L. A Facile One-Pot Strategy for the Electrochemical Synthesis of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)/Zirconia Nanocomposite as an Effective Sensing Platform for Vitamins B₂, B₆ and C. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2014**, *717–718*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.01.006>.
- (63) Kim, T.; Kim, J.; Kim, Y.; Lee, T.; Kim, W.; Suh, K. S. Preparation and Characterization of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Using Partially Sulfonated Poly(Styrene-Butadiene-Styrene) Triblock Copolymer as a Polyelectrolyte. *Current Applied Physics* **2009**, *9* (1), 120–125. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2007.12.005>.
- (64) Hohnholz, D.; MacDiarmid, A. G.; Sarno, D. M.; Jones, W. E. Uniform Thin Films of Poly-3,4-Ethylenedioxythiophene (PEDOT) Prepared by in-Situ Deposition. *Chem. Commun. (Camb.)* **2001**, No. 23, 2444–2445.
- (65) Harri J. Ahonen; Jukka Lukkari; Jouko Kankare. N- and p-Doped Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene): Two Electronically Conducting States of the Polymer. *Macromolecules* **2000**, *33* (18), 6787–6793.
- (66) *Química Física*; Bertran Rusca, J., Núñez Delgado, J., Eds.; Ariel ciencia; Ariel: Barcelona, 2002.
- (67) *Química General: Principios y Aplicaciones Modernas*, 10a ed.; Petrucci, R. H., Ed.; Pearson educación: Madrid, 2011.
- (68) Beverina, L.; A. Pagani, G.; Sassi, M. Multichromophoric Electrochromic Polymers: Colour Tuning of Conjugated Polymers through the Side Chain Functionalization Approach. *Chemical Communications* **2014**, *50* (41), 5413–5430. <https://doi.org/10.1039/C4CC00163J>.

- (69) Otero, T. F.; Angulo, E. Oxidation-Reduction of Polypyrrole Films. Kinetics, Structural Model and Applications. *Solid State Ionics* **1993**, 63–65, 803–809. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90200-M](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90200-M).
- (70) Otero, T. F.; Grande, H.; Rodríguez, J. Role of Conformational Relaxation on the Voltammetric Behavior of Polypyrrole. Experiments and Mathematical Model. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101 (42), 8525–8533. <https://doi.org/10.1021/jp9714633>.
- (71) Otero, T. F.; Boyano, I. Comparative Study of Conducting Polymers by the ESCR Model. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107 (28), 6730–6738. <https://doi.org/10.1021/jp027748j>.
- (72) Otero, T. F.; Ariza, M. J. Revisiting the Electrochemical and Polymeric Behavior of a Polypyrrole Free-Standing Electrode in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107 (50), 13954–13961. <https://doi.org/10.1021/jp0362842>.
- (73) Otero, T. F.; Grande, H.; Rodríguez, J. A New Model for Electrochemical Oxidation of Polypyrrole under Conformational Relaxation Control. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, 394 (1), 211–216. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04033-K](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04033-K).
- (74) Arnau, A.; Jimenez, Y.; Fernández, R.; Torres, R.; Otero, M.; Calvo, E. J. Viscoelastic Characterization of Electrochemically Prepared Conducting Polymer Films by Impedance Analysis at Quartz Crystal Study of the Surface Roughness Effect on the Effective Values of the Viscoelastic Properties of the Coating. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153 (7), C455–C466. <https://doi.org/10.1149/1.2195893>.
- (75) Otero, T. F.; Boyano, I. Nucleation and Nonstoichiometry in Electrochromic Conducting Polymers. *ChemPhysChem* **2003**, 4 (8), 868–872. <https://doi.org/10.1002/cphc.200300640>.

9. Anexos

Anexo I: Efecto del electrolito, efecto del catión. KClO_4

Se realiza una caracterización con KClO_4 , para verificar las tendencias observadas en el medio LiClO_4 . Con tal de reafirmar las tendencias observadas donde se observaba la participación de cationes a potenciales inferiores a -0.25V y la participación de aniones a potenciales superiores a -0.10V . Tal como se puede observar dicha tendencia se constata observándose la misma tendencia y por tanto, confirmándose que efectivamente participa el catión a potenciales inferiores a -0.25V , Figura A.I.1.

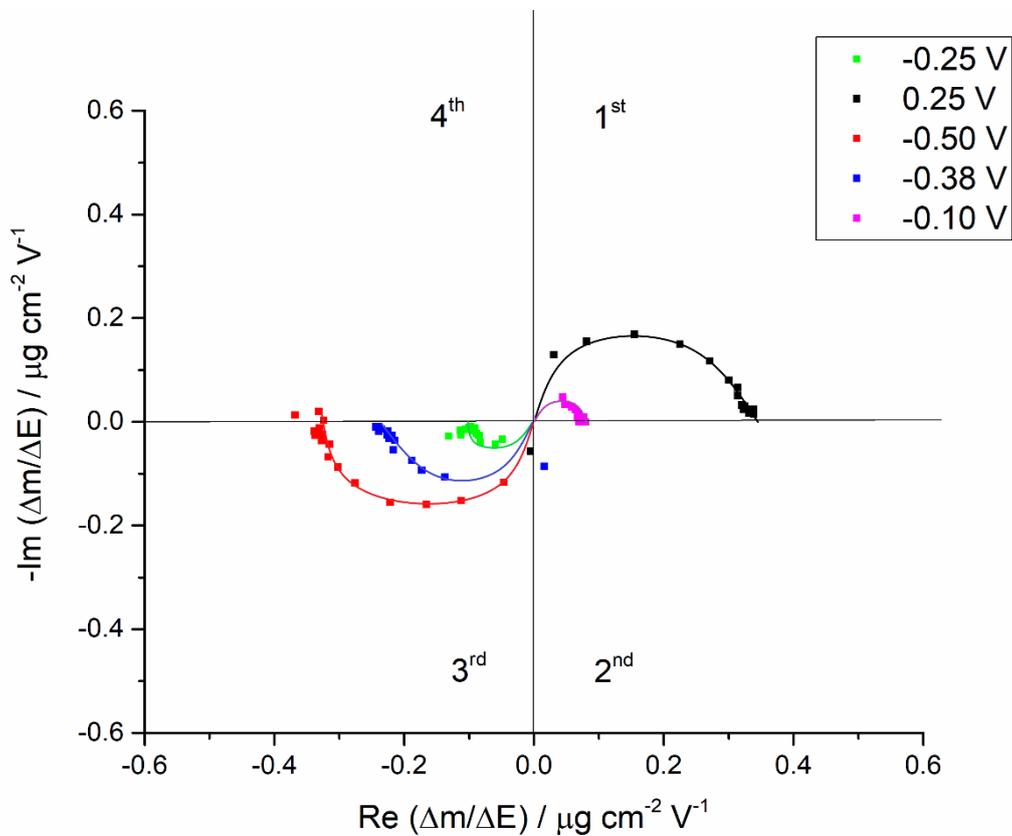


Figura A.I. 1. Espectro de impedancia de masa obtenido en la caracterización del Poli(3,4-etilendioxitiofeno) utilizando como electrolito soporte KClO_4 . Ilustración de dos tendencias: participación de aniones (bucles 1er cuadrante) y participación de cationes (bucles 3er cuadrante)

Si participa el catión, se observarán valores diferentes de la $Fdm/dq(w)$, como se especifica en la Figura A.I.2.

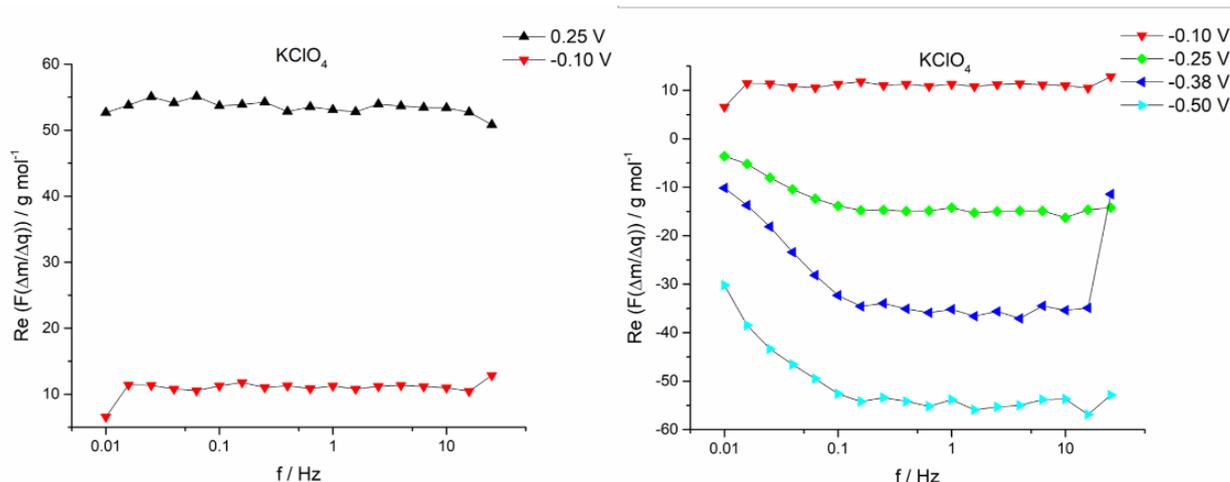


Figura A.I. 2. Representación de la función $Fdm/dq(w)$ frente a la frecuencia a cada potencial.

Los datos indican el mismo valor de $Fdm/dq(w)$ a valores positivos, confirmándose la participación aniónica y la correspondencia entre experimentos dado que se trata del mismo anión. Las diferencias se observan en la zona de potenciales donde participan los cationes, en la figura se puede observar la participación del potasio sin hidratar a $-0.38V$ y posteriormente se observa la inserción del catión potasio monohidratado.

Además, se observa a bajas frecuencias la evolución de una reacción parásita. Cuando se representa la variación de la función $Fdm/dq(w)$ se puede observar con más detalle su correspondencia con el potencial, Figura A.V.3.

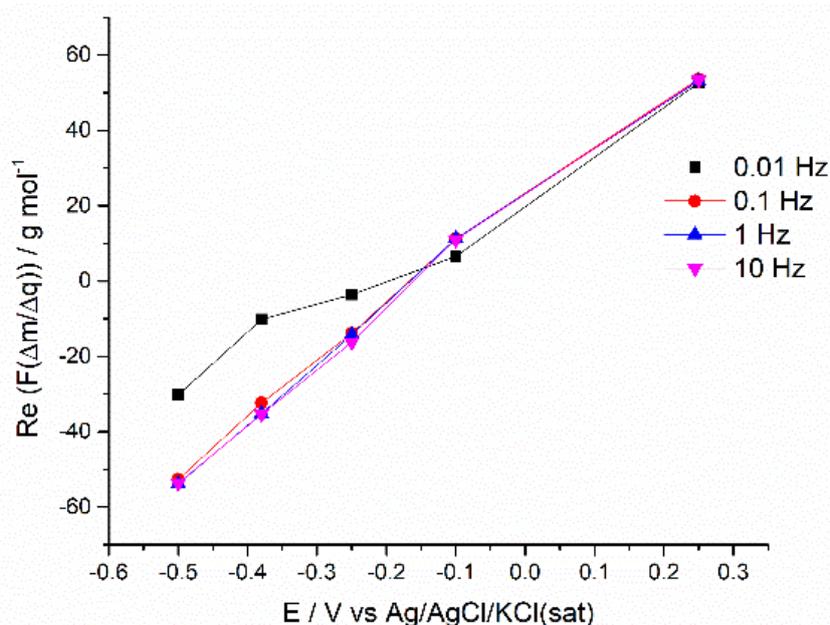


Figura A.I. 3. Representación de la $Re(Fdm/dq)$ respecto al potencial a diferentes frecuencias

Un resumen de la información obtenida y la comparativa entre cationes se muestra en la Tabla A.I.1.

Tabla A.I. 1. Número de moléculas de agua que intervienen a cada potencial según el valor de Fdm/dq (ω) obtenido. Haciendo uso de la ecuación (27) y (28) teniendo en cuenta el valor masa molecular del ClO_4^- , 99.45 g/mol, la masa molecular del agua, 18.015 g/mol, la masa molecular del catión Litio 6.941 g/mol y la masa molecular del potasio 39.098 g/mol.

	Litio			Potasio		
	E / V	Fdm/dq (ω) ($g \cdot mol^{-1}$)	n° Agua	E / V	Fdm/dq (ω) ($g \cdot mol^{-1}$)	n° Agua
Anión	0.75	80	1.08	-	-	-
	0.5	72	1.52	-	-	-
	0.25	56	2.41	0.25	54	2.52
	0	27	4.02	-	-	-
	-0.1	15	4.69	-0.1	12	4.85
Catión	-0.25	-8.5	0.09	-0.25	-15	-1.34
	-0.38	-28	1.17	-0.38	-36	-0.17
	-0.5	-46	2.17	-0.5	-55	0.88
	-0.6	-62	3.06	-	-	-

Tal como se puede observar, ciertamente hay un “efecto catión”, es decir el cambio de catión afecta al mecanismo de oxidación/reducción.