

AUTORIZACIÓN DE USO DE DERECHOS DE AUTOR OTORGADO POR

Daniel Alejandro Vázquez Loredo mayor de edad, con domicilio ubicado en José V. Aguilar 412 NTE Col. Manuel R. Díaz, en mi calidad de titular y autor de la tesis denominada SÍNTESIS DE POLITIOFENO/PEDOT PARA SU APLICACIÓN COMO ÁNODO EN BATERÍAS DE IÓN LITIO quien para todos los fines del presente documento se denominará **EL AUTOR Y/O TITULAR**, suscribo el presente documento de autorización de uso de derechos patrimoniales de autor a favor del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero el cual se registrá por clausulas siguientes:

PRIMERA - AUTORIZACIÓN: **EL AUTOR Y/O TITULAR**, mediante el presente documento autoriza la utilización de los derechos patrimoniales de autor al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, de la tesis denominada SÍNTESIS DE POLITIOFENO/PEDOT PARA SU APLICACIÓN COMO ÁNODO EN BATERÍAS DE IÓN LITIO, a través del Repositorio Institucional del Tecnológico Nacional de México (en lo sucesivo TecNM) y en el Repositorio Nacional, que puede ser consultado en la liga electrónica: (<https://www.repositorionacionalcti.mx/>).

SEGUNDA - OBJETO: Por medio del presente escrito, **EL AUTOR Y/O TITULAR** Autoriza al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, a través del Repositorio Institucional del Tecnológico Nacional de México (en lo sucesivo TecNM) y en el Repositorio Nacional para que de conformidad con la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, use los derechos del documento antes referido, con fines exclusivamente académicos.

TERCERA - TERRITORIO: Los derechos aquí Autorizados se dan sin limitación geográfica o territorial alguna.

CUARTA - ALCANCE: La presente autorización se da tanto para formato o soporte material, y se extiende a la utilización en medio óptico, magnético, electrónico, en red, mensajes de datos o similar conocido o por conocer, del ejemplar o número respectivo de la publicación.

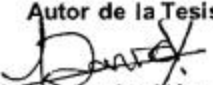
QUINTA - EXCLUSIVIDAD: La autorización de uso aquí establecida no implica exclusividad en favor del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Por lo tanto **EL AUTOR Y/O TITULAR** en su carácter de autor de la obra objeto del presente documento se reserva el derecho de publicar directamente, u otorgar a cualquier tercero, autorizaciones de uso similares o en los mismos términos aquí acordados.

SEXTA - DERECHOS MORALES (Créditos y mención): La Autorización de los derechos antes mencionados no implica la cesión de los derechos morales sobre los mismos por cuanto en conformidad con lo establecido en los artículos 18, 19, 20, 21, 22 y 23 de la Ley Federal de Derechos de Autor, dada la cuenta que estos derechos son inalienables, imprescriptibles, irrenunciables e inembargables. Por lo tanto, los mencionados derechos seguirán radicados en cabeza de **EL AUTOR Y/O TITULAR**, y siempre deberá mencionarse su nombre cuando se utilice la obra.


SÉPTIMA - AUTORIA: **EL AUTOR Y/O TITULAR**, declara y ratifica que el material objeto de la presente y fue realizada por él (o ella) sin violar o usurpar derechos de Propiedad Intelectual de terceros.

Ciudad Madero, Tamps. a 12 días del mes de diciembre de 2019.

Autor de la Tesis


Ing. Daniel Alejandro Vázquez Loredo
Indicar Nombre

Asesor de la Tesis


Dr. Ulises Parraño García
Indicar Nombre

SEP
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

12 DIC 2019

RECIBIDO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

División de Estudios de Posgrado e Investigación

Maestría en Ciencias en Ingeniería Química



TESIS

SÍNTESIS DE POLITIOFENO/PEDOT PARA SU APLICACIÓN COMO ÁNODO EN BATERÍAS DE IÓN LITIO

Que para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta
Ing. Daniel Alejandro Vázquez Loredo
G11071459

Director de Tesis

Dr. Ulises Páramo García

Co-Director de Tesis
Dr. Juan Reyes Gómez



Instituto Tecnológico de Ciudad Madero
División de Estudios de Posgrado e Investigación

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Cd. Madero, Tamps., a **11 de Diciembre de 2019**

OFICIO No.: U1.279/19
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS

C. ING. DANIEL ALEJANDRO VÁZQUEZ LOREDO
No. DE CONTROL G11071459
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"SÍNTESIS DE POLITIOFENO/PEDOT PARA SU APLICACIÓN COMO ÁNODO EN BATERÍAS DE IÓN LITIO"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA
SECRETARIO:	DR. JUAN REYES GÓMEZ
VOCAL:	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
SUPLENTE:	DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
DIRECTOR DE TESIS :	DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DR. JUAN REYES GÓMEZ

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica.
"Por mi patria y por mi bien"

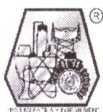
DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo
Minuta

JAMB 'MIAQ



Agradecimientos

Los autores externan su agradecimiento al apoyo financiero otorgado por el proyecto Conacyt con clave 3676 y al proyecto TecNM con clave 6254.17-P.D.A. Vázquez Loredo (No. De CVU: 867178) agradece al Conacyt por la beca otorgada para realizar estudios de maestría.

También se agradece a todos y cada uno de los Doctores y Maestros del programa “Maestría en Ciencias en Ingeniería Química” del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.

Un agradecimiento para el Físico Darío Pozas Zepeda de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Colima por los estudios de microscopia electrónica de barrido (SEM).

Índice General

Índice General	II
Índice de Figuras	III
Índice de Tablas	X
Resumen	XI
Abstract	XII
Introducción	1
CAPÍTULO I	3
1.1 Antecedentes	3
1.2 Baterías de iones de Litio	6
1.3 Polímeros conductores	11
1.4 Electrodeposición y polimerización electroquímica	15
1.5 Caracterización de los materiales	18
CAPÍTULO II	21
2.1 Materiales y reactivos	21
2.2 Síntesis de materiales	22
2.3 Diseño de experimento	22
2.4 Caracterización de los materiales	23
CAPÍTULO III	26
3.1 Síntesis electroquímica de Poliofeno (Pth)	27
3.2 Síntesis electroquímica de PEDOT	38
3.3 Copolimerización (Pth/PEDOT)	50
3.4 Mecanismo de polimerización	55
3.5 Microscopía óptica (MO)	69
3.6 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	73
3.7 Voltamperometría cíclica (prueba de estabilidad carga/descarga)	76
3.8 Cronoamperometría pulsada (capacidad de carga)	83
3.9 Microscopia de fuerza atómica (AFM)	88
3.10 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	110
3.11 Conclusiones	131
Bibliografía	134

Índice de Figuras

Figura	Descripción	Página
1.1.-	Esquema de una batería con sus componentes principales.	8
1.2.-	Esquema del funcionamiento de un batería: a) descarga b) carga.	9
1.3.-	Mecanismo de polimerización del 3,4 – etilendioxitiofeno (EDOT).	14
3.1.-	Síntesis electroquímica de Pth en la ventana de potencial -0.2 V a 1 V contra Ag/AgCl.	28
3.2.-	Síntesis electroquímica de Pth en la ventana de potencial -0.2 V a 1.1 V contra Ag/AgCl.	29
3.3.-	Síntesis electroquímica de Pth en la ventana de potencial -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl.	30
3.4.-	Síntesis electroquímica de Pth en la ventana de potencial -0.2 V a 1.3 V contra Ag/AgCl.	31
3.5.-	Síntesis electroquímica de Pth en la ventana de potencial -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl.	32
3.6.-	Síntesis electroquímica de Pth en la ventana de potencial -0.2 V a 1.5 V contra Ag/AgCl.	33
3.7.-	Síntesis electroquímica de Pth en la ventana de potencial -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl.	34
3.8.-	Síntesis electroquímica de Pth en la ventana de potencial -0.2 V a 1.7 V contra Ag/AgCl.	35
3.9.-	Síntesis electroquímica de Pth en la ventana de potencial -0.2 V a 1.8 V contra Ag/AgCl.	36
3.10.-	Síntesis electroquímica de Pth en la ventana de potencial -0.2 V a 1.9 V contra Ag/AgCl.	37
3.11.-	Síntesis electroquímica de PEDOT en la ventana de potencial -0.2 V a 1 V Ag/AgCl.	39
3.12.-	Síntesis electroquímica de PEDOT en la ventana de potencial -0.2 V a 1.1 V Ag/AgCl.	40
3.13.-	Síntesis electroquímica de PEDOT en la ventana de potencial -0.2 V a 1.2 V Ag/AgCl.	41
3.14.-	Síntesis electroquímica de PEDOT en la ventana de potencial -0.2 V a 1.3 V Ag/AgCl.	43
3.15.-	Síntesis electroquímica de PEDOT en la ventana de potencial -0.2 V a 1.4 V Ag/AgCl.	44
3.16.-	Síntesis electroquímica de PEDOT en la ventana de potencial -0.2 V a 1.5 V Ag/AgCl.	45
3.17.-	Síntesis electroquímica de PEDOT en la ventana de potencial -0.2 V a 1.6 V Ag/AgCl.	46
3.18.-	Síntesis electroquímica de PEDOT en la ventana de potencial -0.2 V a 1.7 V Ag/AgCl.	47
3.19.-	Síntesis electroquímica de PEDOT en la ventana de potencial -0.2 V a	48

	1.8 V Ag/AgCl.	
3.20.-	Síntesis electroquímica de PEDOT en la ventana de potencial -0.2 V a 1.9 V Ag/AgCl.	49
3.21.-	Comparación de los potenciales de oxidación de los polímeros Pth y PEDOT, y además del potencial de oxidación en la copolimerización.	51
3.22.-	Copolimerización del Pth/PEDOT en la ventana de potencial -0.2 V a 1.2 V Ag/AgCl.	52
3.23.-	Copolimerización del Pth/PEDOT en la ventana de potencial -0.2 V a 1.4 V Ag/AgCl.	53
3.24.-	Copolimerización del Pth/PEDOT en la ventana de potencial -0.2 V a 1.6 V Ag/AgCl.	54
3.25.-	Mecanismo de reacción del Pth.	57
3.26.-	Mecanismo de polimerización del PEDOT.	58
3.27.-	Mecanismo de polimerización del copolímero Pth/PEDOT.	60
3.28.-	Voltamperograma de la síntesis del Pth -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl en los primeros quince ciclos.	61
3.29.-	Voltamperograma de la síntesis del PEDOT -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl en los primeros quince ciclos.	62
3.30.-	Voltamperograma de la síntesis del copolímero -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl en los primeros quince ciclos.	63
3.31.-	Voltamperograma de la síntesis del Pth -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl en los primeros quince ciclos.	64
3.32.-	Voltamperograma de la síntesis del PEDOT -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl en los primeros quince ciclos.	65
3.33.-	Voltamperograma de la síntesis del copolímero -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl en los primeros quince ciclos.	66
3.34.-	Voltamperograma de la síntesis del Pth -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl en los primeros quince ciclos.	67
3.35.-	Voltamperograma de la síntesis del PEDOT -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl en los primeros quince ciclos.	68
3.36.-	Voltamperograma de la síntesis del copolímero -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl en los primeros quince ciclos.	69
3.37.-	Micrografías ópticas de los materiales sintetizados en la ventana de potencial -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl. A) Pth B) PEDOT C) Copolímero.	70
3.38.-	Micrografías ópticas de los materiales sintetizados en la ventana de potencial -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl. A) Pth B) PEDOT C) Copolímero.	71
3.39.-	Micrografías ópticas de los materiales sintetizados en la ventana de potencial -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl. A) Pth B) PEDOT C) Copolímero.	72
3.40.-	Espectros FTIR de películas depositadas en Pth en diferentes ventanas de potencial desde -0.2 V hasta 1.2 V 1.4 V 1.6 V todo contra Ag/AgCl.	74
3.41.-	Espectros FTIR de películas electrodepositadas de PEDOT en	74

	diferentes ventanas de potencial desde -0.2 V hasta 1.2 V 13c-) 1.4 V 14c-) 1.6 V todo contra Ag/AgCl.	
3.42.-	Espectros FTIR de películas depositadas de copolímero (Pth/PEDOT) en diferentes ventanas de potencial desde -0.2 V hasta 1.2 V 13c-) 1.4 V 14c-) 1.6 V todo contra Ag/AgCl.	75
3.43.-	Voltamperograma de la prueba de estabilidad del Pth -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl.	77
3.44.-	Voltamperograma de la prueba de estabilidad del Pth -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl.	77
3.45.-	Voltamperograma de la prueba de estabilidad del Pth -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl.	77
3.46.-	Voltamperograma de la prueba de estabilidad del PEDOT -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl.	79
3.47.-	Voltamperograma de la prueba de estabilidad del PEDOT -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl.	79
3.48.-	Voltamperograma de la prueba de estabilidad del PEDOT -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl.	79
3.49.-	Voltamperograma de la prueba de estabilidad del copolímero (Pth/PEDOT) -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl.	81
3.50.-	Voltamperograma de la prueba de estabilidad del copolímero (Pth/PEDOT) -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl.	81
3.51.-	Voltamperograma de la prueba de estabilidad del copolímero (Pth/PEDOT) -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl.	81
3.52.-	Cronoamperometría para prueba de capacidad de carga del Pth sintetizado en la ventana de potencial-0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl.	85
3.53.-	Cronoamperometría para prueba de capacidad de carga del Pth sintetizado en la ventana de potencial-0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl.	85
3.54.-	Cronoamperometría para prueba de capacidad de carga del Pth sintetizado en la ventana de potencial-0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl.	85
3.55.-	Cronoamperometría para prueba de capacidad de carga del PEDOT sintetizado en la ventana de potencial-0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl.	86
3.56.-	Cronoamperometría para prueba de capacidad de carga del PEDOT sintetizado en la ventana de potencial-0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl.	86
3.57.-	Cronoamperometría para prueba de capacidad de carga del PEDOT sintetizado en la ventana de potencial-0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl.	86
3.58.-	Cronoamperometría para prueba de capacidad de carga del copolímero Pth/PEDOT sintetizado en la ventana de potencial-0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl.	87
3.59.-	Cronoamperometría para prueba de capacidad de carga del copolímero Pth/PEDOT sintetizado en la ventana de potencial-0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl.	87
3.60.-	Cronoamperometría para prueba de capacidad de carga del copolímero Pth/PEDOT sintetizado en la ventana de potencial-0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl.	87
3.61.-	Micrografía por AFM del Sustrato de FTO 50 x 50 μm .	90

3.62.-	Micrografía por AFM de Pth en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl antes de prueba de estabilidad.	92
3.63.-	Micrografía por AFM de Pth en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl después de prueba de estabilidad.	92
3.64.-	Histograma de tamaño de partícula del material Pth en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl antes de la prueba de estabilidad.	94
3.65.-	Histograma de tamaño de partícula del material Pth en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl después de la prueba de estabilidad.	94
3.66.-	Micrografía por AFM de Pth en la ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl antes de prueba de estabilidad.	95
3.67.-	Micrografía por AFM de Pth en la ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl después de prueba de estabilidad.	95
3.68.-	Histograma de tamaño de partícula del material Pth en la ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl antes de la prueba de estabilidad.	96
3.69.-	Histograma de tamaño de partícula del material Pth en la ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl después de la prueba de estabilidad.	96
3.70.-	Micrografía por AFM de Pth en la ventana de potencial de 1.6 V contra Ag/AgCl antes de prueba de estabilidad.	97
3.71.-	Micrografía por AFM de Pth en la ventana de potencial de 1.6 V contra Ag/AgCl después de prueba de estabilidad.	97
3.72.-	Histograma de tamaño de partícula del material Pth en la ventana de potencial de 1.6 V contra Ag/AgCl antes de la prueba de estabilidad.	98
3.73.-	Histograma de tamaño de partícula del material Pth en la ventana de potencial de 1.6 V contra Ag/AgCl después de la prueba de estabilidad.	98
3.74.-	Micrografía por AFM de PEDOT en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl antes de prueba de estabilidad.	99
3.75.-	Micrografía por AFM de PEDOT en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl después de prueba de estabilidad.	99
3.76.-	Histograma de tamaño de partícula del material PEDOT en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl antes de la prueba de estabilidad.	100
3.77.-	Histograma de tamaño de partícula del material PEDOT en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl después de la prueba de estabilidad.	100
3.78.-	Micrografía por AFM de PEDOT en la ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl antes de prueba de estabilidad.	101
3.79.-	Micrografía por AFM de PEDOT en la ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl después de prueba de estabilidad.	101
3.80.-	Histograma de tamaño de partícula del material PEDOT en la ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl antes de la prueba de estabilidad.	102
3.81.-	Histograma de tamaño de partícula del material PEDOT en la ventana	102

de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl después de la prueba de estabilidad.	
3.82.- Micrografía por AFM de PEDOT en la ventana de potencial de 1.6 V contra Ag/AgCl antes de prueba de estabilidad.	103
3.83.- Micrografía por AFM de PEDOT en la ventana de potencial de 1.6 V contra Ag/AgCl después de prueba de estabilidad.	103
3.84.- Histograma de tamaño de partícula del material PEDOT en la ventana de potencial de 1.6 V contra Ag/AgCl antes de la prueba de estabilidad.	104
3.85.- Histograma de tamaño de partícula del material PEDOT en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl después de la prueba de estabilidad.	104
3.86.- Micrografía por AFM del copolímero en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl antes de prueba de estabilidad.	105
3.87.- Micrografía por AFM del copolímero en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl después de prueba de estabilidad.	105
3.88.- Histograma de tamaño de partícula del material copolímero en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl antes de la prueba de estabilidad.	106
3.89.- Histograma de tamaño de partícula del material copolímero en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl después de la prueba de estabilidad.	106
3.90.- Micrografía por AFM del copolímero en la ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl antes de prueba de estabilidad.	107
3.91.- Micrografía por AFM del copolímero en la ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl después de prueba de estabilidad.	107
3.92.- Histograma de tamaño de partícula del material copolímero en la ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl antes de la prueba de estabilidad.	108
3.93.- Histograma de tamaño de partícula del material copolímero en la ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl después de la prueba de estabilidad.	108
3.94.- Micrografía por AFM del copolímero en la ventana de potencial de 1.6 V contra Ag/AgCl antes de prueba de estabilidad.	109
3.95.- Micrografía por AFM del copolímero en la ventana de potencial de 1.6 V contra Ag/AgCl después de prueba de estabilidad.	109
3.96.- Histograma de tamaño de partícula del material copolímero en la ventana de potencial de 1.6 V contra Ag/AgCl antes de la prueba de estabilidad.	110
3.97.- Histograma de tamaño de partícula del material copolímero en la ventana de potencial de 1.6 V contra Ag/AgCl después de la prueba de estabilidad.	110
3.98.- Micrografía SEM del sustrato FTO a diferentes aumentos.	112
3.99.- Micrografía SEM del material Pth sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.2 V Contra Ag/AgCl a diferentes aumentos.	113

3.100.-	Micrografía SEM del material Pth sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos. Después de ser sometido a una caracterización por cronoamperometría.	114
3.101.-	Micrografía SEM del material Pth sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos.	115
3.102.-	Micrografía SEM del material Pth sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos. Después de ser sometido a una caracterización por cronoamperometría.	116
3.103.-	Micrografía SEM del material Pth sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos.	117
3.104.-	Micrografía SEM del material Pth sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos. Después de ser sometido a una caracterización por cronoamperometría.	118
3.105.-	Micrografía SEM del material PEDOT sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos.	119
3.106.-	Micrografía SEM del material PEDOT sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos. Después de ser sometido a una caracterización por cronoamperometría.	120
3.107.-	Micrografía SEM del material PEDOT sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos.	121
3.108.-	Micrografía SEM del material PEDOT sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos. Después de ser sometido a una caracterización por cronoamperometría.	122
3.109.-	Micrografía SEM del material PEDOT sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos.	123
3.110.-	Micrografía SEM del material PEDOT sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos. Después de ser sometido a una caracterización por cronoamperometría.	124
3.111.-	Micrografía SEM del material Copolímero sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos.	125
3.112.-	Micrografía SEM del material Copolímero sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos. Después de ser sometido a una caracterización por cronoamperometría.	126
3.113.-	Micrografía SEM del material Copolímero sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos.	127
3.114.-	Micrografía SEM del material Copolímero sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos. Después de ser sometido a una caracterización por	128

- cronoamperometría.
- 3.115.- Micrografía SEM del material Copolímero sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos. 129
- 3.116.- Micrografía SEM del material copolímero sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos. Después de ser sometido a una caracterización por cronoamperometría. 130

Índice de Tablas

Tabla	Descripción	Página
2.1	Ventana de potencial aplicada para las síntesis de Pth y PEDOT.	23
2.2	Ventana de potencial empleada para los mejores materiales.	23
3.1	Datos de la síntesis por voltamperometría cíclica de Pth y PEDOT sobre sustratos de FTO.	27
3.2	Relación de rugosidad a diferentes áreas del sustrato FTO.	91
3.3	Valores de rugosidad (nm) para el material Pth en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl antes y después de prueba de estabilidad.	93
3.4	Valores de rugosidad (nm) para el material Pth en la ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl antes y después de prueba de estabilidad.	95
3.5	Valores de rugosidad (nm) para el material Pth en la ventana de potencial de 1.6 V contra Ag/AgCl antes y después de prueba de estabilidad.	97
3.6	Valores de rugosidad (nm) para el material PEDOT en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl antes y después de prueba de estabilidad.	100
3.7	Valores de rugosidad (nm) para el material PEDOT en la ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl antes y después de prueba de estabilidad.	101
3.8	Valores de rugosidad (nm) para el material PEDOT en la ventana de potencial de 1.6 V contra Ag/AgCl antes y después de prueba de estabilidad.	103
3.9	Valores de rugosidad (nm) para el material copolímero en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl antes y después de prueba de estabilidad.	105
3.10	Valores de rugosidad (nm) para el material copolímero en la ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl antes y después de prueba de estabilidad.	107
3.11	Valores de rugosidad (nm) para el material copolímero en la ventana de potencial de 1.6 V contra Ag/AgCl antes y después de prueba de estabilidad.	109

Resumen

Este trabajo de investigación está dirigido al estudio de Polímeros conductores para ser utilizados como ánodos en las Baterías de Iones de Litio. Se muestra los resultados obtenidos de la síntesis de películas delgadas sobre sustratos de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) por métodos electroquímicos. En este estudio se propuso la síntesis de un copolímero utilizando dos de los más importantes polímeros conductores que existen: Poli tiofeno (Pth) y el Poli (3,4-Etilendioxi Tiofeno) PEDOT. Estos Polímeros conductores fueron sintetizados por métodos electroquímicos de forma individual y en conjunto (copolímero) con la finalidad de obtener un efecto sinérgico en las propiedades fisicoquímicas del material formado. El definir y encontrar las mejores condiciones de síntesis fue un reto, para los diversos polímeros Pth y PEDOT, se definió y se utilizó un mismo electrolito soporte indiferente, en donde los electro depósitos mostraron los mejores resultados de estabilidad electroquímica, con la finalidad de que estas dichas condiciones fueran compatibles para los dos polímeros utilizados en este estudio. Los materiales sintetizados de Pth, PEDOT y Pth/PEDOT fueron evaluados electroquímicamente al aplicar ciclos de carga/descarga, evaluando su estabilidad, adherencia y su capacidad de dopado que esta relaciona con la aplicación de interés. Se realizó un estudio del potencial de inversión para cada uno de los monómeros utilizados, en donde se definieron las ventanas de potencial, ya que la oxidación de los monómeros juega un papel importante en las propiedades finales que se obtendrán para cada material electro sintetizado. Los materiales fueron caracterizados por espectroscopia infrarrojo y técnicas de caracterización morfológica (microscopía óptica, electrónica de barrido y fuerza atómica), en donde los resultados obtenidos mostraron que la copolimerización genera una estructura particular, lo cual está ligado a las propiedades conductoras y marca una diferencia con respecto a los polímeros individuales. Esto a su vez está relacionado con la capacidad de carga/descarga, y a un diseño estructural adecuado puede mejorar la transferencia de los iones de litio, optimizando su funcionamiento como ánodo para baterías de ión litio.

Abstract

This research is directed to the study of conductive polymers to be used as anodes in Lithium Ions batteries. It shows the obtained results of synthesis of thin films over fluorine doped tin oxide substrate through electrochemical methods. This research proposes the synthesis of a copolymer, using two of the most important conductive polymers there are: Polythiophene (Pth) and Poly (3,4- Ethylenedioxy Thiophene) PEDOT. These conductive polymers were synthesized by electrochemical methods both individually and as a whole (copolymer) with the purpose to obtain a synergic effect in the physicochemical properties of such built material. To define and find the best conditions of such synthesis was a challenge. The same neutral supporting electrolyte was defined and used for the two polymers Pth and PEDOT with which the electro deposits showed the best results of electrochemical stability; with the purpose being that such conditions were compatibles to both polymers used in the research. The synthesized materials Pth, PEDOT and Pth/PEDOT were electrochemically evaluated while applying load/unload cycles assessing their stability, adherence and doped capacity, which is related to their application of interest. A study of potential investment was made for each one of the used monomers, which defined the potential window, given that oxidation plays an important part in the final properties that will obtain of each electro-synthesize material. The materials were characterized by infrared spectroscopy and morphologic characterization techniques (optical, scanning electron and atomic force microscopy) in which the obtain results showed that co-polymerization generates a particular structure, which is bounded to the conductive properties and sets a difference regarding to the individual polymers. At the same time this is related to the capacity of load/unload and to an adequate structural design that could improve the transference of Lithium ions, optimizing its function as an anode for lithium ions batteries.

Introducción

La energía eléctrica es un servicio que se encuentra en las grandes ciudades y en poblaciones muy remotas y pequeñas. Que, sin importar el tamaño de la población, los avances tecnológicos acaparan las actividades cotidianas de cualquier individuo por lo que la demanda de este servicio incrementa, abriendo una nueva ventana para el uso de los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica, convirtiéndose en una pieza fundamental para que, puedan ser aplicados en las nuevas tecnologías, que en su mayoría son los dispositivos portátiles o vehículos eléctricos.

La demanda de energía eléctrica resulta en desafíos no sólo en la conversión sino también en su almacenamiento. Los sistemas de almacenamiento de energía más comunes están basados en la tecnología de iones de litio o baterías de litio. La importancia de estos sistemas de almacenamiento va aumentando conforme incrementa la demanda de dispositivos portátiles. Con la necesidad de incrementar y mejorar los materiales existentes en el campo del almacenamiento de energía eléctrica, surgen nuevos desafíos para la ciencia en materiales, los cuales abre un área de oportunidad para modificar o implementar nuevos componentes en los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica, procurando mejorar su ciclo de vida y rendimiento. Ligado a esto, el desarrollo de nuevos materiales para ser utilizados en baterías de litio de alto rendimiento, es necesario. Por lo que, un área de oportunidad es la de utilizar polímeros conductores [1-9]. Que corresponde a lo que este estudio pretende y en donde se sintetizaron este tipo de materiales conductores, como material alternativo para ser utilizados como ánodos en baterías de ión litio.

Los polímeros conductores son materiales que han despertado un gran interés para fines energéticos, que tan solo por el hecho de ser materiales resistentes, fáciles de procesar y teniendo una adecuada afinidad con otros materiales, están llegando a ser considerados para muchas aplicaciones donde se requiere una alta conductividad eléctrica. Y en caso particular los polímeros conductores pueden ser utilizados en los sistemas de

almacenamiento de energía eléctrica como una alternativa y como parte de sus componentes.

En el presente trabajo de investigación se muestran los resultados de la electrodeposición sobre sustratos de FTO de polímeros conductores Politiofeno (Pth), poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT); así como, el copolímero Pth/PEDOT. Dentro de los diversos estudios realizados con estos materiales se llevó a cabo la síntesis electroquímica de películas delgadas, en donde se estudiaron diferentes condiciones, como el electrolito soporte utilizado, la concentración de mero utilizado, la relación en el caso de la copolimerización, el potencial de inversión aplicado y mediante caracterizaciones electroquímicas se determinaron las condiciones más favorables para el proceso de electrodeposición, su conductividad eléctrica, su capacidad de carga y estabilidad durante los ciclos de carga y descarga, comparando los diversos materiales electrosintetizados y encontrando las mejores condiciones de síntesis con respecto a la aplicación de interés. Así mismo, se realizaron diversas caracterizaciones químicas (FTIR) para comprobar la composición y la morfología (MO, SEM y AFM). Lo que permitió identificar al mejor material que pueda ser utilizado como un material de electrodo (ánodo) para aplicaciones en las baterías de iones de litio, en donde se requiere como característica principal un diseño estructural adecuado puede mejorar la transferencia de los iones de litio.

CAPÍTULO I

1.1 Antecedentes

Los dispositivos portátiles son pequeños y complejos aparatos eléctricos de gran importancia, donde una batería es su fuente principal de energía eléctrica y el enfoque de esta investigación.

Los polímeros conductores son atractivos para ser incorporados en los componentes de sistemas de almacenamiento de energía de alto rendimiento (capacitores y baterías recargables). Kim y col., [5] mencionan a los polímeros conductores más relevantes para ser utilizados en los componentes de los sistemas de almacenamiento, por ser fáciles de sintetizar y por tener una alta conductividad eléctrica son el PPy (Polipirrol), Pth, PEDOT, PProDOT, PANI y PEDOT:PSS. Estos autores relacionan el desarrollo de sistemas superiores de almacenamiento de energía eléctrica como el principal problema para maximizar la eficiencia energética en la sociedad moderna. Y el satisfacer las demandas de dichos sistemas fue el factor primordial para enfocarse en desarrollar materiales funcionales compatibles con dichos sistemas de almacenamiento.

Los polímeros conductores comenzaron a producirse a mediados de 1970 y a la fecha continúan atrayendo la atención por dos razones: 1) Debido a sus características eléctricas y ópticas que son similares a las de los materiales semiconductores inorgánicos y a los metales y 2) Atribuido a que los polímeros conductores poseen las mismas características clásicas que los polímeros como facilidad en la síntesis y en el procesamiento.[10]

La conductividad eléctrica de los polímeros conductores se ha mejorado constantemente a tal grado de ser llamados metales sintéticos. El material PEDOT:PSS es un claro ejemplo de polímero conductor donde se estima una conductividad eléctrica que es alrededor de los 3000 S cm^{-1} esto es presentado en el trabajo de Han-Saem Park donde utilizando diferentes solventes para la síntesis del PEDOT:PSS demostraron un cambio en la conductividad

eléctrica del material y además de una modificación en la ventana de potencial para los polímeros conductores.[10]

La ciencia en materiales provee soluciones y mejoras, donde el área de oportunidad abre la puerta al uso de polímeros conductores como materiales de electrodos. Procurando mejorar el ciclo de vida de la batería y su rendimiento. Ya que, además de ser un conductor eléctrico con una alta eficiencia, puede proveer una baja degradación en los ciclos de carga y descarga. En el estado del arte se presenta una gran variedad de polímeros conductores, los métodos de síntesis y de cómo éstos mejoran el rendimiento de sistemas de almacenamiento de energía, en especial, cuando se trata de transporte de iones de litio. Donde el Pth, como material de ánodo para las baterías de litio, posee una reversibilidad al comportamiento redox. Sin embargo, dado su baja actividad redox, un diseño estructural adecuado puede mejorar la transferencia de los iones de litio [11-13].

Un polímero por si solo posee propiedades únicas que lo hacen un material adecuado para alguna aplicación en particular, la manera de optimizar el material para dicha aplicación consiste en encontrar otro polímero que cubra y aporte nuevas propiedades (formando un copolímero o un material compuesto); así como, encontrar las condiciones adecuadas para la síntesis de dicho material.

Los copolímeros muestran características electroquímicas muy diferentes a la de los homopolímeros hablando solo del caso de los materiales conductores. La técnica de copolimerización aplicada a los polímeros conductores es un área de oportunidad para desarrollar nuevos materiales conductores e, donde se pretende mejorar las propiedades químicas y físicas de los homopolímeros. [14]

Yang y col., [14] realizaron una copolimerización en el año 2009 entre los materiales o-toluidina y 2-aminofenol variando la concentración de estos, la relación de monómero en la celda y la velocidad de barrido durante la electropolimerización fueron estudiadas. Estos autores fijaron la ventana de potencial para la copolimerización y para la polimerización de los monómeros, encontrando que la relación de los monómeros durante la copolimerización fue el factor que determino cual fue el mejor material sintetizado.

Ustamehmetoglu y col., [15] llevaron a cabo la copolimerización de benzotiofeno y tiofeno utilizando un método potenciodinámico, también polimerizaron los monómeros individuales más el polipirrol para poder comparar. Con base a los resultados obtenidos en la síntesis de los polímeros y los copolímeros, concluyeron que los parámetros para poder llevar a cabo la copolimerización fueron similares a los parámetros para polimerizar individualmente, sin embargo cada material obtenido presento propiedades fisicoquímicas diferentes.

Algunos autores utilizaron la voltamperometría cíclica para llevar a cabo un electrodeposición de dos materiales poliméricos para obtener un copolímero. En dichos trabajos se describen las etapas de la copolimerización, relacionando dicho mecanismo con los voltamperogramas cíclicos obtenido. [16- 21]

Amouzadeh y col., [22] realizaron un electro depósito del copolímero difenil-amina-2:4-fenilen-diamina, utilizando un medio ácido como disolvente (electrolito soporte), el electrodeposición se realizó sobre un electrodo de trabajo de platino, utilizando un electrodo de referencia también de platino y como contraelectrodo o referencia un electrodo de de Ag/AgCl. Describieron la etapa de nucleación o crecimiento de las primeras monocapas de polímero sobre el sustrato de platino al aplicar la técnica de voltamperometría cíclica, esta etapa de nucleación se observa durante el primer ciclo de la síntesis, debido a que se deposita el material polimérico directamente sobre una fase conductora (platino), y se observa una corriente ascendente a potenciales más anódicos, el cual corresponde a la oxidación irreversible de los monómeros generando radicales catión.

En los diversos trabajos se utilizan sustratos conductores como electrodo de trabajo, en donde ocurre el electrodeposición mediante la formación de películas delgadas, lo cual ocurre desde los primeros segundos de la electrosíntesis. Lo que hace evidente que la electrosíntesis de polímeros conductores es muy rápida y sencilla. Así mismo, las caracterizaciones electroquímicas se pueden realizar de forma directa, al contar con el material depositado sobre el electrodo. Debido a que el material polimérico formado continúa siendo conductor, este puede ser evaluado de forma directa y por técnicas

electroquímicas, bastando con enjuagar previamente el sustrato con el material ya depositado en agua desionizada para remover sobrantes de electrolito y oligómeros. Así lo demuestran algunos trabajos de investigación como el que realizaron Popov y col. [23], donde llevaron a cabo la copolimerización de PANi con PEDOT, los cuales fueron posteriormente evaluados electroquímicamente por voltamperometría cíclica. En este trabajo la caracterización morfológica del material fue realizado mediante SEM y AFM, confirmando que la superficie de todas las películas generadas presentaron una superficie amorfa y con muchas irregularidades (rugosa), que son típicas de películas poliméricas electrodepositadas.

1.2 Baterías de iones de Litio

La demanda de energía eléctrica va creciendo en todo el mundo, generando desafíos relacionados no solo con la conversión sino también con su almacenamiento. Donde los sistemas de almacenamiento se aplican dependiendo de la capacidad requerida. Las baterías están actualmente en el centro de la investigación debido a su papel tan importante en relación con la energía móvil, para el uso de las diferentes tecnologías en los aparatos electrónicos, vehículos o sistemas de almacenamiento de energía eléctrica estacionarios. Los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica más comunes actualmente se basan en la tecnología de iones de litio (Li-ion), propuesta por Whittingam en 1976 y comercializada por SONY en 1990 con una alta eficiencia que aún se mantiene en la actualidad.[3]

La rapidez en que va creciendo la demanda de los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica se refleja en el consumo de dispositivos que requieren algún tipo de batería recargable. En comparación con otras tecnologías de baterías, las baterías de litio proporcionan la energía más alta tanto en volumen como en peso. La clave para su uso a gran escala es su cualidad de carga y descarga, además de su tiempo de vida útil. Todas estas propiedades se basan en características del elemento litio en donde se presenta el mayor potencial electropositivo de todos los metales y es uno de los elementos más ligeros. (6.94 g/gmol), aunado a que la extracción de litio es muy económica.[1]

En general el término celda es utilizado para referirse a un par de electrodos conectados electroquímicamente por un electrolito y dependiendo del tipo de celda empleada los electrodos son separados por una membrana porosa. Y el término batería generalmente describe a un producto listo para usarse y dependiendo de la reversibilidad de la reacción redox del material activo de ánodo y cátodo, lo cual corresponde a una celda electroquímica. Así mismo, las celdas se clasifican como celdas primarias y secundarias. [24-26]

Las celdas primarias no son recargables ya que su reacción electroquímica es irreversible, como consecuencia es desechada después de la descarga, pero la densidad de energía obtenida en una celda primaria es naturalmente mucho mayor que en las celdas secundarias. Las celdas secundarias son recargables electroquímicamente, se cargan y descargan una cierta cantidad de veces durante su periodo o ciclo de vida útil. Por esta razón, las reacciones de los electrodos que en este caso son reacciones de oxidación y reducción tienen que ser químicamente reversibles (procesos redox). [24-26]

Como se menciono anteriormente, las baterías en general consisten en dos electrodos que están conectados iónicamente a través de un sistema electrolítico, con uno de los electrodos que sirve como donador de electrones (ánodo) y el otro que acepta electrones (cátodo). Estos electrodos están separados por una membrana permeable y conectada eléctricamente por un circuito externo. La función de los electrodos se invierte cuando la batería cambia de carga a descarga y viceversa. En la Figura 1.1 se muestra un esquema de una batería con sus componentes principales, ánodo, cátodo y membrana separadora.

El funcionamiento de las baterías de ion-litio se basa en procesos denominados de inserción y desinserción de iones de litio (Li^+). Las reacciones ocurren en estado sólido entre dos compuestos de inserción que son utilizados como electrodos (ánodo y cátodo). Uno de los compuestos denominado huésped; de naturaleza iónica, reacciona ocupando lugares vacantes en la estructura de otra especie denominada anfitrión. Estas reacciones ocurren en forma reversible. El electrolito puede ser una disolución de una sal de litio en un disolvente no acuoso. Durante el proceso de descarga en el electrodo negativo se oxida el litio

metálico, moviéndose el ion litio a través del electrolito hacia el electrodo positivo donde se produce la reducción de la especie anfitrión y la inserción de la especie huésped. [1]

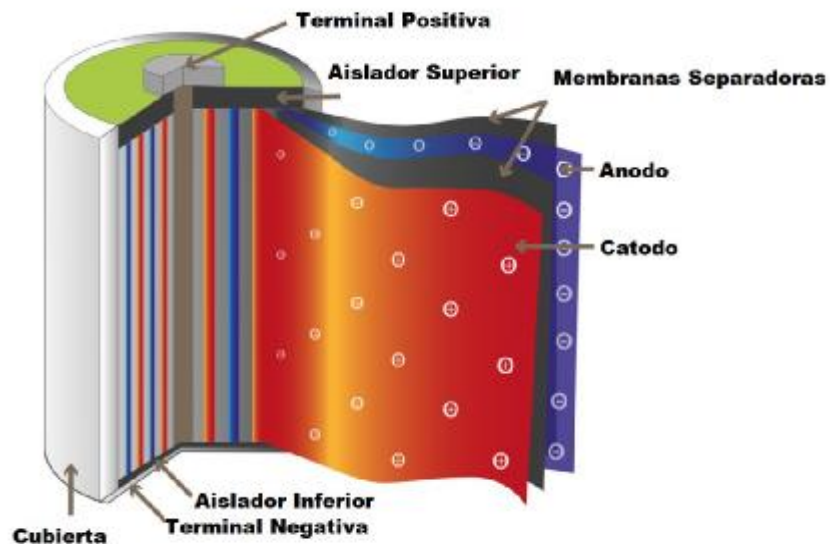


Figura 1.1.- Esquema de una batería con sus componentes principales.[1]

En la Figura 1.2 se encuentran dos esquemas representativos del funcionamiento de una batería recargable, donde los electrones pasan a través de un circuito eléctrico en dirección ánodo a cátodo para la descarga (a) y en dirección cátodo a ánodo para la carga (b) de la batería. Los aniones del electrolito pasan a compensar la carga durante el proceso de oxidación del ánodo durante la descarga y del cátodo durante la carga. [3]

Las baterías de iones de Litio son comúnmente conocidas como baterías recargables, empleadas por cualquier persona para que pueda utilizar el celular, la computadora y un sinnúmero de dispositivos portátiles. [27-29]

Otro ejemplo del funcionamiento de estas fuentes de energía eléctrica recargable es que se basan en la migración de iones de litio de ida y de vuelta entre dos electrodos a través de un medio conductor. Los componentes principales son los dos electrodos (ánodo y cátodo), el

separador (membrana), un electrolito y los colectores de corriente (positivo y negativo). Donde la química detrás del funcionamiento es prácticamente la oxidación y reducción del litio.[30]

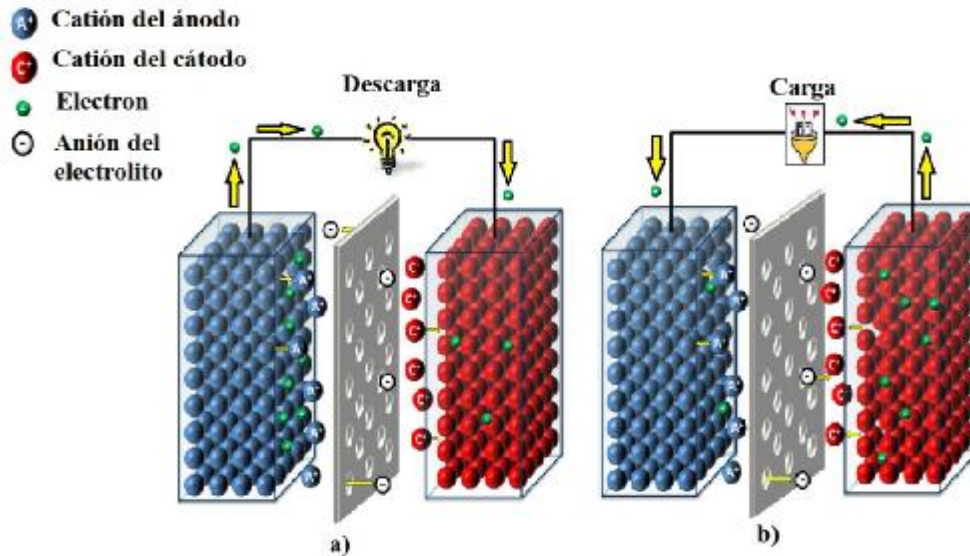


Figura 1.2.- Esquema del funcionamiento de un batería: a) descarga y b) carga. [3]

Los procesos electroquímicos que ocurren en este tipo de dispositivos son conocidos como oxidación y reducción, conocidos también como reacciones redox, en donde la energía liberada por una reacción espontánea es transformada en electricidad, o bien la electricidad se utiliza para inducir una reacción química no espontánea (dependiendo si se tiene una celda primaria o secundaria).

Una batería convierte la energía química almacenada en sus dos electrodos en una corriente eléctrica de descarga a un voltaje durante determinado tiempo. Y una batería recargable restaura la energía química mediante la aplicación de una corriente de carga a un voltaje durante un tiempo determinado, lo cual está asociado a una reacción reversible.

Durante los procesos de carga y descarga los iones metálicos se insertan y extraen de los materiales electroactivos que acompañan la reducción y oxidación de los materiales activos y luego se transportan entre los dos electrodos. [31]

Tradicionalmente los materiales de electrodo utilizados para las baterías son materiales inorgánicos como óxidos, polianiones, aleaciones, grafitos y fosfatos. Esos materiales poseen algunos inconvenientes, entre ellos están los procesos complejos de síntesis, los procesos de purificación y el reciclaje de los materiales inorgánicos. Además, la mayoría de los materiales inorgánicos son recursos minerales limitados y no renovables lo que lleva a un incremento en el costo.[31]

Por lo cual, los materiales orgánicos llegaron para tratar de compensar dichos inconvenientes que presentan los materiales inorgánicos en las baterías. Comenzando a utilizar polímeros conductores como una alternativa viable en las baterías recargables de litio en el año de 1980. Inicialmente los materiales generados presentaban un bajo rendimiento electroquímico y generaban un bajo voltaje, lo cual los descartaba como una alternativa viable. Sin embargo, un giro brillante ante tal situación ocurrió cuando el dopaje en los materiales poliméricos fue estudiado, y en donde se logró controlar la conductividad eléctrica de los polímeros, así como su estado de oxidación, lo cual está ligado con el rendimiento electroquímico.

El funcionamiento de las baterías recargables de iones de litio está dividido en las etapas de carga y descarga. La descarga funciona al intercambiar los iones de litio desde un electrodo que en este caso es el ánodo hacia el cátodo, este movimiento de iones crea electrones libres en el ánodo generándose una carga en el colector de corriente positiva. En este caso en el ánodo ocurre una oxidación y en el cátodo una reducción. Al cargar sucede todo lo contrario, los iones de litio son liberados por el cátodo que se está oxidando y recibidos por el ánodo en donde ocurren procesos de reducción.

Para que un material sea considerado como electrodo en una batería de iones de litio debe tener propiedades redox. Se han hecho grandes esfuerzos en la última década para hacer que las baterías de litio sigan siendo comercialmente viables. Abriendo una ventana en la

ciencia de los materiales para que se prueben nuevos materiales para los componentes de las baterías.

Entre lo más destacados se tiene el uso de polímeros conductores como electrodos, algunos de los materiales utilizados son: el poliacetileno, la polianilina, el polipirrol, el politiofeno, el PEDOT, entre otros. En donde se han realizado diversas investigaciones para conocer su reacción, degradación y posibles fallas principalmente. Aunque algunos avances se han hecho, el desarrollo de las baterías de litio está en su etapa inicial con muchas dificultades técnicas, entre las que se tiene como reto el incrementar la capacidad de carga, así como incrementar los ciclos de carga/descarga (ciclo de vida útil de las baterías).

La ciencia en materiales provee soluciones y mejoras, donde el área de oportunidad abre la puerta al uso de polímeros conductores como material en los electrodos. Pretendiendo mejorar el ciclo de vida de las baterías y su rendimiento, los polímeros conductores son materiales prometedores para ser utilizados en las baterías de iones de litio. Además de ser un conductor eléctrico pueden presentar una alta eficiencia y baja degradación en los ciclos de carga y descarga (estabilidad).

1.3 Polímeros conductores

Los polímeros conductores poseen una adaptabilidad que amplía su área de investigación, utilizando la tecnología para preparar y sintetizar estos materiales prolongando su ciclo de vida.

El uso de polímeros conductores puede ayudar al incrementar el área activa en un ánodo, lo que puede traducirse en un incremento en la eficiencia de almacenamiento de energía, así como en el permitir un diseño más flexible de las baterías. Sin embargo, el uso de los polímeros conductores a partir de monómeros definidos es ampliamente estudiado, por lo cual, no es la finalidad en esta investigación, ya que algunos autores indica que para optimizar estos materiales se sugiere agregar especies activas redox al material polimérico.

[1]

Hay polímeros conductores extrínsecos e intrínsecos, siendo estos dos tipos de materiales conductores electrónicos con matriz polimérica. En los extrínsecos con matriz polimérica confieren conductividad electrónica por tener caminos conductores a lo largo del material. En cuanto a los conductores intrínsecos, son materiales poliméricos cuyas moléculas son capaces de conducir la electricidad. Donde los polímeros conductores más comunes poseen una distribución de dobles enlaces, alternándose con los enlaces sencillos carbón-carbón a lo largo de la cadena, dicha distribución de enlaces π alternados está ligado con su capacidad de conducir electrones (conductividad). [32]

Los materiales se dividen en tres categorías con respecto a su conductividad eléctrica, como aisladores, semiconductores, y conductores. En general un material que tiene una conductividad de menos de $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ se considera aislante, un material con una conductividad superior a 10^3 S cm^{-1} se considera como conductor. Y un material cuya conductividad está en el rango de $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ se llama semiconductor.

Los plásticos o polímeros orgánicos con macromoléculas saturadas son materiales aislantes. Los metales son conductores y presentan una alta conductividad. El silicio y el germanio son buenos ejemplos de semiconductores. Los polímeros conductores presentan en su estructura una secuencia alternada de enlaces simples y dobles denominados sistema conjugado π . Los electrones en los enlaces π se mueven más que en el enlace σ . Esta es la razón principal de la naturaleza en la conductividad de los polímeros conductores.[5]

Como se mencionó anteriormente, la reversibilidad en el comportamiento redox es fundamental en ambos electrodos de una batería de iones de litio recargable. Los polímeros conductores poseen esta propiedad, sin embargo, algunos son de baja actividad redox, teniendo que utilizar estrategias de diseño estructural para mejorar el rendimiento. Porque, con una superficie de mayor tamaño se proporcionan sitios más activos para las reacciones redox, entonces con el aumento del área superficial, una estructura reticulada y alta porosidad de los polímeros, se generan materiales más eficientes, en donde se podría mejorar el rendimiento electroquímico. [33]

Los polímeros conductores son sintetizados mediante una polimerización química o electroquímica gracias a la oxidación del monómero. En la Figura 1.3 se aprecia el mecanismo de reacción para la polimerización del PEDOT. En el primer paso esta la generación de radicales catiónicos (1) para posteriormente en la segunda etapa se combinen, a esta segunda etapa se le conoce como dimerización (2). Ahora los dímeros formados son estabilizados por un proceso de desprotonación (3). Posteriormente ocurre la oxidación de los dímeros formando nuevos radicales catiónicos con carga positiva, el PEDOT es ahora conjugado después de dos etapas de acoplamiento y desprotonación repetidas (4).

La síntesis electroquímica de los polímeros conductores es muy importante entre los diferentes métodos de síntesis, ya que es simple, rentables y se realiza directamente en el sustrato con espesores muy delgados (generación de películas delgadas).

En las reacciones de polimerización electroquímica la celda contiene una gran cantidad de volumen de disolución formada por un disolvente, una sal soluble y un monómero. Además de contar con tres electrodos: 1) el electrodo de trabajo, 2) un contra electrodo y 3) un electrodo de referencia.

El politiofeno (Pth) es de gran interés dentro de los polímeros conductores debido a sus adecuadas propiedades conductoras además de que es térmicamente estable con una síntesis rápida y confiable, y se puede obtener por uno de los métodos convencionales como lo es la polimerización electroquímica. Este material tiene un comportamiento capacitivo en película delgada con una capacitancia específica máxima de 252 F g^{-1} . [34 - 37]

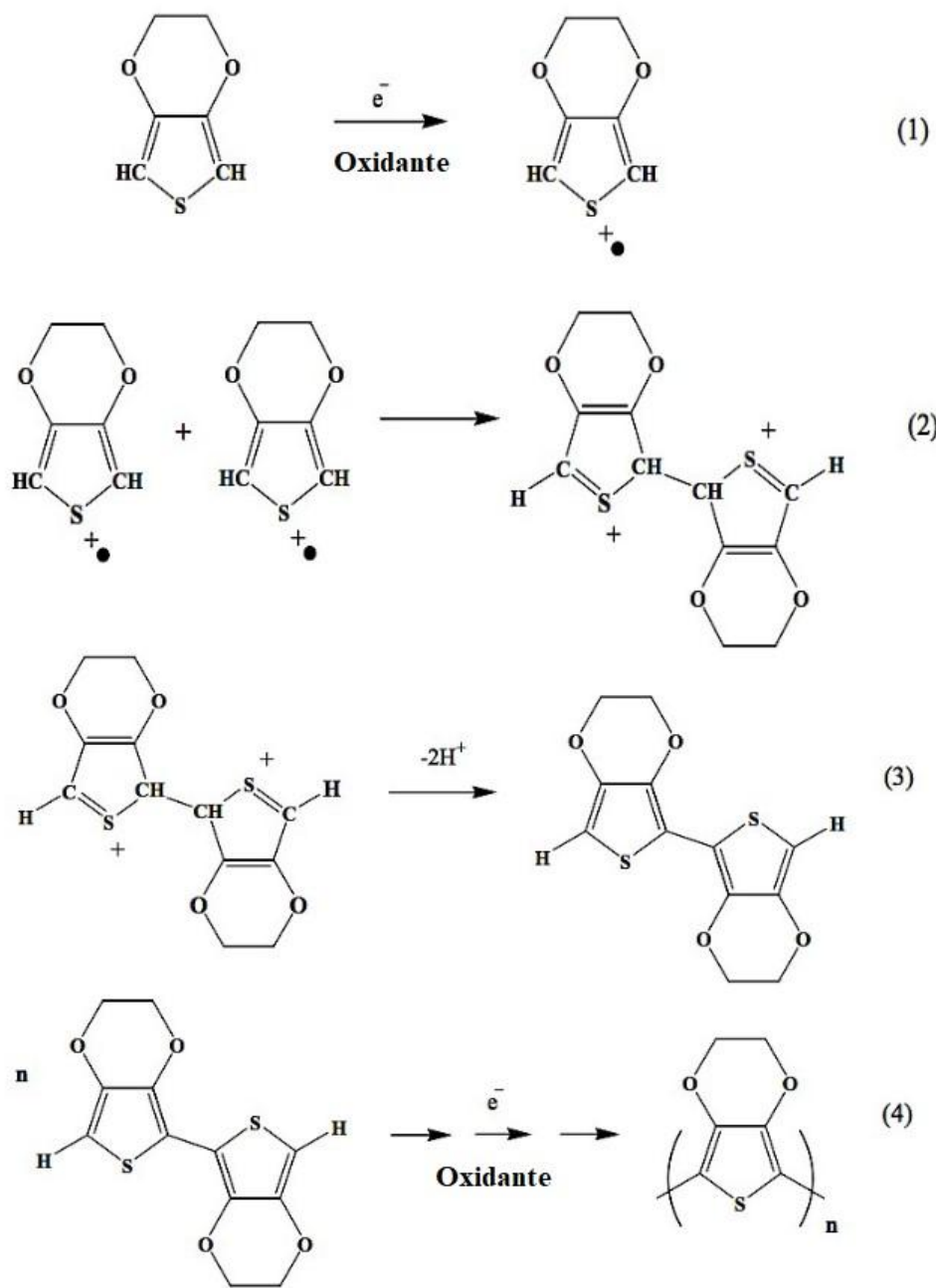


Figura 1.3.- Mecanismo de polimerización del 3,4 – etilendioxitiofeno (EDOT).[4]

1.4 Electrodeposición y polimerización electroquímica.

La energía eléctrica es una de las formas de energía de mayor importancia práctica para la vida contemporánea. El área de la química que estudia la conversión entre la energía eléctrica y la energía química (electroquímica).[38]

Los procesos electroquímicos son reacciones redox en donde la energía liberada por una reacción espontánea se transforma en electricidad, o la electricidad se utiliza para inducir una reacción química no espontánea. A este último proceso se le conoce como electrólisis.[39 - 42]

Estos procesos electroquímicos se llevan a cabo en celdas electroquímicas las cuales se dividen en: celdas galvánicas y electrolíticas. En una celda galvánica la reacción electroquímica ocurre de manera espontánea y la energía química que produce la reacción se transforma en energía eléctrica, como por ejemplo las baterías primarias y las pilas. En cuanto a la celda electrolítica se requiere suministrar energía eléctrica, de una fuente de poder ajena al sistema, para que ocurran las reacciones químicas de interés. Al imponer una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo, se provoca el movimiento de electrones a través del sistema, produciendo de esta manera una transferencia de electrones entre las superficies de los electrodos. [16]

Con una celda electrolítica se puede recaudar información acerca de los procesos redox que ocurren en el sistema y sobre la cinética del mismo, dependiendo del tipo de perturbación que se imponga será la respuesta del sistema y la información obtenida. [43]

La electropolimerización es una técnica eficiente para hacer un depósito homogéneo y uniforme recubriendo la superficie de interés con una película de algún material. Las ventajas que posee esta técnica es que se controla el espesor de la película, es rápido en comparación con otras técnicas de polimerización, con resultados reproducibles muy confiables, además de tener procedimientos directos.

El electrodepósito es una de las razones por las que la electropolimerización es una excelente técnica. Ya que se puede definir el área del material donde el polímero se va a estar depositando. Estos materiales son conocidos como sustratos y pueden ser de acero inoxidable, cobre, grafito, o cualquier material que sea conductor, como en estudio las placas de vidrio recubiertas con óxido de estaño dopado con flúor (FTO).

Un electrodepósito va acompañado de una técnica electroquímica como la voltamperometría cíclica o la cronoamperometría, donde se impone un potencial o una corriente en un tiempo determinado, la respuesta obtenida al potencial aplicado será la corriente en función del tiempo y cuando se aplica una corriente la respuesta es el potencial en función del tiempo. [44 - 50]

Una de las técnicas más empleadas para aplicar una corriente o un potencial es la técnica de voltamperometría cíclica, la cual aplica un barrido de potencial dentro de una ventana, a una velocidad constante, lo que involucra una variación lineal de potencial con el tiempo. Con esta técnica se obtiene información cualitativa sobre la transferencia de electrones que ocurre en el proceso, debido a que los voltamperogramas gráficos que presentan proporcionan información concreta de las propiedades electroquímicas de los sistemas redox.[45]

La voltametría cíclica proporciona una visión profunda de las reacciones redox de las moléculas orgánicas. En esta técnica, el potencial se escanea desde un potencial inicial a un potencial superior antes de invertir la dirección del escaneo y por lo general volver al potencial inicial. La repetición de este ciclo puede proporcionar información útil sobre la estabilidad de los compuestos orgánicos. La dirección inicial de la exploración depende del nivel redox del material a analizar y generalmente se elige de modo que no se produzca electrólisis en el potencial inicial. La escala de tiempo del experimento se varía sistemáticamente cambiando la velocidad de barrido. Esta forma de escanear el potencial tiene la ventaja de que el producto de la reacción de transferencia de electrones que ocurrió en el escaneo se puede sondear en el sentido contrario haciendo un ciclo en el barrido. Por lo tanto, la voltametría cíclica se puede utilizar para determinar potenciales redox, para

medir la velocidad de la cinética heterogénea de transferencia de electrones a través de la interfaz electrodo/solución y para detectar reacciones químicas que retroceden o siguen a la transferencia de electrones. Esta información es la base de los procesos clave de electro síntesis industrial que se ha revolucionado con el desarrollo de celdas de flujo que ofrecen altas tasas de conversión, excelente selectividad y reproducibilidad.[51, 52]

Debido a la sensibilidad y selectividad de la voltametría cíclica, es posible realizar estudios de cinética y los mecanismos de los analitos. Sin embargo, la respuesta no debe verse comprometida por los efectos de resistencia/caída óhmica que es un desafío particular en los solventes orgánicos utilizados en la voltamperometría en compuestos orgánicos. Otro aspecto clave es el electrodo de referencia, ya que el electrodo de referencia acuoso tradicional, como el de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) o el de calomel, generalmente no son adecuados para el uso en solventes orgánicos debido a los potenciales de unión líquida, la contaminación por agua que se llegaran a presentar en el solvente y los precipitados en el electrodo de referencia que se van formando provocan un fallo en el electrodo de referencia. Por lo tanto, el electrodo de referencia de plata/cloruro de plata se emplea en voltamperometría para compuestos orgánicos en disolventes no acuosos. Sin embargo, un cable de plata solo funciona como un “electrodo de pseudoreferencia” satisfactoriamente.[51]

La electroquímica tiene varias ventajas sobre la espectroscopia, ya que proporciona información directa sobre la transferencia de electrones y las reacciones químicas acopladas, lo cual está ligado a especies electroactivas presentes en un sistema electroquímico (procesos redox).

La oxidación o reducción de compuestos orgánicos desencadena muchos eventos electroquímicos significativos, como transferencia de electrones, protones, isomerización y expulsión de grupos salientes, y esto ocurre en los dominios de tiempo bajo de microsegundos y nanosegundos. Para lograr una comprensión significativa es estos procesos redox, debe ser posible medir las constantes de velocidad en una amplia gama de condiciones experimentales, como la fuerza motriz, la temperatura, entre otros.

Sin embargo, los métodos electroquímicos convencionales no cumplen esta función, ya que están restringidos a milisegundos, o más amplias escalas de tiempo. Por lo tanto, si bien la espectroscopia moderna basada en láser ha proporcionado una nueva visión de los procesos químicos que ocurren en escalas de tiempo de picosegundos e incluso de femtosegundos, es solo recientemente que los electroquímicos armados con electros de dimensiones micro o incluso nanométricas han probado significativamente procesos redox que ocurren en la escala de tiempo de sub microsegundo.

La voltamperometría permite que los electrones se introduzcan o eliminen selectivamente de las moléculas orgánicas. Por lo tanto, es un enfoque ideal para revertir la polaridad de los grupos funcionales conocidos y desencadenar reacciones que serían difíciles de conducir térmicamente con el grado requerido de selectividad. Por ejemplo, se agregan electrones a grupos funcionales pobres en electrones para convertirlos de electrófilos en nucleófilos.

Alternativamente, al equilibrar el electrodo con un potencial suficientemente positivo, los electrones son eliminados de los grupos funcionales ricos en electrones para convertirlos de nucleófilos en electrófilos. Los intermedios reactivos resultantes pueden quedar atrapados para completar las reacciones que implican el acoplamiento neto de dos electrófilos o dos nucleófilos de formas que de otra manera serían imposibles. Las reacciones de este tipo desempeñarán papeles cada vez más importantes en la construcción de "macromoléculas" y conjuntos poliméricos cada vez más complejos. [53]

1.5 Caracterización de los materiales.

Microscopia óptica

La microscopia óptica es una técnica que permite ver de cerca una muestra con el aumento de una lente con la luz visible, utilizando un microscopio óptico el cual utiliza una serie de lentes para magnificar imágenes de pequeñas muestras con la luz visible. [54 – 56]

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se basa en enfocar un haz de electrones muy fino sobre la superficie de la muestra sólida que se desea analizar, siendo esta la mejor técnica adaptada para el estudio de la morfología de las superficies. A diferencia de un microscopio óptico, la imagen resultante del SEM se genera por la interacción de un haz de electrones que barre un área determinada sobre la superficie de la muestra. [55, 57 – 60]

Microscopía de fuerza atómica (AFM)

AFM pertenece a una familia de técnicas que miden propiedades superficiales. Fue inventada por Calvin Quate en colaboración con Gerber y Binnig en 1989. La microscopía de fuerza atómica es usada para resolver problemas superficiales en transformaciones y en materiales, en un rango de investigación tecnológica, como son: materiales electrónicos, telecomunicaciones, biología, química, industria automotriz, aeroespacial, películas de capa delgada y gruesa, membranas sintéticas y biológicas metales, polímeros, semiconductores, entre otras. [57, 60 – 64]

El AFM emplea un sistema con detector óptico, en donde la punta está en la parte inferior de un cantiléver reflectivo. Un diodo láser es enfocado dentro del cantiléver; como la punta explora la superficie de la muestra, moviéndose arriba y abajo, el láser es desviado dependiendo de la posición del cantiléver ya que el láser se refleja en la superficie del cantiléver. El fotodetector mide las diferencias en la intensidad de la luz y entonces se convierten en voltaje. La diferencia de señal del fotodiodo, y el cambio a voltaje, permite por medio de un software, mantener fuerzas constantes en la muestra por la punta, controlando a su vez la distancia entre punta-muestra.

Debido a las interacciones que existen entre la punta y la muestra, existen varios métodos en los cuales se puede aplicar la microscopía de fuerza, entre estos métodos contamos con: modo contacto y modo intermitente.

El modo contacto es donde la punta explora la muestra en contacto directo con la superficie, es el método más utilizado en la microscopia de fuerza. Los problemas con este método son causados por excesiva fuerza que es aplicada a la muestra. Otra dificultad que presenta es que bajo condiciones ambientales la superficie de la muestra puede absorber capas de gases (vapores de agua, nitrógeno, etc.) creando mono capas, lo cual se traduce en imágenes que no corresponden a la muestra real.

En el modo intermitente, los problemas asociados con fricción, adhesión, fuerza electrostática y otras dificultades asociadas a los métodos de contacto son superadas. Esto permite la expansión de AFM a nuevos materiales.

En este método el cantiléver oscila a una frecuencia resonante, la cual típicamente varía en un rango que va desde 100 KHz a 400 KHz, usando un cristal piezoeléctrico. La oscilación se encuentra en una altura de amplitud de aproximadamente 20 nm, cuando la punta no está en contacto con la superficie.

En la técnica de modo intermitente, debido a los contactos consecutivos e iterativos entre la punta y la muestra, las fuerzas laterales son minimizadas. Esta técnica permite obtener imágenes de materiales suaves ya que en el modo contacto puede destruir o modificar la superficie del material. [60 - 64]

Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

En las técnicas de espectroscopia por transformada de Fourier una molécula vibra constantemente, la absorción de la luz infrarroja produce cambios en las vibraciones de una molécula. La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica que se basa en detectar las vibraciones moleculares, donde el espectro infrarrojo ayuda a conocer la estructura de un compuesto nuevo al informar de los grupos que se encuentran en una molécula, o que no están en ella. Un grupo de átomos determinado da origen a bandas de absorción características; es decir, un grupo específico absorbe luz de frecuencias determinadas. [65 – 70]

CAPÍTULO II

2.1 Materiales y reactivos

Para la síntesis de los materiales: politiofeno (Pth) y PEDOT, se utilizaron reactivos de grado analítico. Como monómeros se utilizó bitiofeno (Bth, Aldrich, pureza 97%) y 3,4-etilendioxitiofeno (PEDOT, Aldrich, pureza 97%). Como electrolito soporte se utilizó LiClO_4 0.1 M (Aldrich, pureza 95%) y acetonitrilo anhidro como medio orgánico (Aldrich).

La síntesis se llevó a cabo en un sistema electroquímico convencional de tres electrodos, una celda electroquímica y utilizando un Potenciostato/Galvanostato marca Autolab modelo 302N. Utilizando como electrodo de trabajo placas de vidrio recubiertas con óxido de estaño dopado con flúor (FTO, Aldrich), como electrodo de referencia Ag/AgCl (BASi, modelo RE-5B) y como electrodo auxiliar alambre de platino.[71]

Para preparar los electrodos de trabajo se cortó la placa de FTO con las siguientes medidas: 0.9 cm de ancho por 2.5 cm de largo. Los cortes se hicieron sobre la cara que está recubierta con óxido de estaño dopada con flúor. Para limitar el área del electrodeposición se utilizó cinta teflón, dejando un área de trabajo de: 0.9 cm de ancho por 1.5 cm de largo.

Los monómeros se prepararon como solución en matraces de 100 mL a una concentración de 0.04 M recubiertos con papel aluminio, sellados con Parafilm y refrigerados (para inhibir la oxidación).

El bitiofeno (Bth) fue el monómero utilizado para la síntesis del Pth, el cual fue preparado tomando 0.665 g de Bth y aforando con solución 0.1 M de LiClO_4 en acetonitrilo (matraz aforado de 100 mL).

El 3,4-etilendioxitiofeno fue el monómero utilizado para la síntesis del PEDOT, el cual fue preparado en solución, aforando a 100 mL, 0.4272 mL de 3,4-etilendioxitiofeno en una solución 0.1 M de LiClO_4 en acetonitrilo.

2.2 Síntesis de materiales

La síntesis de los materiales se llevó a cabo con un procedimiento sencillo que consta de no menos de cinco minutos por cada material utilizado (Pth, PEDOT y Pth/PEDOT).

En la celda electroquímica se agregaron 10 mL de la solución monómero/electrolito, prosiguiendo con la conexión de los electrodos correspondientes al potenciostato para llevar a cabo la electropolimerización o electrodeposición. En cuanto a la electropolimerización de los dos monómeros en una misma celda, se empleó una relación en volumen 1:1 en la celda (5 mL de bitiofeno y 5 mL de 3,4-etilendioxitiofeno). [16] Una vez terminado el proceso el recipiente fue sellado con Parafilm y puesto en refrigeración. El residuo de la celda electroquímica se desechó en una garrafa de residuos previamente etiquetada.

La electropolimerización se realizó por voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 100 mV/s durante 30 ciclos variando la ventana de potencial como se indica en el diseño de experimentos sección 2.3.

2.3 Diseño de experimento

Para determinar el rango óptimo de potencial de oxidación de los monómeros en cuestión se hicieron pruebas preliminares, mediante voltamperometría cíclica bajo las mismas condiciones de operación (concentración, temperatura, velocidad de barrido y número de ciclos). El potencial de reducción fue fijado en -0.2 V contra Ag/AgCl para todos los experimentos. Los potenciales de oxidación se indican en la Tabla 2.1 donde se muestran las ventanas de potencial empleadas en las síntesis del poli tiofeno y PEDOT.

En cuanto a la copolimerización se hizo en una celda, con sus respectivos electrodos por la técnica de voltamperometría cíclica con los dos monómeros en relación de volumen 1:1. La ventana de potencial que se utilizó se muestra en la Tabla 2.2. Donde el barrido de cada

ciclo comenzó desde cero hasta el potencial de oxidación y de regreso hasta el potencial de reducción indicados en dicha tabla.

Tabla 2.1- Ventana de potencial aplicada para las síntesis de Pth y PEDOT.

Potencial de reducción (V contra Ag/AgCl)	Potencial de oxidación (V contra Ag/AgCl)
-0.2	1.0
-0.2	1.1
-0.2	1.2
-0.2	1.3
-0.2	1.4
-0.2	1.5
-0.2	1.6
-0.2	1.7
-0.2	1.8
-0.2	1.9

Tabla 2.2- Ventanas de potencial empleadas para la síntesis del copolímero Pth/PEDOT.

Potencial de reducción (V contra Ag/AgCl)	Potencial de oxidación (V contra Ag/AgCl)	Material
-0.2	1.2	Pth/PEDOT
-0.2	1.4	
-0.2	1.6	

2.4 Caracterización de los materiales.

Una vez que fueron sintetizados todos los materiales, se procedió a caracterizar solo aquellos materiales que fueron electrodepositadas en las mismas ventanas de potencial empleada para la copolimerización. Teniendo nueve materiales distintos en total, tres para cada uno de los sistemas estudiados (Pth, PEDOT y Pth/PEDOT).

Las caracterizaciones morfológicas empleadas fueron las técnicas de microscopia óptica (MO), microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia electrónica de fuerza atómica (AFM).

En la microscopía óptica para caracterizar la superficie de los electrodos se utilizó microscopio óptico digital USB 1000X, con el fin de observar a detalle y como primer análisis morfológico el material que fue electrodepositado sobre el sustrato de FTO.

La caracterización por microscopía electrónica de barrido fue aplicada a los nueve materiales sintetizados bajo las condiciones seleccionadas de electrodeposición. Y se generaron dos series diferentes de materiales, un lote base donde no fueron sometidos los materiales a ninguna prueba, esto es después de que se realizó el electrodeposición, y otro lote de materiales que fueron sometidos a pruebas electroquímicas de capacidad de carga/descarga para conocer la estabilidad del material polimérico, el cual se realizó utilizando la técnica de voltamperometría cíclica y en donde se provoca que el material cambie entre un estado oxidado a un estado reducido y que implica la expansión y contracción de las cadenas poliméricas y la incorporación de aniones dopantes para compensar la carga del polímero. [32]

Inicialmente los materiales fueron caracterizados en condiciones de bajo vacío, pero las micrografías obtenidas no mostraban una adecuada resolución. Por lo cual, las muestras fueron sometidos a un proceso de preparación aplicando una monocapa de oro, para poder tener imágenes con mayor nitidez (hasta aumentos de 30000X). Este proceso de modificación consistió en incorporar una monocapa de oro sobre los materiales poliméricos. El equipo utilizado fue un evaporador Denton Vacuum, modelo DESK IV. Y el equipo de microscopía electrónica de barrido utilizado fue un Jeol modelo JSM-6390LV.

Al igual que las muestras caracterizadas mediante SEM se hicieron dos series para la caracterización por AFM donde un lote fue caracterizado después del electrodeposición (base) y el otro fue sometido a pruebas de estabilidad utilizando la técnica de voltamperometría cíclica. [32] El equipo utilizado fue un microscopio de fuerza atómica (AFM) Veeco de Bruker (Innova Scanning Probe Microscope).

La caracterización por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se realizó a los materiales Pth, PEDOT y Pth/PEDOT con el propósito de observar la

presencia de los grupos funcionales a través de sus bandas características. Se analizaron con el espectrómetro Perkin Elmer modelo Spectrum One.

Para las caracterizaciones electroquímicas se utilizó un Potenciostato/Galvanostato marca Autolab modelo 302N con su respectiva celda de tres electrodos para la técnica de voltamperometría cíclica y dos electrodos para la técnica de cronoamperometría.

La caracterización por voltamperometría cíclica consistió en aplicar a los materiales sintetizados y electrodepositados sobre el sustrato FTO, una voltamperometría cíclica en una ventana de potencial de -0.2 V a 1.9 V contra Ag/AgCl, así como para el caso de las pruebas de estabilidad se aplicaron 500 ciclos en dicho intervalo de potencial a una velocidad de barrido de 1000 mV/s.

Para la caracterización de capacidad de carga se utilizó un procedimiento de cronoamperometría en el módulo carga/descarga, donde se imponía una corriente constante durante determinado tiempo determinado, simulando una carga del material con iones de litio, posteriormente se invirtió la polaridad al aplicar una corriente inversa simulando la descarga. La respuesta obtenida fue un incremento y decaimiento en el potencial durante un tiempo determinado. Lo cual está relacionado con el principio de operación de una batería de ión litio. La corriente aplicada fue de 0.0012 A y -0.0012 A durante 60 s para cada corriente aplicada.

CAPÍTULO III

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el proyecto de investigación, partiendo desde las síntesis de polímeros utilizando los monómeros individuales (Bth y EDOT). Para lo cual, se realizaron en una primera etapa una caracterización electroquímica de los monómeros, en donde se identificaron los diferentes procesos redox. [13, 32, 71]

Se identificaron los potenciales de inversión que deben estar cercanos al potencial de oxidación irreversible del monómero, que es donde iniciaron las reacciones de electro polimerización. La selección del intervalo de potencial es definida y se debe evitar la sobre oxidación del material polimérico, ya que las propiedades como conductividad eléctrica, estabilidad, adherencia, capacidad de carga, entre otras, pueden ser afectadas fuertemente, lo cual puede afectar la capacidad del material para funcionar en la aplicación de interés. Con estos parámetros como base se procedió a realizar los estudios de copolimerización, continuando con las diferentes caracterizaciones y procediendo al análisis y discusión de los resultados más representativos. [72 - 75]

Los electrodepósitos se realizaron sobre sustratos de FTO aplicando las diferentes ventanas o intervalos de potencial y los cuales se muestran en la Tabla 3.1. Donde se observa que al existir una diferencia de potencial en los electrodos de una celda electroquímica se genera una corriente eléctrica asociada y que se debe a la transferencia de iones entre el cátodo y el ánodo, a través del medio electrolítico. De acuerdo con la ley de ohm la corriente eléctrica a través de un medio conductor se ve influida si la diferencia de potencial se modifica.

Estos resultados fueron obtenidos y corroborados mediante estudios electroquímicos generados durante la electropolimerización del Pth y PEDOT, al utilizar la técnica de voltamperometría cíclica el potencial de inicio correspondió a un valor de 0 V contra Ag/AgCl, y la dirección del barrido fue en sentido anódico (oxidación) para posteriormente regresar hacia la región catódica (reducción) y cerrar en ciclo en el potencial de inicio. Los

resultados de caracterización electroquímica iniciales permitieron fijar el potencial de reducción a un valor de -0.2 V contra Ag/AgCl.

Tabla 3.1- Datos de la síntesis por voltamperometría cíclica de Pth y PEDOT sobre sustratos de FTO.

Ventana de potencial (V contra Ag/AgCl)		Corriente generada (mA)	
<i>Catódica</i>	<i>Anódica</i>	<i>Pth</i>	<i>PEDOT</i>
-0.2	1.0	0.01	0.0039
-0.2	1.1	0.38	0.0178
-0.2	1.2	0.98	2.2
-0.2	1.3	4.80	2.4
-0.2	1.4	5.50	5.4
-0.2	1.5	5.80	4.9
-0.2	1.6	5.30	5.4
-0.2	1.7	5.60	6.2
-0.2	1.8	5.20	6.6
-0.2	1.9	6.70	7.1

3.1 Síntesis electroquímica de Politiofeno (Pth)

Los materiales de Pth que fueron sintetizados por voltamperometría cíclica presentaron diferentes características que fueron variando en función a la ventana de potencial que fue empleada para su síntesis. Estos voltamperogramas fueron exportados como datos del programa Nova 2.1 (software del equipo Autolab) a una hoja de cálculo para posteriormente ser graficados utilizando el software Origin 8.

La cantidad de ciclos en la voltamperometría cíclica se estandarizó en treinta ciclos, y la forma de seleccionar dicho número se atribuyó a que el área bajo la curva a partir de dicho número de ciclo ya no se incrementa para los diversos electrodeósitos realizados. Este incremento del área bajo la curva en los voltamperogramas está relacionado con el electrodeósito en el electrodo de trabajo. El área bajo la curva está relacionada con la cantidad de material que se esté depositando sobre él sustrato y de acuerdo con la ley de Faraday. [71, 76, 77]

El Pth que fue sintetizado electroquímicamente en la ventana de potencial de -0.2 V a 1.0 V contra Ag/AgCl no presentó un área bajo la curva en el voltamperograma cíclico. Lo que corresponde a un resultado esperado, ya que no se genera un potencial de oxidación elevado y no es la suficiente energía para iniciar con el proceso de formación del polímero. La Figura 3.1 muestra el voltamperograma cíclico que resulto de este experimento, se observa el inicio de la oxidación irreversible del monómero a un potencial de 0.85 V en la región anódica, con un incremento en la corriente. Sin embargo, no fue suficiente corriente generada (en el orden de $0.144 \mu\text{A}$), dicha corriente está relacionada con las reacciones interfaciales que ocurren en el proceso electroquímico. En este caso los monómeros oxidados posiblemente llegaron a la formación de dímeros, trímeros u oligómeros, y no es una energía suficiente para la formación del polímero. [71]

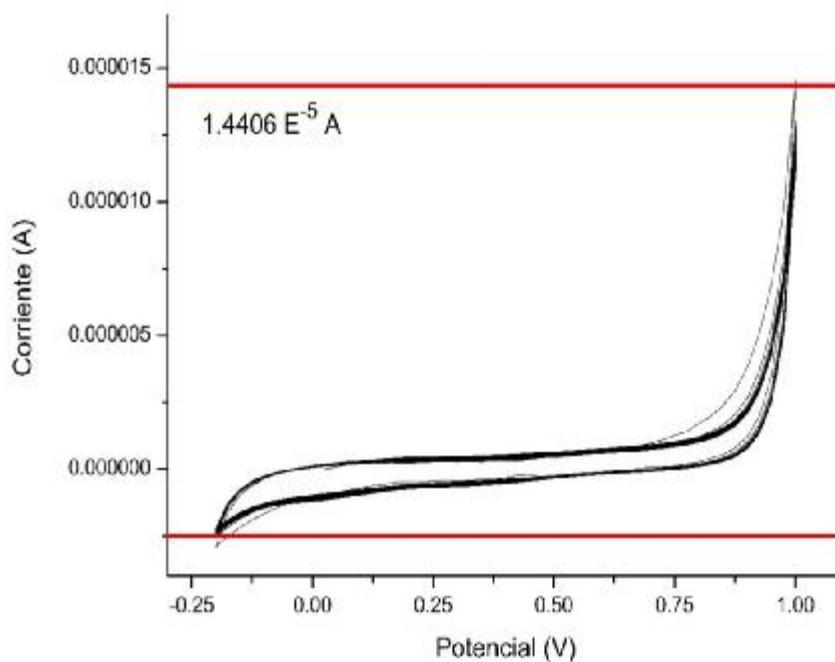


Figura 3.1.-Síntesis electroquímica de Pth en la ventana de potencial -0.2 V a 1.0 V contra Ag/AgCl.

La síntesis de Pth en el intervalo o ventana de potencial de -0.2 V a 1.1 V contra Ag/AgCl fue otro intento fallido de alcanzar una polimerización del material depositado sobre el sustrato, pero como se describe anteriormente se pueden encontrar especies como los dímeros y oligómeros cerca (en la doble capa electroquímica) o adsorbidos sobre la superficie del sustrato. La Figura 3.2 muestra el voltamperograma resultante, en donde se observa que el área bajo la curva es baja, pero la corriente generada ($0.378 \mu\text{A}$) es mayor en comparación con el valor obtenido al utilizar 1.0 V como potencial de inversión (Fig. 3.1) esto es significativo por el hecho de que se está oxidando una mayor cantidad de monómeros de Bth, pero bajo estas condiciones la etapa de nucleación para iniciar el proceso de polimerización no ocurre.

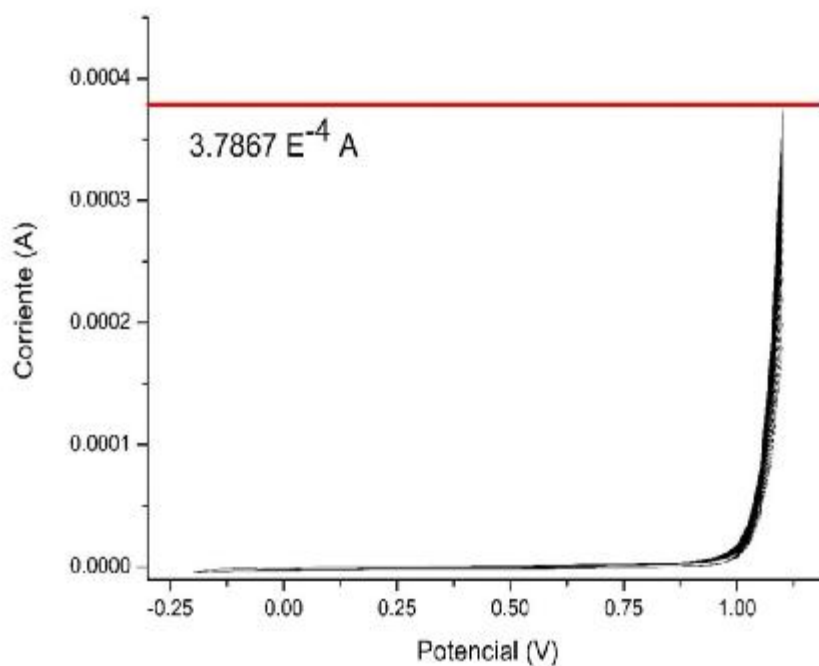


Figura 3.2.- Síntesis electroquímicas de Pth en la ventana de potencial -0.2 V a 1.1 V contra Ag/AgCl.

La ventana de potencial -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl se generó el voltamperograma mostrado en la Figura 3.3 donde se aprecia el área bajo la curva y el típico voltamperograma cíclico de una electropolimerización del Pth. [71] Se confirmó que el potencial de oxidación para una polimerización del Pth se encuentra en 1.2 V contra Ag/AgCl de la región anódica, logrando la etapa de nucleación que consiste en el depósito de la película de Pth sobre el sustrato de FTO y con la oxidación de una cantidad adecuada de dímeros que se formaron y depositaron sobre el sustrato (nucleación y crecimiento del polímero). La corriente máxima generada ($0.977 \mu\text{A}$) aumento en comparación con los resultados mostrados en las Fig. 3.1 y 3. Como se menciono anteriormente la cantidad de ciclos aplicados fue de 30. Se observa un crecimiento del área bajo la curva con el aumento en el número de ciclos (Fig. 3.3). Se observa un aumento en la intensidad del pico de oxidación irreversible del monómero de Bth en la región anódica, dos señales de reducción son observadas a potenciales de 0.8 V y 0.63 V. [78 - 84]

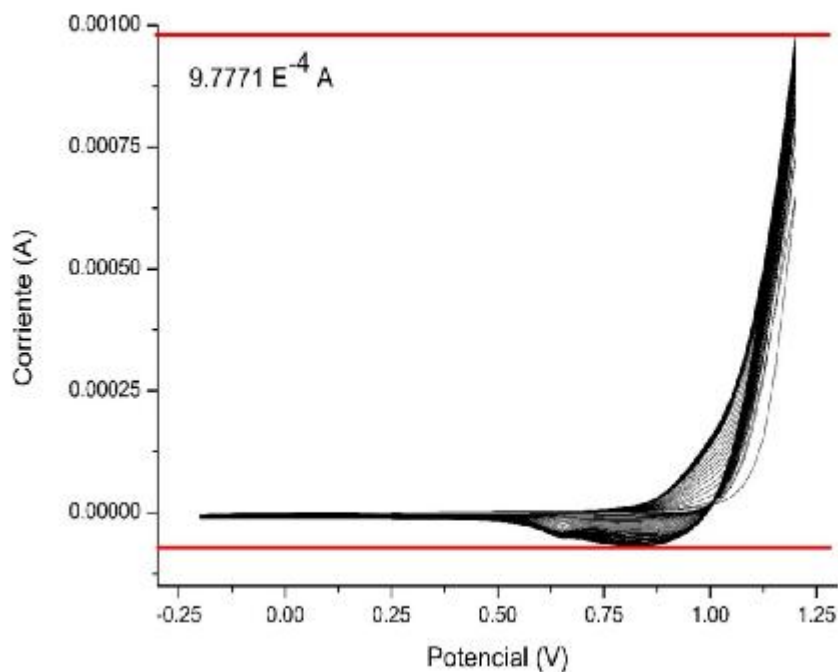


Figura 3.3.- Síntesis electroquímica de Pth en la ventana de potencial -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl.

La Figura 3.4 muestra el voltamperograma de la síntesis del Pth en la ventana de potencial de -0.2 V a 1.3 V contra Ag/AgCl. Se puede la misma tendencia que los casos anteriores un incremento sustancial en el valor de la corriente anódica generada (4.8 mA).

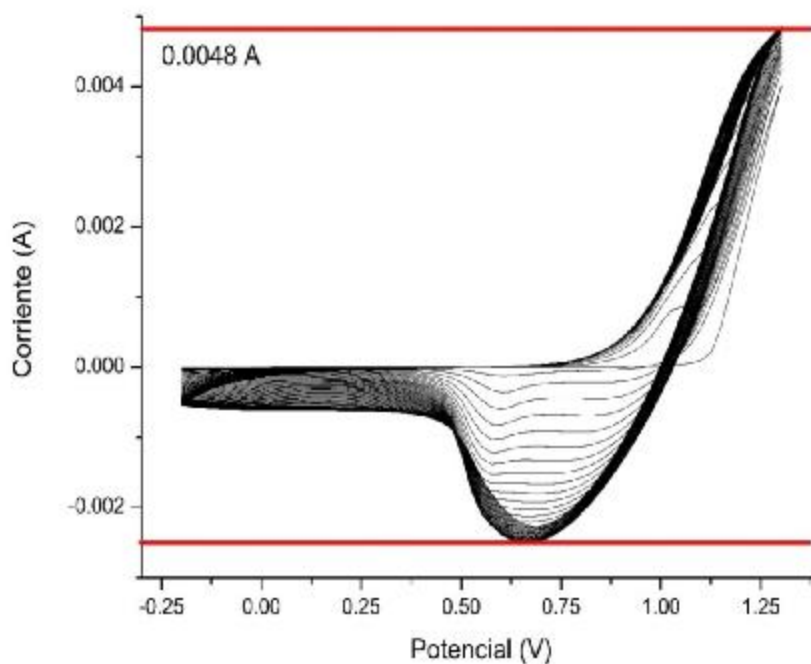


Figura 3.4.- Síntesis electroquímica de Pth en la ventana de potencial -0.2 V a 1.3 V contra Ag/AgCl.

La cantidad de material sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.3 V contra Ag/AgCl fue en mayor cantidad que los materiales en donde se aplicó un potencial de inversión menor. [78 - 84] Se observa una señal de reducción entre potenciales de 0.50 a 1.0 V, respuesta atribuida a la descarga o salida de dopantes de la matriz polimérica. En este sentido, lo que se espera de respuesta es un efecto parecido en la región de oxidación y en el mismo intervalo (entrada y salida de los aniones; proceso de carga/descarga). En el proceso de oxidación irreversible que ocurre a partir de 0.85 V, se observa un hombro

máximo a un potencial de media onda de 1.25 V, dicho potencial indica a que potenciales superiores comienza la sobreoxidación. Proceso que se requiere limitar ya que puede dañar las propiedades estructurales del polímero. [72, 73]

El electrodepósito realizado en la ventana de potencial de -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl presenta una ligera sobre oxidación en la región anódica, esto se aprecia en la Fig. 3.5 donde el tipo de grafica de una polimerización electroquímica típica del Pth muestra una irregularidad y la respuesta en corriente comienza a decrecer de forma abrupta. Esta sobreoxidación genera una falta de control sobre el material sintetizado, que se atribulle a una desorganización de la estructura, lo que ocasiona una mala conducción eléctrica, en donde los dobles enlaces alternados que son los que permiten dicha conducción, se vean afectados. [72]

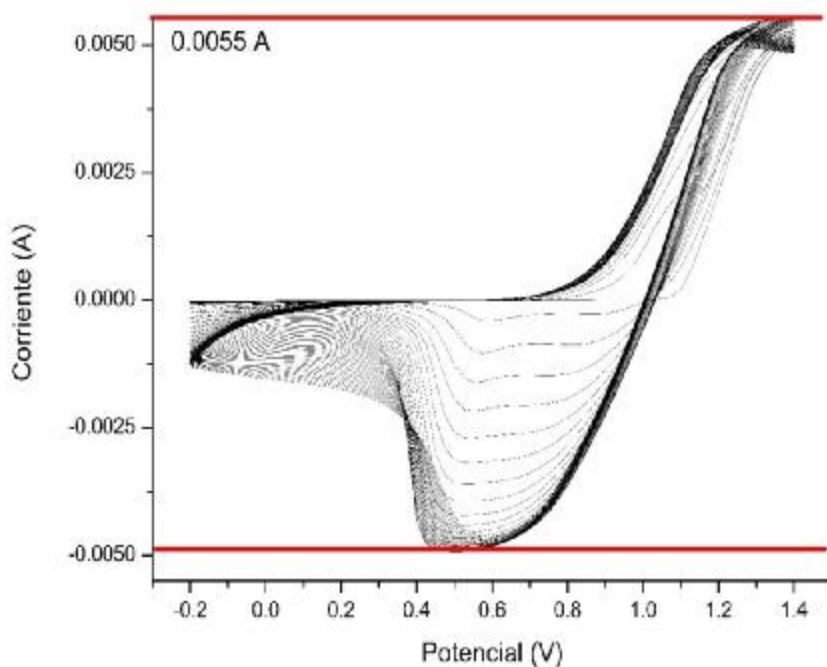


Figura 3.5.- Síntesis electroquímica de Pth en la ventana de potencial -0.2 V a 1.4 V
Contra Ag/AgCl.

Los materiales que son sintetizados electroquímicamente en este caso en particular y en otros más que se presentan a continuación (Fig. 3.6) contienen saltos e irregularidades en el voltamperograma en la región anódica de cada una de sus síntesis. Estas irregularidades no influyen en el electrodepósito sobre la cantidad de material depositado, pero si en el control y en las propiedades de los polímeros sintetizados bajo dichas características de sobreoxidación aparente. Una sobreoxidación puede impedir que el material se continúe depositando sobre la superficie, o bien la formación de capas muy frágiles ya que el control se va perdiendo con forme se incrementa el potencial de inversión (o de oxidación).

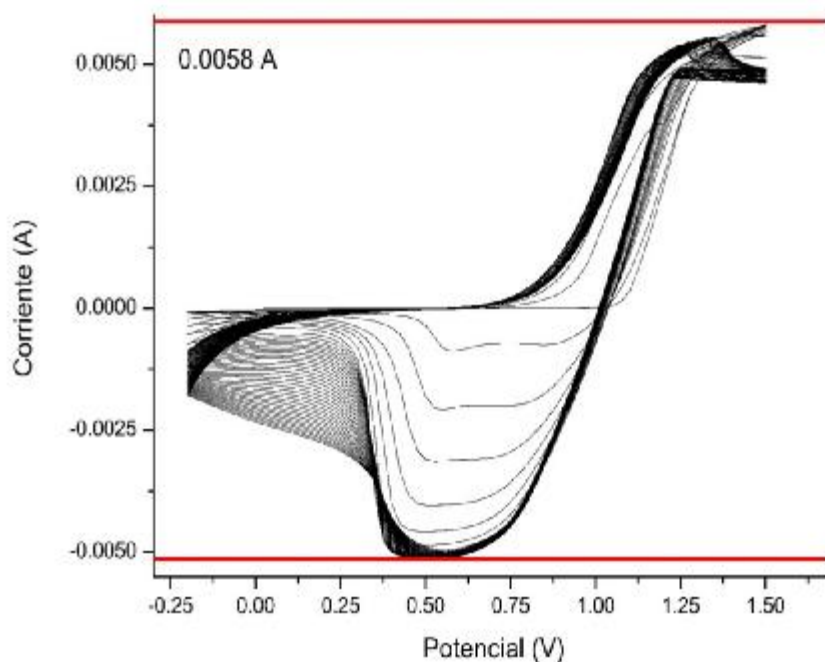


Figura 3.6.- Síntesis electroquímica de Pth en la ventana de potencial -0.2 V a 1.5 V
Contra Ag/AgCl.

La ventana de potencial de -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl presenta de la misma forma una sobreoxidación, la corriente generada se mantiene alrededor de los 5 mA (Fig. 3.7). Hasta esta etapa las ventanas de potencial arrojaron resultados similares, donde los

voltamperogramas cíclicos presentan una respuesta muy parecida en cuanto a la corriente máxima obtenida y con un resultado predecible en la región anódica.

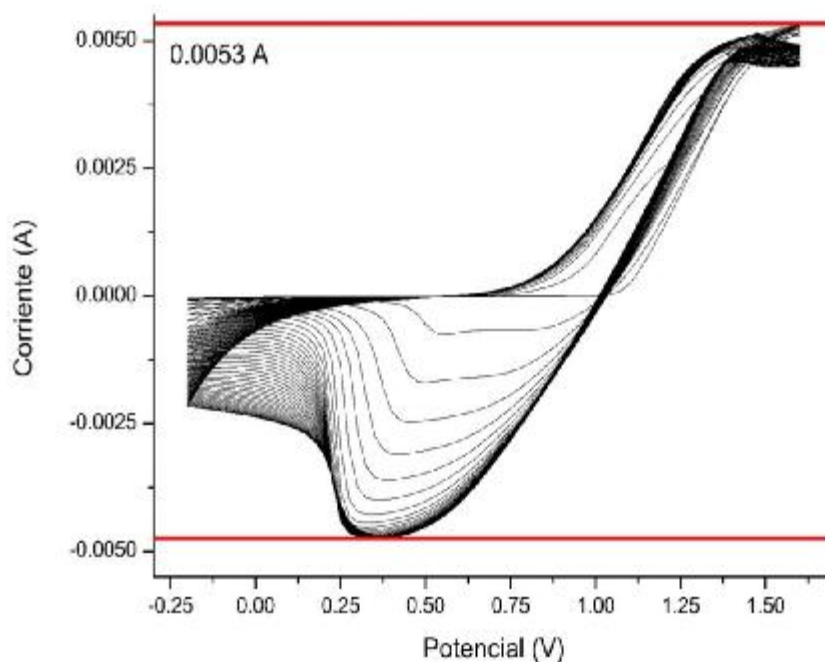


Figura 3.7.- Síntesis electroquímica de Pth en la ventana de potencial -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl.

La síntesis del Pth en la ventana de potencial de -0.2 V a 1.7 V contra Ag/AgCl mostro una deformación más evidente en su voltamperograma cíclico (Fig. 3.8) que fue resultado del proceso de electrosíntesis, esta deformación se encuentra en la parte superior derecha para la región anódica de dicho voltamperograma. De este voltamperograma se concluye que hay una pérdida total sobre el control del material que se fue depositando, en cuanto a la cantidad de material depositado este se mantiene constante en comparación con los materiales que generaron una corriente alrededor de los 5 mA, que son los materiales sintetizados con potenciales de inversión de 1.4 V, 1.5 V y 1.6 V contra Ag/AgCl.

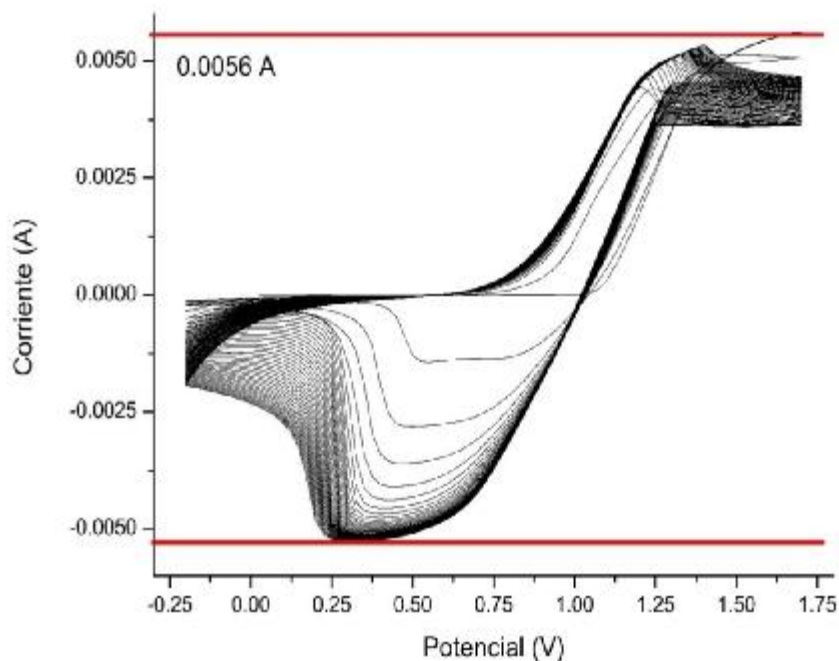


Figura 3.8.- Síntesis electroquímica de Pth en la ventana de potencial -0.2 V a 1.7 V contra Ag/AgCl.

Continuando con la investigación se continuó con el estudio de potencial de inversión. En la Fig. 3.9, se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos al aplicar una ventana de potencial de -0.2 V a 1.8 V contra Ag/AgCl, presentando la misma tendencia que los sistemas previos, se observa una corriente de pico máxima generada de 5.6 mA. Estos materiales sobreoxidados aparentemente no muestran una variación notablemente y la cantidad de material que es representada por el área bajo la curva parece no variar de forma drástica al incrementar el potencial de inversión que está asociado con el proceso de oxidación irreversible del monómero.

Waltman y col., indican que la oxidación electroquímica de heterocíclicos aromáticos o benzenoides con frecuencia conduce a la formación de una película de polímero orgánico de conducción eléctrica en la superficie del electrodo. Estas películas suelen tener buena

adherencia y contacto eléctrico con la superficie del electrodo. Las películas delgadas, cuando se apoyan con una superficie de electrodo, se ciclan electroquímicamente entre el estado oxidado, conductor y neutro, aislante. Las películas más gruesas se pueden producir en estado oxidado y conductor y se pueden despegar de la superficie del electrodo para producir películas de calidad independiente y de conducción eléctrica definida. Debido a que estas películas están en estado oxidado, representan cationes poliméricos, por lo que su equilibrio de carga global se logra mediante la incorporación de contraaniones que se obtienen del electrolito. Los estudios mediante voltamperometría cíclica de diversas moléculas aromáticas revelan que todas ellas presentan un proceso de electrooxidación irreversible. En donde los radicales cationes formados como intermediarios son inestables (o muy reactivos), dicha inestabilidad se ve afectada cuando ocurre el proceso de sobreoxidación irreversible. [85]

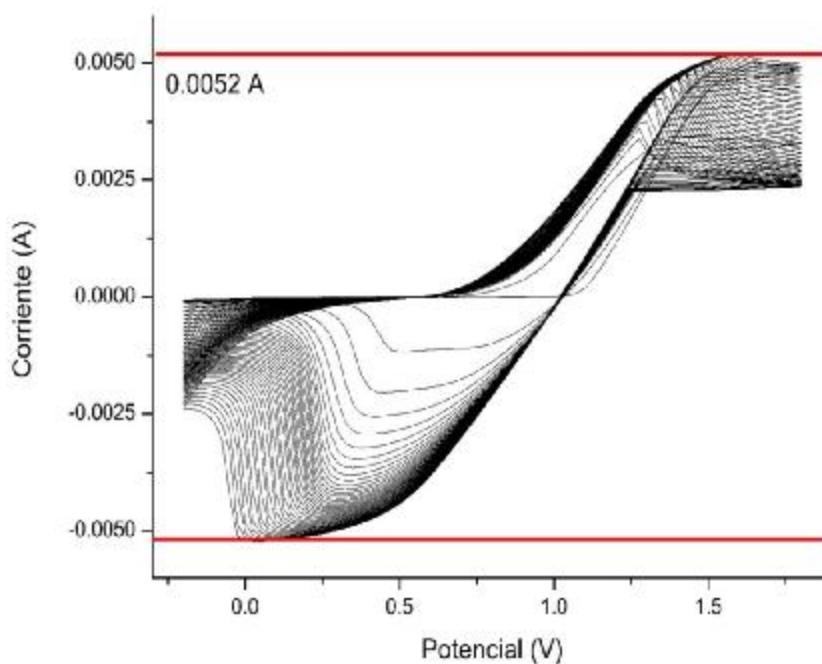


Figura 3.9.- Síntesis electroquímica de Pth en la ventana de potencial -0.2 V a 1.8 V contra Ag/AgCl.

Por último, se encuentra el Pth que fue electrosintetizado sobre el sustrato de FTO aplicando una ventana de potencial de -0.2 V a 1.9 V contra Ag/AgCl, este material (Fig. 3.10) con un gran cambio en la región anódica en donde la irregularidad que presentan los materiales sobreoxidados. Esta irregularidad además de ser más grande también genero una corriente por encima a la que estaba generando los materiales de 6.7 mA. Esto indica que el material depositado aparentemente se incremento en comparación con los materiales que generaron corrientes alrededor de los 5 mA o bien se tendría un material que presenta cierto nivel de degradación y podría estar perdiendo su conductividad (efecto de pasivación). Por lo cual, la caracterización morfológica puede arrojar resultados importantes que permitan identificar dicha modificación y efecto del sobrepotencial aplicado.

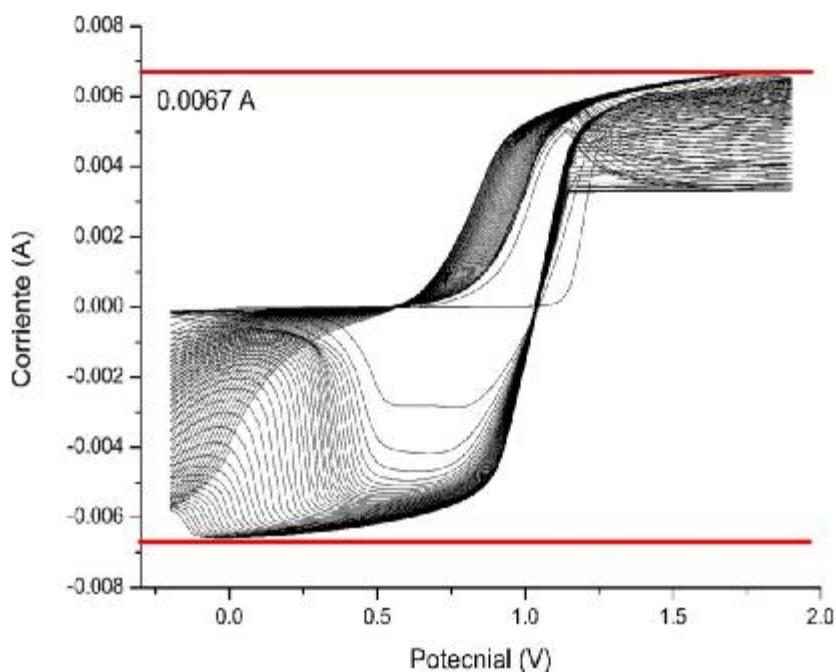


Figura 3.10.- Síntesis electroquímica de Pth en la ventana de potencial -0.2 V a 1.9 V contra Ag/AgCl.

Sarac y col., [86] indican que los sustituyentes en el anillo heterocíclico reducen el potencial de oxidación del tiofeno y dan estabilidad al polímero resultante contra la

oxidación. La disminución en el potencial de oxidación es recomendable ya que se evitan reacciones laterales tales como diversos acoplamientos que afectan la conductividad de los polímeros, así como la sobreoxidación, ya que esto es muy importante para mantener o mejorar las propiedades conductoras del material y como consecuencia mejora un material para una aplicación determinada. La polimerización electroquímica ocurre a través de dos posiciones en el anillo de tiofeno, ya que estas posiciones son las más reactivas, la sobreoxidación afecta este proceso de polimerización, así como las cadenas poliméricas formadas durante el proceso. Provocando un desgaste o inestabilidad en el material. Por lo tanto, se recomienda el crecimiento del politiofeno a potenciales de inversión bajo. Aunque hay que considerar el impacto de generar un copolímero en donde se pretende mejorar las cualidades de cada material, al estar un material unido a otro y se debe también considerar el potencial de oxidación irreversible del monómero EDOT.

3.2 Síntesis electroquímica de PEDOT

Los materiales del PEDOT que fueron sintetizados por voltamperometría cíclica presentaron características muy diferentes casi inversas en su mayoría a las que presentó el Pth, ya que se depositó una mayor cantidad de material y como consecuencia se generó una mayor respuesta en la corriente máxima obtenida. [87]

En las primeras dos síntesis de los materiales en las ventanas de potencial -0.2 a 1.0 y 1.1 V contra Ag/AgCl se presentó algo peculiar, ya que en un rango de 0.15 V y 0.16 V contra Ag/AgCl. En el voltamperograma se observan picos o proceso redox asociados. La electropolimerización del EDOT al igual que para el caso del Bth, procede a través de un mecanismo de propagación con la formación de radicales (oxidación irreversible del monómero). Algunos autores indican que la polimerización comienza en solución y se lleva a cabo desde la oxidación de un tetrámero disuelto y así sucesivamente hasta la deposición de cadenas largas para la formación del polímero respectivo. [88] Por lo tanto, la electrodeposición de películas de polímero conductor se consigue al aplicar potenciales de

oxidación (tal como se evidencia para la formación del Pth). La oxidación del monómero de EDOT comienza a un potencial de 0.75 V contra Ag/AgCl aparentemente (Fig. 3.11 y 3.12). En donde se observa un proceso de oxidación con un máximo de corriente alrededor de 0.88 V, señal que es debido al dopaje de las cadenas de polímeros preparadas, señal que es más evidente a partir del segundo ciclo y se observa un incremento en el área bajo la curva. Se observa una señal reversible a un potencial de media onda de 0.1 V contra Ag/AgCl atribuido a la carga/descarga del polímero formado. Se indica que los polímeros generados que presentan estas características son material con alta estabilidad, ya que los procesos de carga y descarga son totalmente reversibles. [89-91]

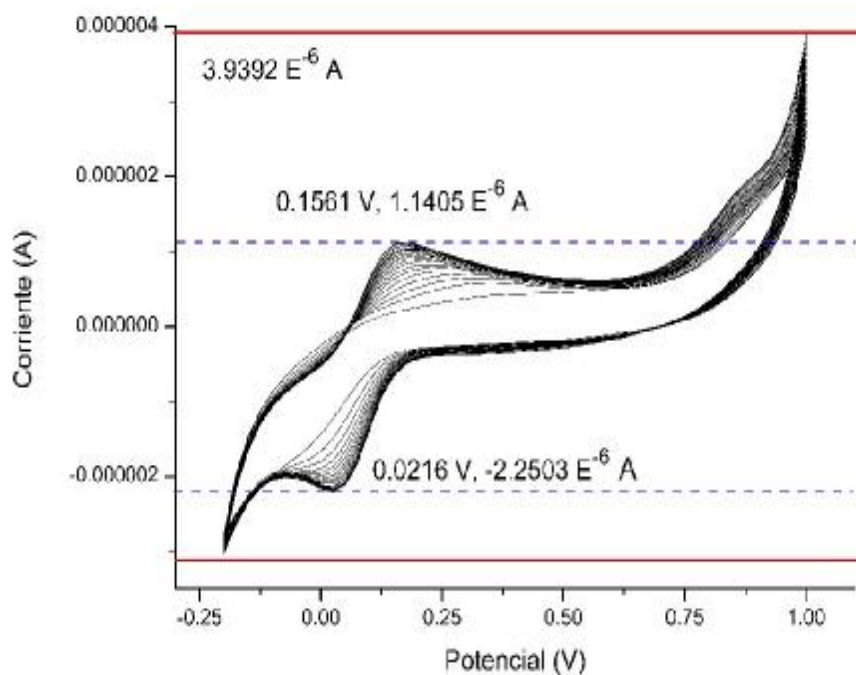


Figura 3.11.- Síntesis electroquímica de PEDOT en la ventana de potencial en -0.2 V a 1.0 V contra Ag/AgCl.

Sin embargo, el material a simple vista no se aprecia a ver con un depósito de este sobre el sustrato, pero como sucedió con el Pth a bajos potenciales de inversión, se genera la existencia de una capa delgada de material sobre el sustrato de FTO, monocapas formados y esto se comprueba con el tamaño del área bajo la curva que está asociada a la cantidad de material depositado. Los máximos de corriente obtenidos fueron de $3.94 \mu\text{A}$ y $0.18 \mu\text{A}$ al aplicar un potencial de inversión de 1.0 y 1.1 V contra Ag/AgCl respectivamente (Fig. 3.11 y 3.12). Estos dos materiales no lograron generar un área bajo la curva lo suficientemente grande como para considerar que existió una polimerización sobre el sustrato, únicamente se aprecian en los voltamperogramas un depósito de los dímeros que se formaron.

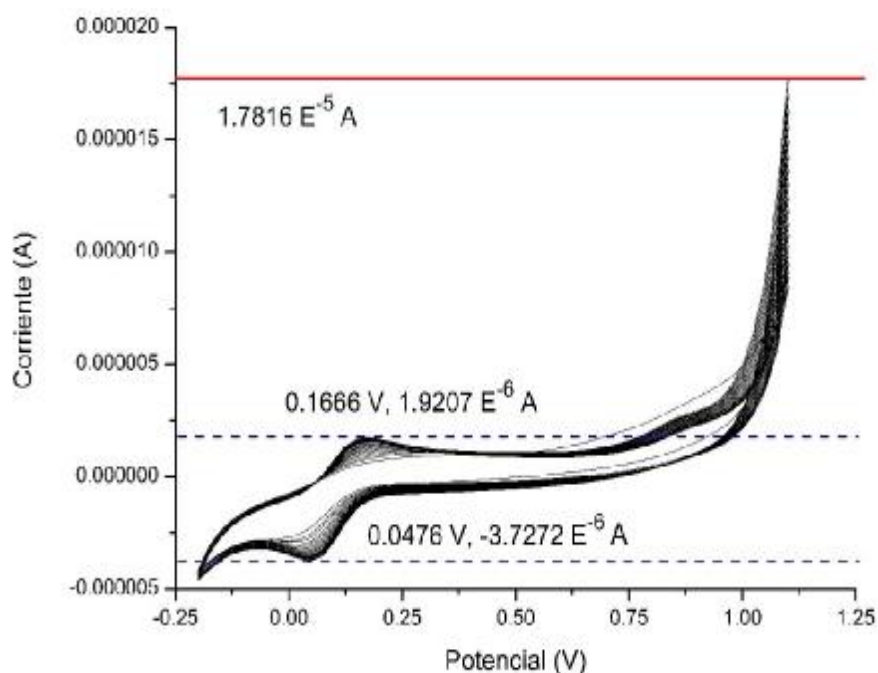


Figura 3.12.- Síntesis electroquímica de PEDOT en la ventana de potencial en -0.2 V a 1.1 V Ag/AgCl.

Los dímeros formados del PEDOT al igual que los dímeros formados en la síntesis del Pth en los mismos potenciales de oxidación no alcanzaron a oxidarse en gran cantidad con

dichos potenciales tan bajos de oxidación. Dejando la reacción de polimerización en las primeras etapas de nucleación. La relevancia de estos materiales con potenciales muy bajos de oxidación en este trabajo fue solo para establecer en que ventanas de potencial los dos materiales podrían polimerizar para hacer una copolimerización. Y al no polimerizar en cantidades necesarias para la aplicación de interés, estos potenciales de electrosíntesis son descartados.

Continuando con el estudio del potencial de inversión en los siguientes experimentos se incremento dicho valor de potencial. En la Fig. 3.13 se muestra el voltamperograma de crecimiento de películas de PEDOT al aplicar una ventana de potencial de -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl.

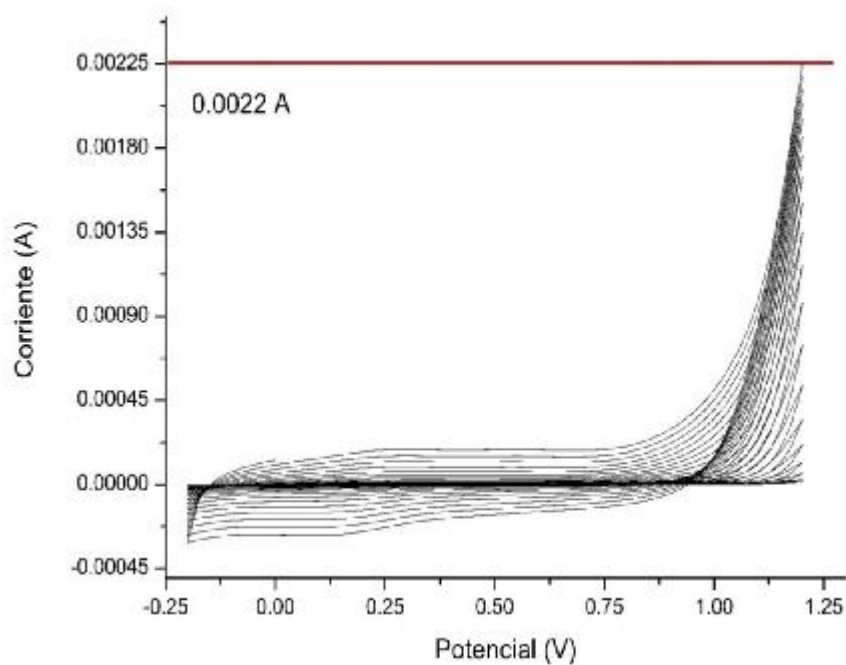


Figura 3.13.- Síntesis electroquímica de PEDOT en la ventana de potencial en -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl.

Este material presenta una cantidad mayor respecto a los potenciales previos, pero aún continúa siendo bajo la cantidad de material depositado, esto se observa en el voltamperograma obtenido, ya que el área bajo la curva apenas empieza a notarse (corriente máxima de 2.2 mA) en comparación con los materiales de PEDOT sintetizados en los potenciales de oxidación de la región anódica de 1 V a 1.1 V contra Ag/AgCl. Sin embargo, no se descarga dicho potencial y esta puede ser una condición para los estudios de copolimerización. En donde se tendrían dos materiales que presentan una sobreoxidación aparentemente baja. La corriente máxima obtenida era de esperarse en el material PEDOT ya que es uno de los polímeros conductores que presentan mejores características electroquímica (estabilidad, reactividad de los monómeros, entre otros). [13]

El material electrodepositado de PEDOT en la ventana de potencial de -0.2 V a 1.3 V contra Ag/AgCl presenta un área bajo la curva mucho más grande que el material sintetizado con un potencial de oxidación de 1.2 V contra Ag/AgCl, esto es en parte por la oxidación irreversible mayor de monómeros para formar los dímeros respectivos, ya que algunos dímeros requieren de un mayor potencial para continuar oxidándose y lograr la formación de trímeros, tetrameros y así sucesivamente. La corriente eléctrica generada a través de la síntesis por voltamperometría cíclica fue de 2.4 A este valor no se alejó mucho del material sintetizado con el potencial de inversión de 1.2 V. Pero el área bajo la curva es mayor, sobretodo en la región de carga/descarga que se observe entre potenciales de -0.2 V a 0.8 V contra Ag/AgCl. La carga (Q) asociada al proceso de electropolimerización (corriente por tiempo, $Q=it$), que corresponde al área bajo la curva que se aprecian en el voltamperograma de la Figura 3.14 que resultó de su síntesis. También se deduce que el potencial de oxidación que va en aumento genera un efecto capacitivo sobre el material que también va en aumento. Este tipo de respuesta en donde se observa un proceso redox completamente reversible (carga/descarga), es el esperado para el material de interés, ya que dicho proceso estará asociado a la incorporación de las especies de Litio, como consecuencia podría obtenerse un material que puede ofrecer una mayor transferencia de materia y un mayor almacenamiento de energía.

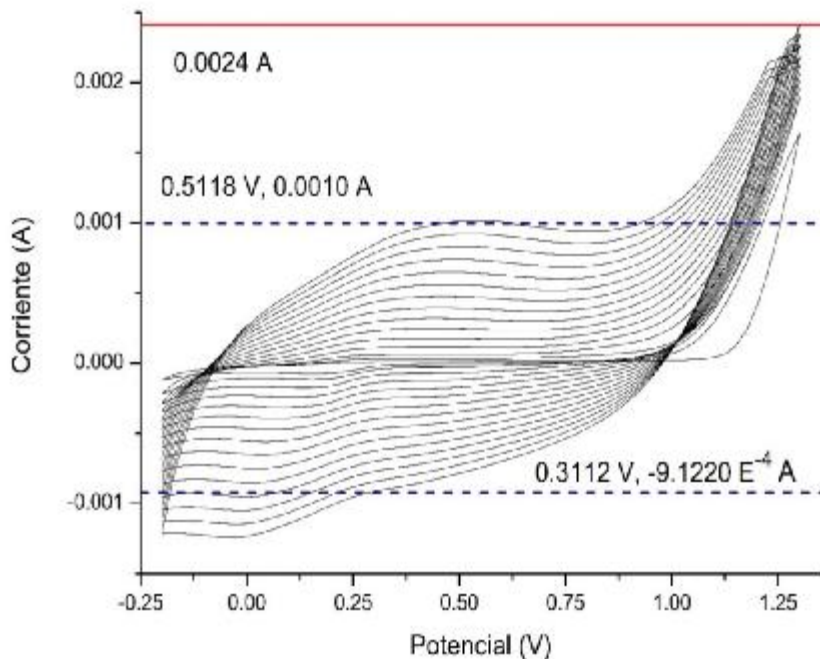


Figura 3.14.- Síntesis electroquímica de PEDOT en la ventana de potencial en -0.2 V a 1.3 V Ag/AgCl.

El material de PEDOT electrodepositado en la ventana de potencial de -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl arrojó un voltamperograma cíclico que se muestra en la Fig. 3.15, durante su síntesis, este voltamperograma muestra la corriente máxima generada de 5.4 mA, con un área bajo la curva que muestra que el depósito del material es mayor y que aparentemente se mantiene un adecuado control sobre las condiciones de síntesis y el material presenta una respuesta característica mostrando las señales de carga/descarga y la oxidación irreversible del monómero. Comparando el área bajo la curva para este material, es mucho mayor la carga generada. Lo que indica una mayor cantidad de polímero depositado sobre el sustrato de FTO. Sin embargo, se requieren estudios morfológicos complementarios para definir si el material presenta una adecuada estabilidad y adherencia al sustrato de trabajo.

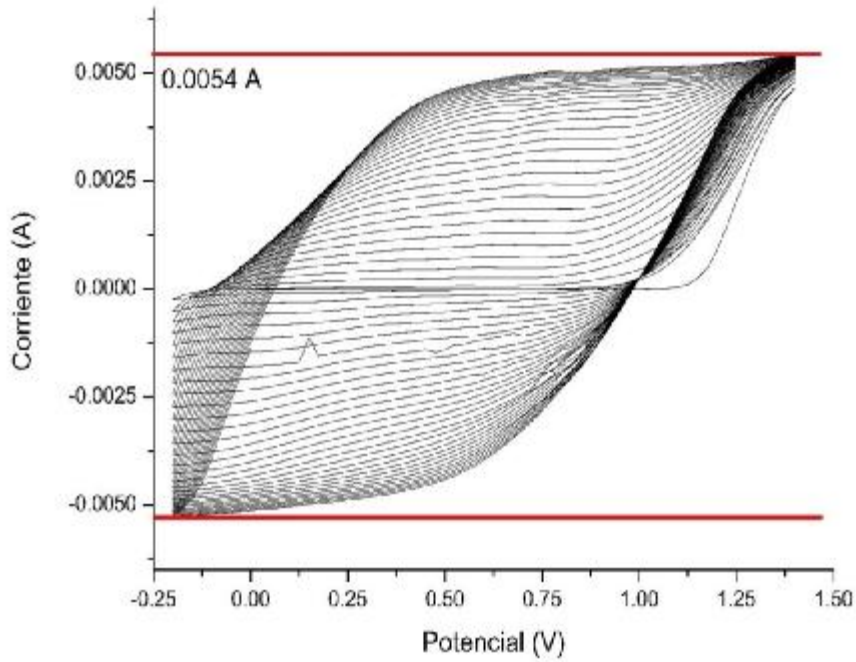


Figura 3.15.- Síntesis electroquímica de PEDOT en la ventana de potencial en -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl.

Otro material que fue sintetizado fue en la ventana de potencial de -0.2 V a 1.5 V contra Ag/AgCl, la diferencia de este material con el anterior se puede apreciar en el voltamperograma cíclico de la Fig. 3.16 donde la corriente eléctrica generada durante la síntesis disminuyó, y a su vez disminuyó ligeramente el área bajo la curva. Tratándose que este material es mucho más inestable que el Pth. Siendo muy sensible a los potenciales de sobreoxidación que se están presentando a partir del potencial de oxidación de la región anódica pasando los 1.4 V contra Ag/AgCl. Este efecto de sobreoxidación se observa en el voltamperograma a potenciales superiores a 1.45 V contra Ag/AgCl. Se comprueba que la disminución de la corriente eléctrica y del área bajo la curva lo etiqueta como un material inestable, el cual se está desprendiendo material por efecto de la sobreoxidación o bien modificar sus propiedades químicas y estructurales y provocar un decremento en su conductividad. [72-77]

El efecto capacitivo producto de la ventana de potencial mejora en cuanto el potencial en la región anódica es incrementado, pero esto no quiere decir que un mayor potencial hacia la región anódica puede mejorar las características del material. En la Figura 3.15 y 3.16 se observa como el efecto capacitivo mejora en comparación con los materiales anteriores, hablando solamente del PEDOT, interpretando que: el efecto capacitivo del material sintetizado en la ventana de potencial de 1.3 V contra Ag/AgCl en la región anódica es menor que el material sintetizado en 1.4 V contra Ag/AgCl.

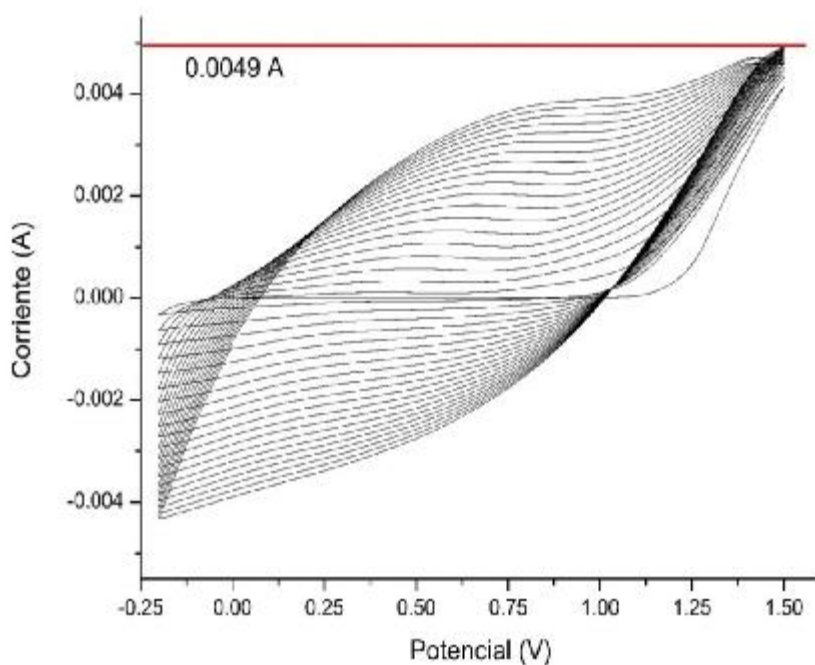


Figura 3.16.- Síntesis electroquímica de PEDOT en la ventana de potencial en -0.2 V a 1.5 V contra Ag/AgCl.

El efecto capacitivo hasta el material PEDOT sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl fue incrementando, pero a partir del material sintetizado en 1.5 V contra Ag/AgCl fue manteniéndose constante y disminuyendo según el material. Todo esto observado por el área bajo la curva en los voltamperogramas de las síntesis de estos materiales (Fig. 3.15 y 3.16).

El material electrodepositado en la ventana de potencial de -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl demuestra la inestabilidad de estos materiales volviendo a incrementar la corriente eléctrica generada durante sus síntesis y como el área bajo la curva se mantiene constante con ligeros cambios en el voltamperograma de la Figura 3.17. Aun con la inestabilidad del material la sobreoxidación no está del todo presente. Este material a diferencia del Pth presenta una mayor resistencia al proceso de sobreoxidación lo cual está asociado a la estructura del monómero utilizado.

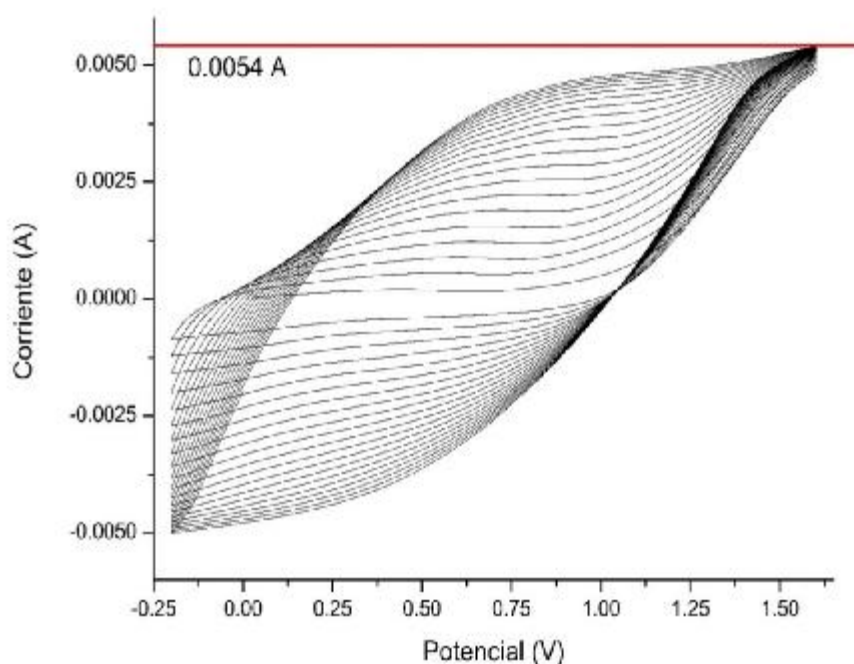


Figura 3.17.- Síntesis electroquímica de PEDOT en la ventana de potencial en -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl.

Con los potenciales de oxidación en la región anódica mayores a 1.6 V contra Ag/AgCl se van apreciando en los voltamperogramas la sobreoxidación. En el material sintetizado en la ventana de potencial de -0.2 V a 1.7 V contra Ag/AgCl se observó una ligera inestabilidad en el depósito del material, un incremento en la corriente eléctrica y el aumento del área bajo la curva. Esto está presente en el voltamperograma de la Figura 3.18.

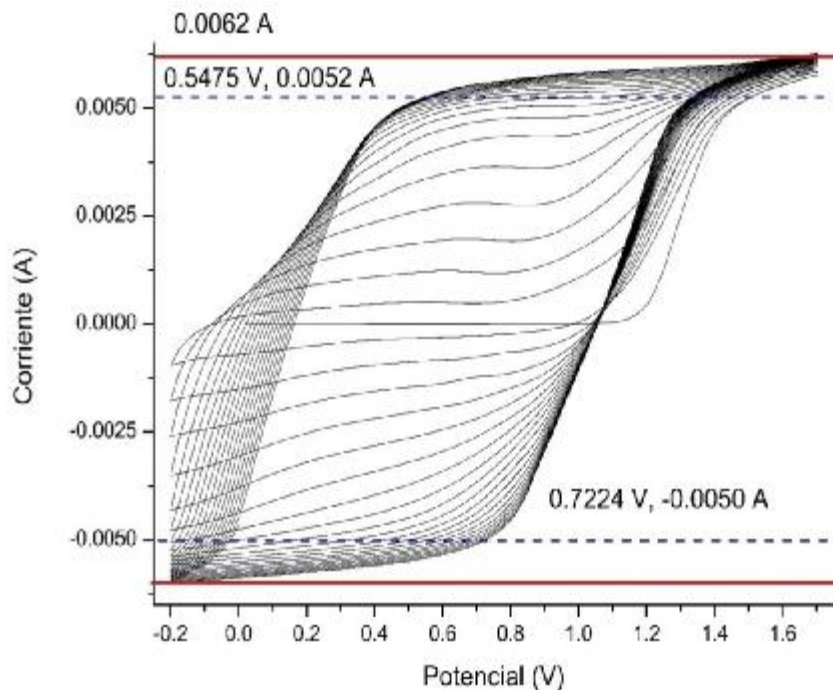


Figura 3.18.- Síntesis electroquímica de PEDOT en la ventana de potencial en -0.2 V a 1.7 V contra Ag/AgCl.

Continuando con el incremento en el potencial de inversión en las Fig. 3.19 y 3.20 se muestran los voltamperogramas de electropolimerización de PEDOT al aplicar un intervalo de potencial de -0.2 V a 1.8 V y -0.2 a 1.9 V contra Ag/AgCl respectivamente. La sobreoxidación para estos materiales debería ser evidente; sin embargo, muestra una adecuada estabilidad lo cual se aprecia con la respuesta electroquímica obtenida en la región de carga/descarga, lo que genera una corriente capacitiva que está asociada a la gran cantidad de material depositado. Pero dicho material depositado al obtener el comportamiento capacitivo indica un mayor reto para la incorporación de los aniones dopantes que compensan la carga, seguramente debido a una disminución en la conductividad eléctrica de material por efecto del potencial de oxidación aplicado. Hasta este momento no es adecuado definir si estos materiales serán viables para la aplicación de interés. Ya que una característica de las baterías de ión litio están definidas por la conductividad.

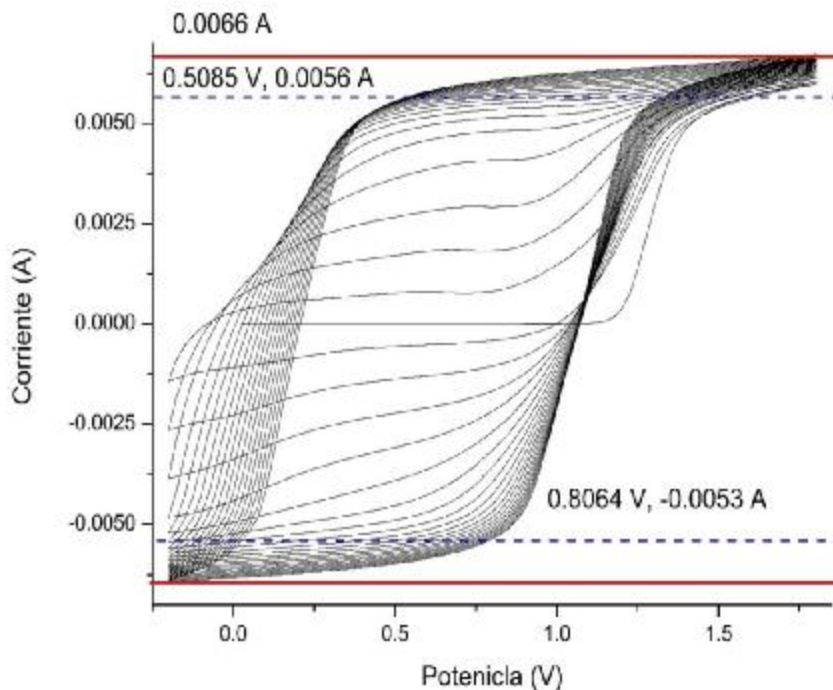


Figura 3.19.- Síntesis electroquímica de PEDOT en la ventana de potencial en -0.2 V a 1.8 V contra Ag/AgCl.

Los materiales que fueron sintetizados a potenciales de inversión superiores a 1.6 V contra Ag/AgCl de PEDOT presentaron un efecto capacitivo muy evidente que se observa entre potenciales de -0.2 a 1.3 V contra Ag/AgCl, en donde se observa un incremento importante en el área bajo la curva, se mantiene una señal reversible completamente. Pero dicho comportamiento puede afectar la transferencia de electrones, por lo cual es un parámetro que hay que considerar en la aplicación de interés.

Como se mencionó anteriormente la polimerización electroquímica de los monómeros implica la oxidación de las unidades del monómero utilizado, formando un catión radical que se acopla con otro catión radical, dando un dímero que está sujeto a la desprotonación y una mayor dimerización oxidativa. Dando como resultado polímeros precipitados sobre la superficie del electrodo [92]. La polimerización fue monitoreada en los estudios realizados hasta el momento con un incremento en el potencial de inversión aplicado y obteniendo

normalmente una acumulación de corriente conforme se incrementa dicho potencial. Para los diferentes sistemas estudiados una de las respuestas más importantes, aparte de la oxidación irreversible del monómero corresponde a la región en donde ocurre el dopado/dedopado (carga/descarga) del material polimérico, durante los diferentes ciclos de electropolimerización.

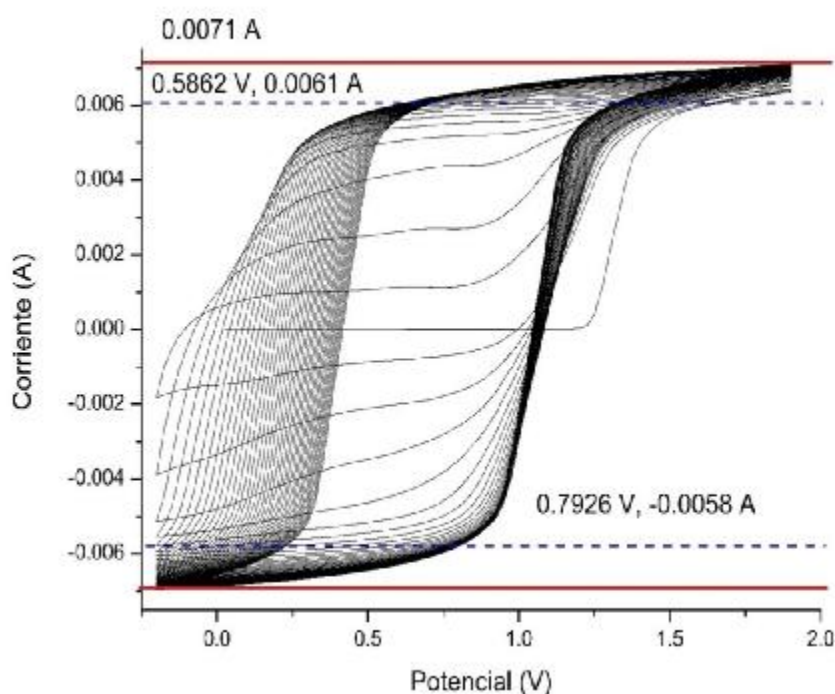


Figura 3.20.- Síntesis electroquímica de PEDOT en la ventana de potencial en -0.2 V a 1.9 V contra Ag/AgCl.

Tomando como punto de referencia los diversos estudios realizados con los homopolímeros se puede definir las condiciones adecuadas en donde se podrá realizar la copolimerización electroquímica. Definiendo en primera instancia las ventanas o intervalos de potencial a utilizar y los cuales se presentaron en la sección de metodología de este trabajo.

Así mismo, la otra variable importante a considerar para definir los valores de potencial es referidos al grado de oxidación del monómero utilizado. Ya que como se menciona

previamente, una sobreoxidación afecta las propiedades estructurales del material electrosintetizado. Este efecto se evidencia al utilizar los mayores potenciales de inversión. Algunos autores sugieren que películas de polímeros conductores sobreoxidada presentan notables propiedades de intercambio catiónico y tamiz molecular, lo cual posiblemente ayude a la aplicación de interés junto con estructuras porosas. [13]

3.3 Copolimerización (Pth/PEDOT).

De las síntesis individuales de los dos materiales y con sus respectivas ventanas de potencial fueron sintetizados veinte materiales iniciales, siendo estos el punto de partida para la presente investigación. Estudio que permitió definir tres ventanas de potencial de interés y adecuadas para la electrosíntesis de los materiales (copolímeros).

La primera ventana de potencial fue determinada por los potenciales de oxidación de los dos monómeros en cuestión, obtenidos de las síntesis anteriores y con base a la literatura se observa que el Politiofeno (Pth) tiene un potencial para su oxidación en 1.09 V contra Ag/AgCl y como el PEDOT tiene un potencial para su oxidación en 1.22 V contra Ag/AgCl. [71, 22, 23, 53, 93]

Esto se aprecia en la Figura 3.21 donde se muestra la caracterización electroquímica de los materiales sintetizados (dos homopolímeros y el copolímero). Esta caracterización se realizó al aplicar un ciclo en electrolito soporte, en una ventana de potencial para los tres materiales de -0.2 a 1.9 V contra Ag/AgCl. La celda del copolímero durante su síntesis estaba en proporción 1:1 y la concentración de los monómeros tanto para el Pth como para el PEDOT estaba en 0.04 M.

En la Figura 3.21 el monómero del Pth es el primero que polimerizo o mejor dicho que se oxido, posteriormente se oxidaron los dos monómeros en solución 1:1 del Pth y PEDOT y por último el monómero del PEDOT. Aunque como se aprecia en la grafica de color verde el monómero de PEDOT fue oxidado más no se afirma que este haya polimerizando hasta

pasar el potencial de oxidación de 1.2 V contra Ag/AgCl. Esto es por los dímeros formados, ya que los dímeros formados con la oxidación de los monómeros de PEDOT no se oxidaron en los potenciales menores a 1.3 V contra Ag/AgCl.

El estudio de los potenciales de oxidación, hace suponer que primeramente se generó una capa muy delgada de Pth sobre el sustrato antes de comenzar la copolimerización, o una polimerización del PEDOT, pero como la velocidad de síntesis en el potenciostato fue fijada en 100 mV/S y en contradicción con lo presentado anteriormente en las síntesis a esas ventanas de potencial, no determina el origen del material en la copolimerización con los voltamperogramas cíclicos obtenidos de las síntesis, así que se trataría de un material compuesto, un copolímero o una combinación de ambos.

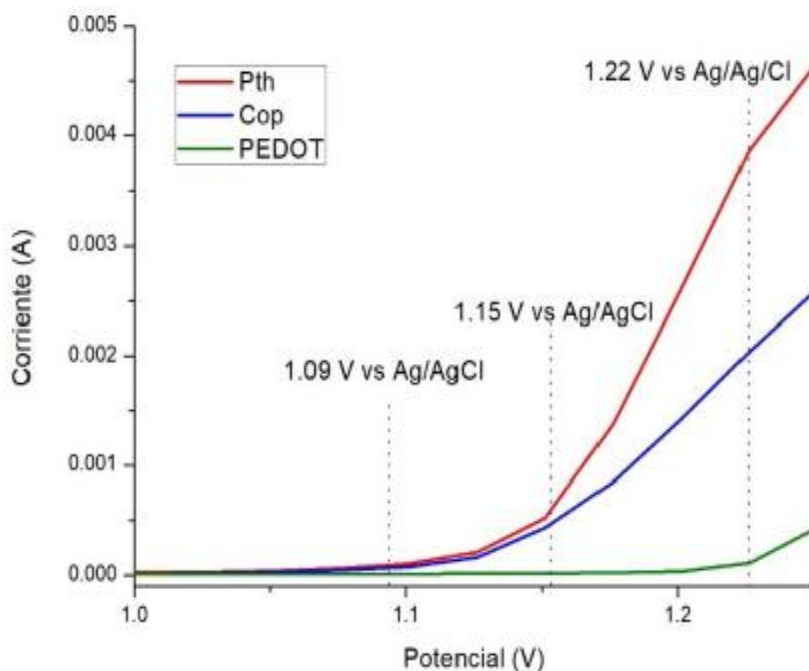


Figura 3.21.- Comparación de los potenciales de oxidación de los polímeros Pth y PEDOT, y además del potencial de oxidación en la copolimerización.

Utilizando la primera ventana de potencial de -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl para obtener el copolímero, se presenta el siguiente voltamperograma cíclico que resulta de la síntesis antes mencionada (Fig. 3.22), en donde el área bajo la curva confirma un electrodeposición exitoso (presenta señal reversible en región de carga/descarga) sobre el sustrato con una corriente de pico máxima de 3.5 mA. El valor obtenido de corriente es mucho mayor a las que fueron generadas a las mismas condiciones para los homopolímeros de Pth y PEDOT. Lo cual, es un resultado significativo ya que se cumple con una de las metas de esta tesis que consistía en obtener un efecto sinérgico. Sin embargo, es necesaria la caracterización fisicoquímica del material formado. Así mismo, esta respuesta permite concluir que se está obteniendo un material distinto a los que ya fueron sintetizados previamente en la misma ventana de potencial para los homopolímeros de PTh y PEDOT.

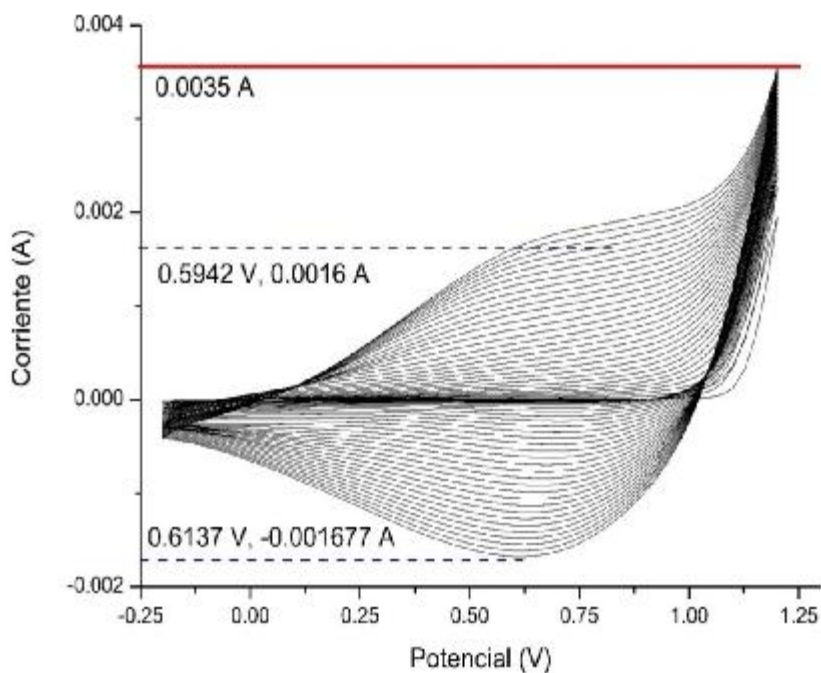


Figura 3.22.- Copolimerización del Pth/PEDOT en la ventana de potencial -0.2 V a 1.2 V Ag/AgCl.

En la Fig. 3.23, se muestra el voltamperograma cíclico obtenido al aplicar una ventana de potencial -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl. Los resultados arrojados por el voltamperograma cíclico muestran una máxima corriente que se generó a partir de la síntesis 5.5 mA. Además, se aprecia un incremento en el efecto capacitivo y un depósito del material acorde al área bajo la curva. Esta área bajo la curva varía en comparación con el material anteriormente mencionado, en donde se presenta un proceso redox reversible más definido y que está asociado con el dopado del material con aniones que compensan la carga del polímero al pasar de un estado oxidado a uno reducido $[\text{Pth/PEDOT}]^+ / [\text{Pth/PEDOT}]^0$.

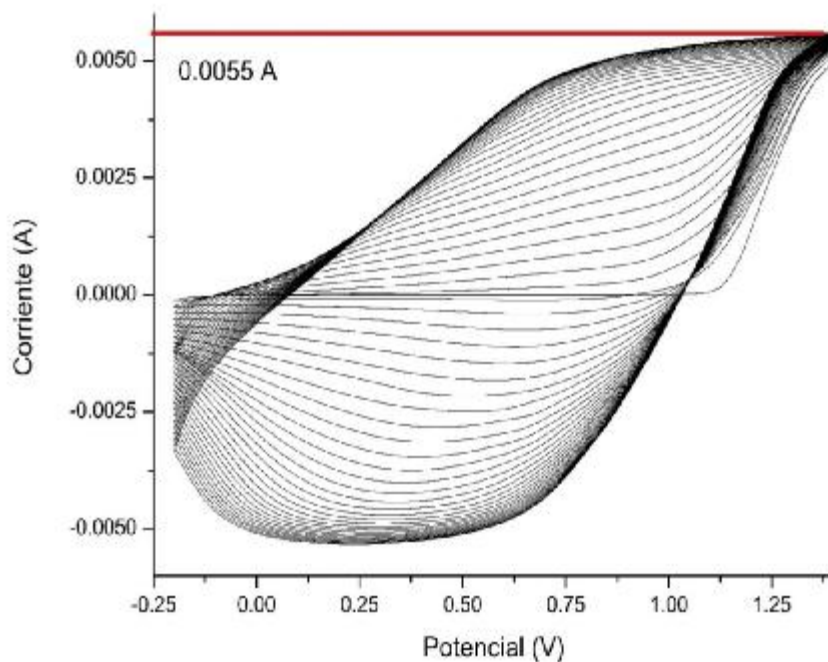


Figura 3.23.- Copolimerización del Pth/PEDOT en la ventana de potencial -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl.

Para la última condición de electrosíntesis en donde se aplica una ventana de potencial entre valores de -0.2 V a 1.6 V Contra Ag/AgCl (Fig. 3.24), se destaca un efecto más evidente de la sobreoxidación. Respuesta ahora muy evidente (con respecto al

homopolímero crecido a las mismas condiciones con PEDOT). Por lo cual, se concluye que dicha respuesta es atribuida al Pth, ya que al sobrepasar el potencial en el cual este se comienza a sobreoxidar influye en la síntesis desde el primer ciclo, interfiriendo en el efecto capacitivo del material que resultó de la copolimerización, así como posiblemente su estructura, cantidad de material depositado, estabilidad, adherencia y composición del mismo. La corriente eléctrica generada para este sistema es de 6.1 mA, el área bajo la curva cambia en comparación con el material que lo precede teniendo poco control sobre el material que fue depositado sobre el sustrato, se observa el comportamiento capacitivo que está asociado con la conductividad del material y con un re-arreglo en las cadenas poliméricas que modifican la alternancia de los dobles enlaces que permiten el paso de electrones y que están ligados a la conductividad eléctrica.

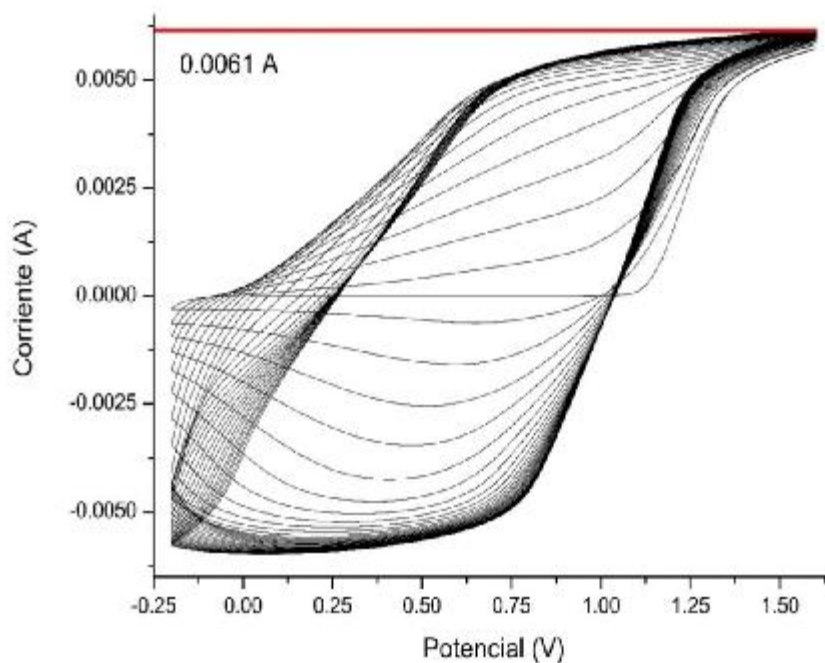


Figura 3.24.- Copolimerización del Pth/PEDOT en la ventana de potencial -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl.

Al comparar la respuesta electroquímica del copolímero con el homopolímero se observan diferencias apreciables en el área bajo la curva, la cual está relacionada con la cantidad de material depositado sobre el sustrato de trabajo. Así mismo una variable importante a considerar es el grado de oxidación del monómero utilizado. Una sobreoxidación afecta las propiedades estructurales del material electrosintetizado. Este efecto se evidencia al utilizar los mayores potenciales de inversión. Algunos autores sugieren que películas de polímeros conductores sobreoxidada presentan notables propiedades de intercambio catiónico y tamiz molecular, lo cual posiblemente ayude a la aplicación de interés junto con estructuras porosas [13]. Los diversos voltamperogramas presentados en este estudio muestran que las señales redox atribuidas al dopado del material formado se van perdiendo conforme se incrementa el nivel de sobreoxidación, observándose un comportamiento capacitivo. Lo que está relacionado con la conductividad de la película conductora formada.

De las tres ventanas de potencial empleada se obtuvieron tres resultados diferentes, los tres con áreas bajo la curva muy diferentes entre sí, la estabilidad se pierde en el potencial de oxidación en la región anódica de 1.6 V contra Ag/AgCl y corriente eléctrica generada incrementa de manera constante. Al final de estas síntesis para el copolímero con las tres ventanas de potencial establecidas, se hicieron réplicas de los materiales tanto para los polímeros individuales como para el copolímero, ya que con estos materiales se procederá a otro tipo de caracterizaciones. Por otro lado, las diferentes respuestas indican que el mecanismo de polimerización es de suma importancia y que el potencial de inversión aplicado impacta fuertemente en dicho proceso.

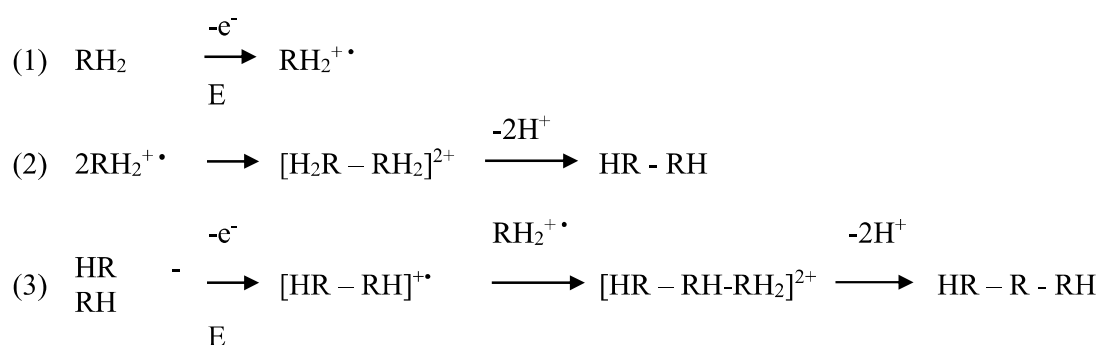
3.4 Mecanismo de polimerización

La voltamperometría cíclica es una técnica adecuada para conocer el comportamiento electroquímico de las moléculas orgánicas e inorgánicas. En esta sección es de apreciar el comportamiento de los monómeros que fueron sometidos a una electropolimerización describiendo el mecanismo de polimerización. Cabe mencionar que solo serán presentados los materiales que fueron seleccionados para la síntesis del copolímero.

El mecanismo general de polimerización se describe en las reacciones 1 a 3. En la primera reacción del mecanismo de polimerización se encuentra la generación de radicales catiónicos por la pérdida de electrones del monómero. Estos radicales catiónicos buscan otra especie para compensar su carga y así unirse para mantenerse estables (reacción 2).

Una vez que se encontraron las dos especies catiónicas, estas se desprenden de un átomo de hidrogeno cada una para estabilizar sus cargas, entendiendo que el enlace carbono hidrógeno es más débil que el enlace carbono – carbono lo que provoca que el radical catiónico del monómero pueda desplazar al hidrógeno, esto se ve representado en la segunda reacción del mecanismo donde finaliza con la formación de los primeros dímeros (reacción 2).

En la tercer y ultima reacción se aprecia como los dímeros que se formaron en la segunda reacción pasan a perder electrones al igual que el monómero en su etapa inicial, generándose radicales catiónicos en los dímeros que se formaron, estas nuevas especies catiónicas buscan estabilizar sus cargas encontrando la siguiente especie catiónicas que esta lista para estabilizarse ya sea de un radical catiónico de un dinero o un monómero que se quedó rezagado. La tercera reacción termina con la pérdida de protones de hidrógeno de los radicales catiónicos del dímero o del monómero.



Los mecanismos de polimerización se propusieron con base a la literatura y la experimentación de la electropolimerización de los materiales.[85]

La primera etapa en el mecanismo de polimerización es la reacción del monómero al paso de una corriente o al aplicar un barrido de potencial, lo que lleva a la pérdida de electrones en el monómero. Esta pérdida de electrones ocurre en un punto del barrido de potencial en una voltamperometría cíclica. Como se aprecia en la primera reacción en las Fig. 3.25 y 3.26.

Donde las unidades monoméricas del Pth y PEDOT pierden electrones generando radicales catiónicos. Estos radicales catiónicos son obligados buscar una estabilidad con otra especie tal como lo indicó el mecanismo general de polimerización anteriormente. Donde especies catiónicas se estabilizan entre ellas desplazando un átomo de hidrogeno. Como se muestra en la segunda reacción del mecanismo de Pth y PEDOT de la Figura 3.25 y 3.26, para dar paso a la formación de los dímeros.

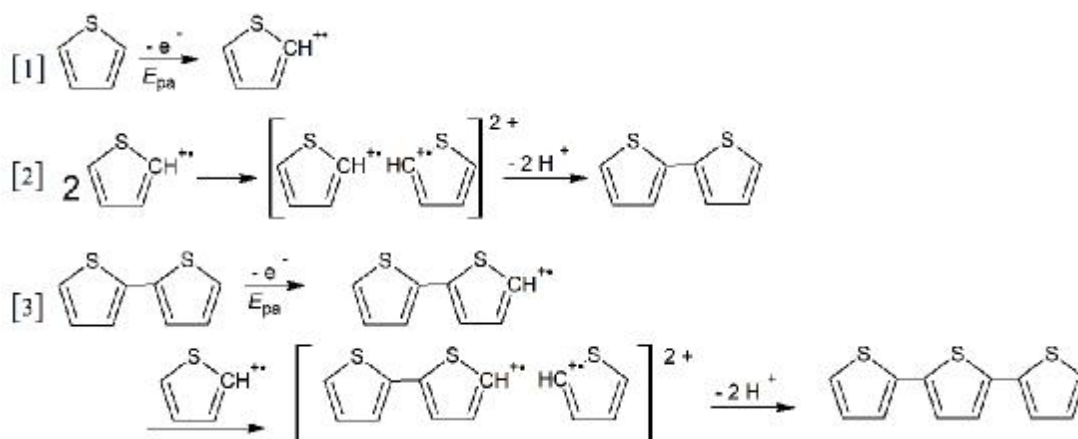


Figura 3.25.- Mecanismo de reacción del Pth.

Estos dímeros al igual que los monómeros pierden electrones formándose radicales catiónicos que abren paso a una nueva especie que busca ganar estabilidad repitiendo el ciclo para desplazar a otros átomos de hidrogeno para la incorporación de más radicales catiónicos de los dímeros o monómeros. Esto se aprecia en la tercera y última reacción de las Fig. 3.25 y 3.26.

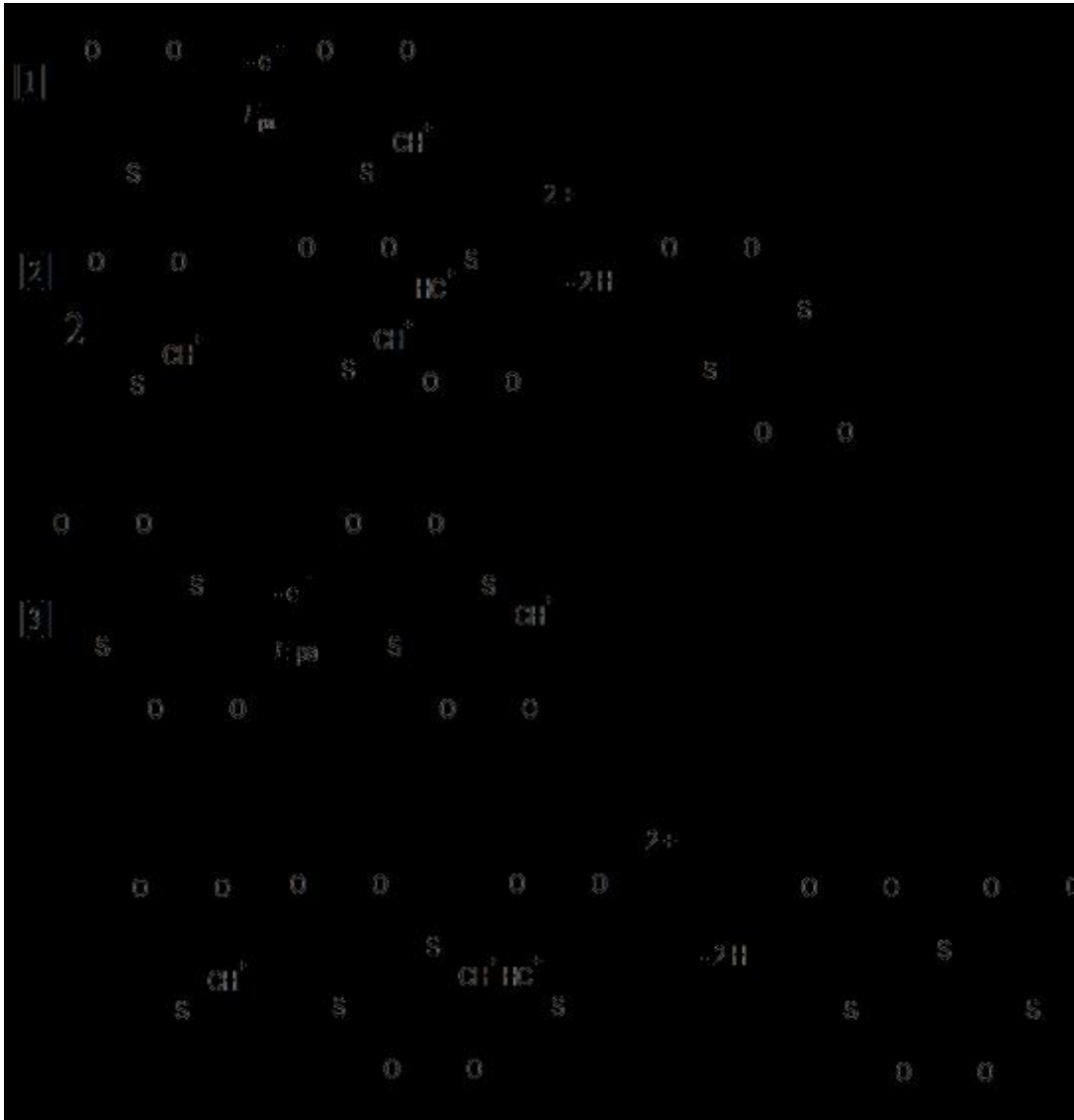


Figura 3.26.- Mecanismo de polimerización del PEDOT.

Los mecanismos de polimerización que fueron propuestos para el Pth y para el PEDOT fueron adaptados fácilmente gracias al mecanismo general de polimerización que fue descrito con anterioridad. [87, 94, 95]

Para el mecanismo de polimerización del Pth y PEDOT de la Figuras 3.25 y 3.26 se describe en tres reacciones diferentes. La primera reacción es la oxidación de los monómeros, la segunda reacción es la formación de los dímeros o nucleación y la tercera reacción es la correspondiente a la oxidación de los dímeros para formar los polímeros.

La reacción de iniciación corresponde a la oxidación del monómero, donde la pérdida de electrones lleva a la generación de radicales catiónicos. Para la reacción de propagación, los radicales catiónicos buscan estabilizarse uniéndose con otras especies catiónicas y a su vez estas uniones dan paso a la pérdida de hidrógenos para la generación de los primeros dímeros.

En la reacción de crecimiento, que corresponde a la oxidación de los dímeros formados formando radicales catiónicos en estos dímeros, que de igual manera se estabilizan con la pérdida de hidrógeno y la unión de los radicales catiónicos de los dímeros. Finalmente ocurre el proceso de terminación y en donde se tiene un material polimérico formado.

Para la propuesta del mecanismo de reacción en la copolimerización se utilizaron tres reacciones diferentes al igual que en los mecanismos anteriores (Fig. 3.27). En la primera reacción se describe como la oxidación de los monómeros, tanto del Pth como del PEDOT generando radicales catiónicos de estos.

En la segunda reacción estos dos tipos de radicales catiónicos se estabilizan con el desprendimiento de hidrógeno y la unión entre ellos, pero se da el caso para que se generen los primeros dímeros de una misma especie de monómeros o dímeros de distintas especies de monómeros. En la tercera reacción corresponde a la oxidación de los dímeros que ya se formaron de especies iguales o distintas para continuar con la etapa de nucleación del polímero o copolímero estabilizando sus cargas como ya antes se mencionó.

En el mecanismo de copolimerización que fue propuesto en la Figura 3.27 se generaron dímeros del mismo monómero y dímeros de monómeros distintos, esto se observa en los voltamperogramas obtenidos en las síntesis de los diversos materiales generados.

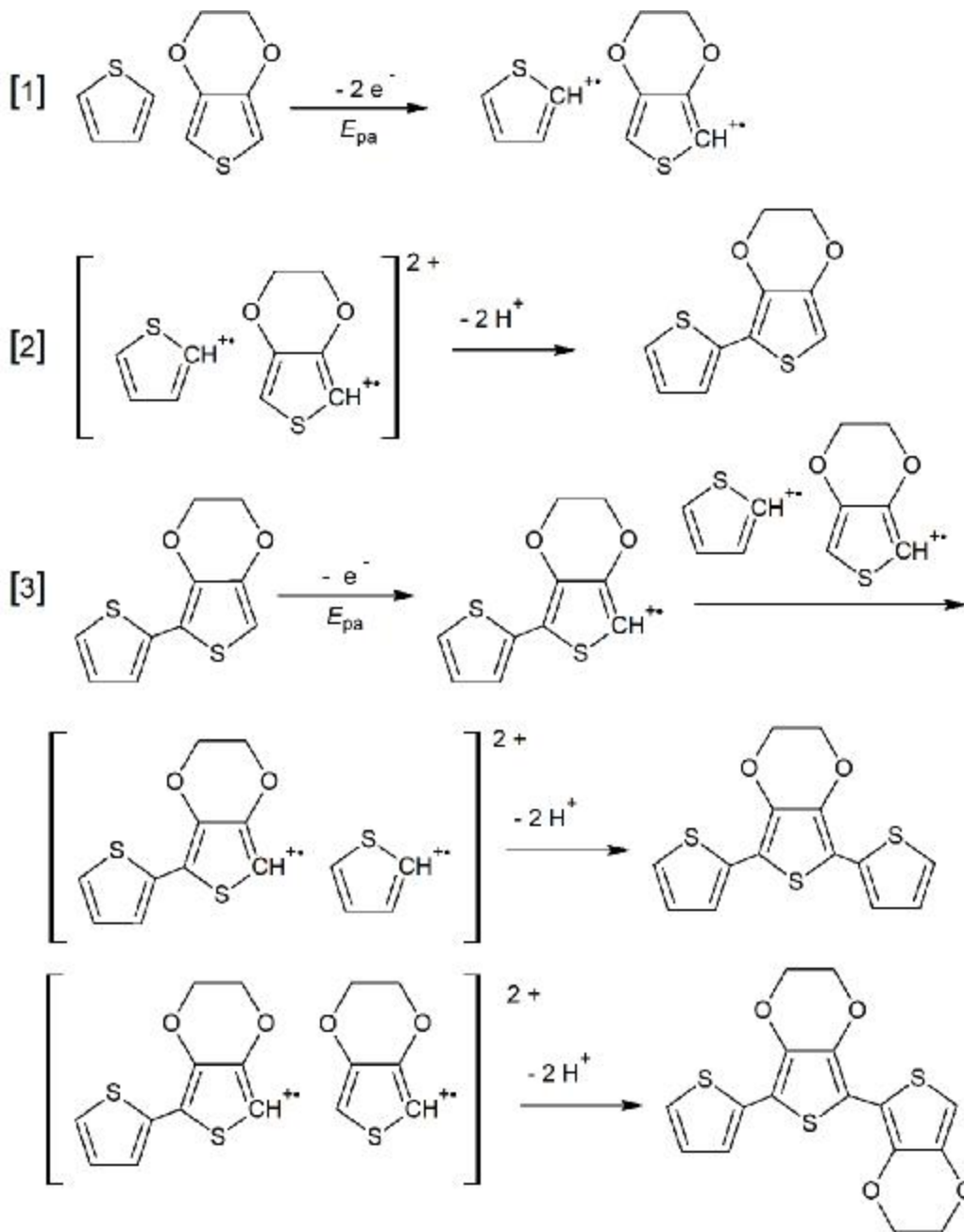


Figura 3.27 Mecanismo de polimerización del copolímero Pth/PEDOT.

El mecanismo de polimerización describe que la primera reacción es la oxidación del monómero. La Fig. 3.28, corresponde a un voltamperograma cíclico que muestra quince de los treinta ciclos de la síntesis del Pth en la ventana de potencial de -0.2 V a 1.2 V contra

Ag/AgCl. Se observa que conforme van aumentando los ciclos el potencial de oxidación se va reduciendo, debido a que los dímeros, trímeros, tetrámeros o demás especies que se están formando son generadas a partir de la oxidación del monómero para formar el radical y corresponden a la etapa inicial del proceso de polimerización. Conforme se incrementa el número de ciclos el área bajo la curva se va incrementando, asociado a la cantidad de material formado y depositado sobre el sustrato de FTO para los primeros ciclos y sobre el polímero formado y que recubre la superficie del FTO, para los ciclos subsecuentes.

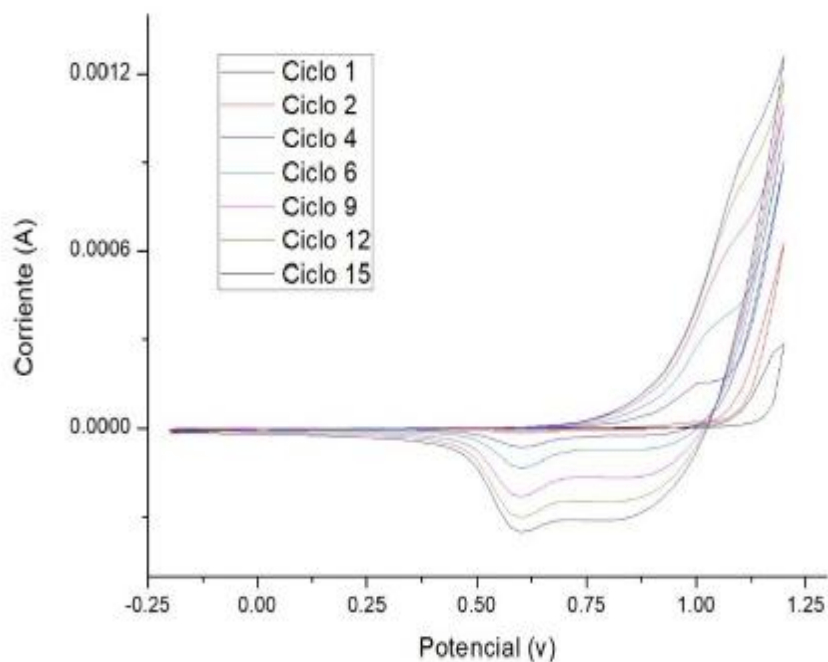


Figura 3.28.- Voltamperograma de la síntesis del Pth -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl en los primeros 15 ciclos.

En el caso del PEDOT representado con su voltamperograma en la Fig. 3.29, el potencial de oxidación para las nuevas especies se reduce demasiado pasando el sexto ciclo, encontrando a las especies que se generan tras la oxidación del monómero muy sensibles a los potenciales de oxidación.

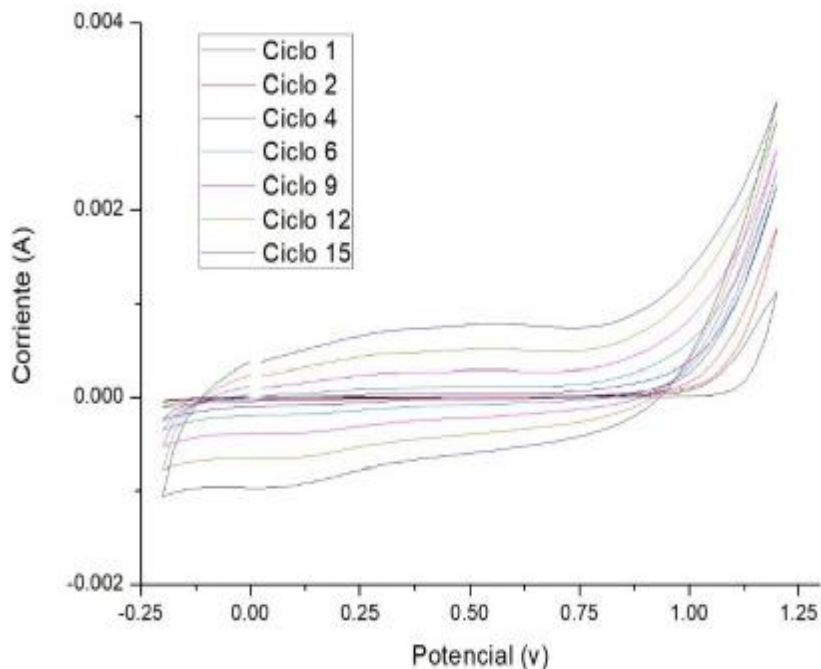


Figura 3.29.- Voltamperograma de la síntesis del PEDOT -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl en los primeros 15 ciclos.

En la Fig. 3.30, correspondiente al voltamperograma del copolímero Pth/PEDOT en la ventana de potencial de -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl se observa el dominio que tienen las especies oxidadas del monómero del PEDOT por lo descrito anteriormente. Donde estas especies se fueron depositando sobre el sustrato.

En otras palabras, el copolímero sintetizado en el potencial de oxidación de la región anódica de 1.2 V contra Ag/AgCl predominan especies del monómero PEDOT sobre especies del monómero Pth.

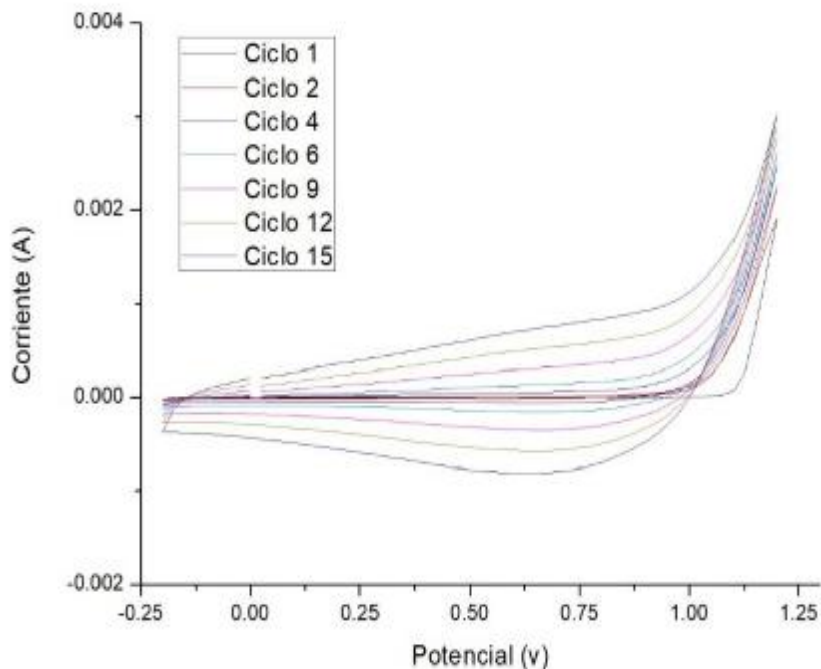


Figura 3.30.- Voltamperograma de la síntesis del copolímero -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl en los primeros quince ciclos.

Las Fig. 3.31, 3.32 y 3.33, corresponden a voltamperogramas representativos separados por ciclos de las síntesis de los materiales Pth, PEDOT y Pth/PEDOT en la ventana de potencial de -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl.

Con la descripción de los mecanismos de polimerización el aumento del potencial de oxidación para los tres materiales es muy conveniente por que favorecen a la oxidación de las especies que se van generando de dímeros, trímeros u oligómeros.

En el voltamperograma de la Figura 3.31 la cantidad de material que se deposita va en aumento por el área bajo la curva o el incremento en la corriente eléctrica que se genera.

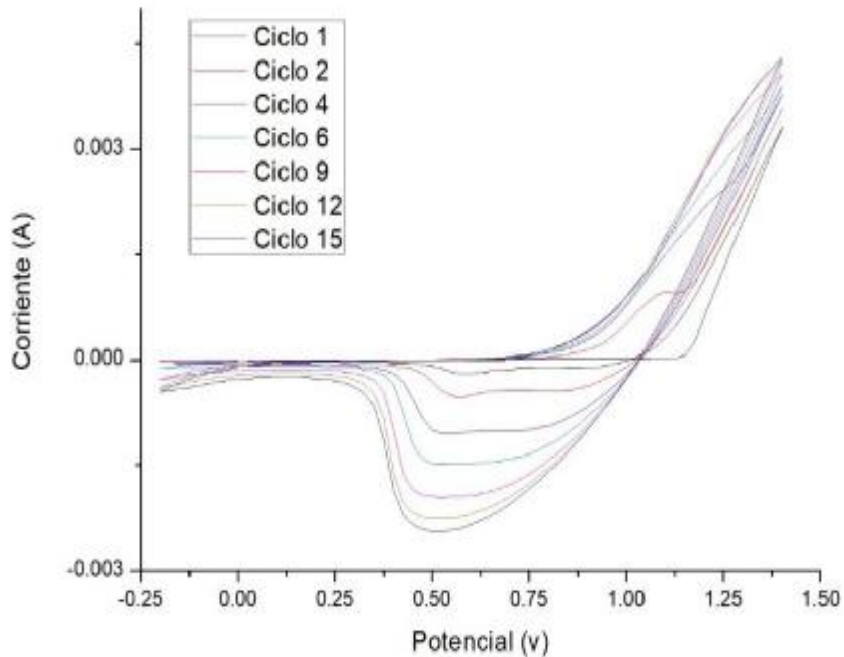


Figura 3.31.- Voltamperograma de la síntesis del Pth -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl en los primeros quince ciclos.

En el voltamperograma representativo mostrado en la Fig. 3.32 la cantidad de material depositado es mayor que su predecesor al igual que la corriente eléctrica generada es ligeramente mayor. Entonces a mayor potencial de oxidación mayor es la cantidad de material depositado por la facilidad de oxidar a las especies que se formaron en un potencial de oxidación menor pero que no fueron oxidadas en el mismo potencial.

Las especies que se mencionan anteriormente se tratan de oligómeros de los cuales no se afirman la cantidad de unidades repetitivas que estos contiene, pero si se afirma que requieren un potencial mayor del que fue necesario para oxidar las unidades que los formaron.

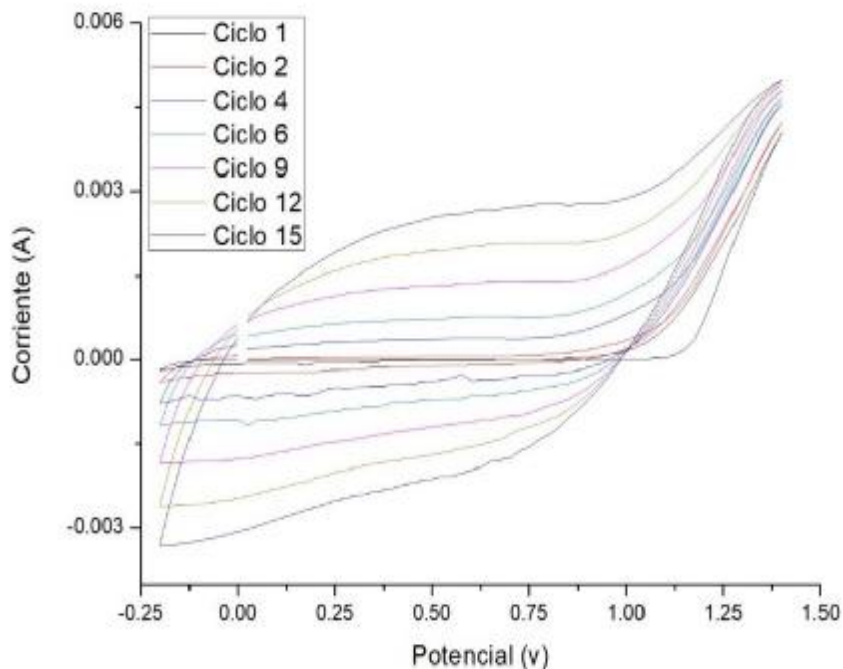


Figura 3.32.- Voltamperograma de la síntesis del PEDOT -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl en los primeros quince ciclos.

El voltamperograma cíclico representado en la Fig. 3.33 corresponde al copolímero donde el área bajo la curva es mayor que el copolímero que fue sintetizado en una ventana más abajo, confirmando la presencia de oligómeros formados por especies de monómero distintas o de la misma especie.

Con los voltamperogramas no se puede apreciar a detalle si se trata de un copolímero o de un material compuesto, siendo esta una incógnita que puede ser resuelta en estudios posteriores. Solo confirman que en ventanas más bajas se generan oligómeros que no pueden ser oxidados para que se unan a la cadena polimérica, esto es demostrado por el área bajo la curva que va en aumento conforme aumenta la ventana de potencial.

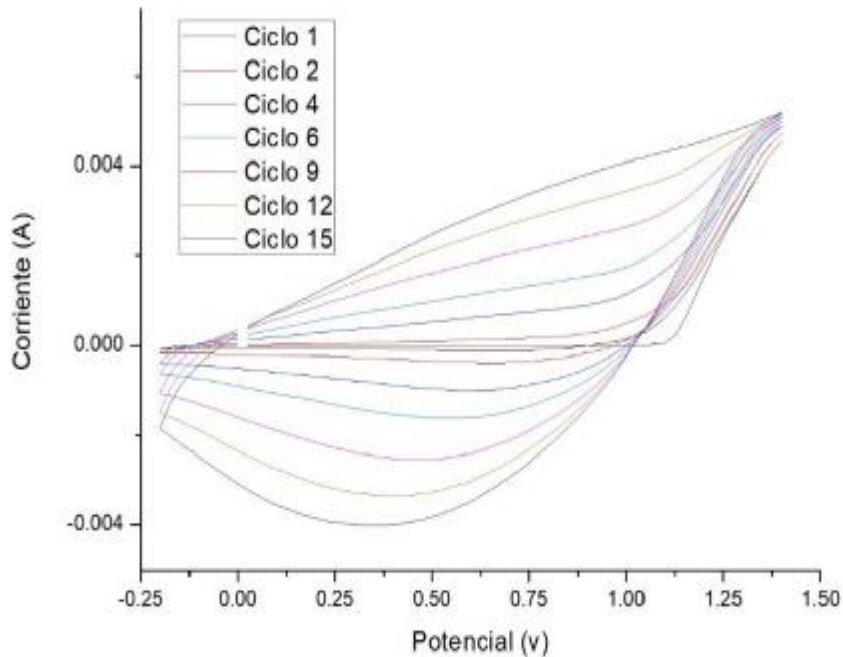


Figura 3.33.- Voltamperograma de la síntesis del copolímero -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl en los primeros 15 ciclos.

Los voltamperogramas representativos en las Fig. 3.34, 3.35 y 3.36 corresponden a la síntesis de los materiales Pth, PEDOT y Pth/PEDOT respectivamente en la ventana de potencial de -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl, separados por ciclos para describir el mecanismo de reacción durante la polimerización o una copolimerización.

La Figura 3.34 correspondiente al voltamperograma del Pth sigue mostrando las mismas particularidades de un voltamperograma de la síntesis del Pth. Donde no se aprecia la generación de especies de oligómeros que no fueran oxidadas en ventanas de potencial más bajas, teniendo al Pth como un material estable.

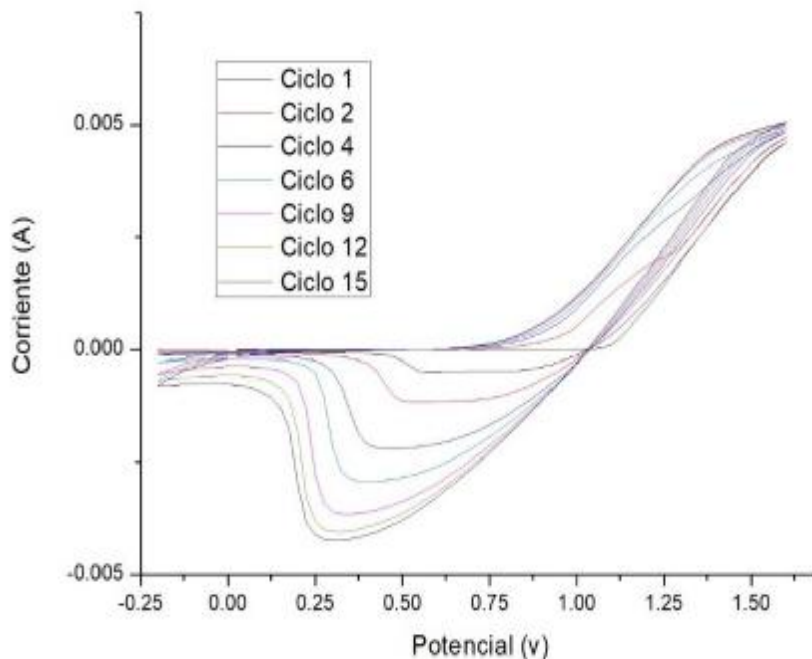


Figura 3.34.- Voltamperograma de la síntesis del Pth -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl en los primeros quince ciclos.

En la Fig. 3.35 correspondiente al voltamperograma del PEDOT en su ventana de potencial correspondiente, con una polimerización exitosa sin señales de algún oligómero que no pueda ser oxidado en el potencial correspondiente al voltamperograma.

La única diferencia de esta ventana de potencial con las anteriores es que los potenciales de oxidación se recorren desde el segundo ciclo y no desde el sexto ciclo como en los anteriores para el material PEDOT.

Siguiendo con la afirmación de que el material PEDOT es un material inestable en donde la conductividad puede estar modificada por efecto del potencial de sobreoxidación de monómero de Bth principalmente, observándose el efecto capacitivo, el cual fue explicado previamente, lo cual ocurre al aplicar elevados potenciales de oxidación. La mejora de la

conductividad está relacionada con el nivel de dopado, así como el número de portadores de carga.

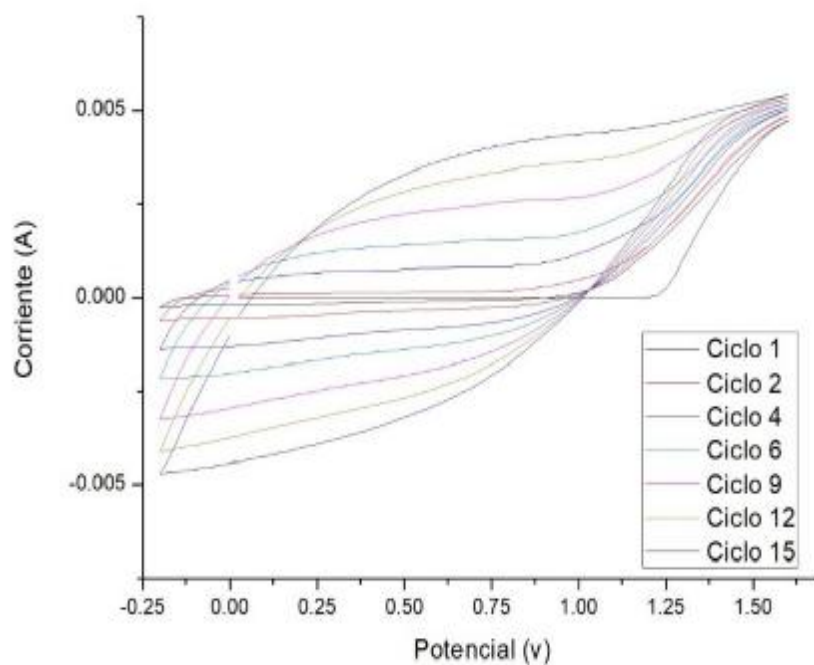


Figura 3.35.- Voltamperograma de la síntesis del PEDOT -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl en los primeros quince ciclos.

Por último, se encuentra el voltamperograma cíclico del Pth/PEDOT correspondiente a la síntesis del material en la ventana de potencial de -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl representado en la Figura 3.36 donde el efecto capacitivo y la inestabilidad del material se hace más evidente, el cual ocurre a través de la sobreoxidación del Pth principalmente. Sin embargo, esta sobre oxidación representada en este voltamperograma en particular no tiene precedentes reportados en la literatura consultada hasta el momento en este trabajo para el sistema Pth-PEDOT.

Tomando en cuenta que se trata de dos especies distintas se comprueba la existencia de dos especies distintas de monómero atribuidos a las diferentes respuestas electroquímicas

obtenidas para los estudios utilizando homopolímero como para el caso del copolímero, queda el reto de identificar si se está obteniendo un material compuesto o un copolímero, aunque diversos autores indican que se tiene un copolímero para este tipo de sistema, pero no muestran una evidencia científica contundente. [89, 93, 96-101]

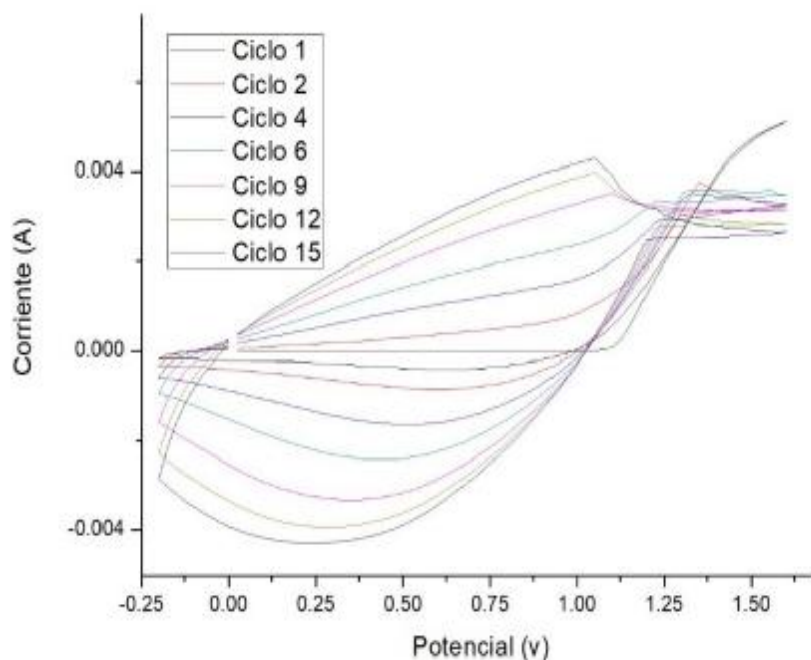


Figura 3.36.- Voltamperograma de la síntesis del copolímero -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl en los primeros 15 ciclos.

3.5 Microscopia óptica

La cantidad de material depositado sobre el sustrato está relacionada con el número de ciclos realizados de voltamperometría donde se aprecia como el área bajo la curva va creciendo conforme a la cantidad de ciclos aplicados, esto indica que el material se está depositando hasta que el área bajo la curva se mantiene constante en un ciclo determinado, que en este estudio a treinta ciclos fue manteniéndose constante.

Observando los resultados de la primera ventana de potencial de -0.2 V a 1.2 V Contra Ag/AgCl se aprecia la cantidad de material depositado sobre el sustrato el cuál varía según el tipo de polímero. Estos materiales sintetizados en la ventana de potencial mencionada anteriormente se encuentran en las micrografías ópticas presentadas en la Fig. 3.37, donde el Pth corresponde al inciso A, el PEDOT al B y el Pth/PEDOT al C.

El Pth de la Fig. 3.37-A se depositó aleatoriamente sin ninguna clase de arreglo sobre el sustrato, dejando zonas del sustrato sin cubrir por el polímero, para esto la cantidad de material electrodepositado está relacionado con el área bajo la curva del voltamperograma de la Fig. 3.3. El electrodepósito del PEDOT se encuentra representado en la micrografía de la Fig. 3.37-B observando poco material depositado sobre el sustrato, que está relacionado con el área bajo la curva del voltamperograma correspondiente a la Fig. 3.13. Los materiales Pth (A) y PEDOT (B) mostraron partes del sustrato con una ligera transparencia en las zonas donde no se deposito gran cantidad de material, esta ligera transparencia es debido a una capa muy delgada de polímero o incluso de oligómeros.

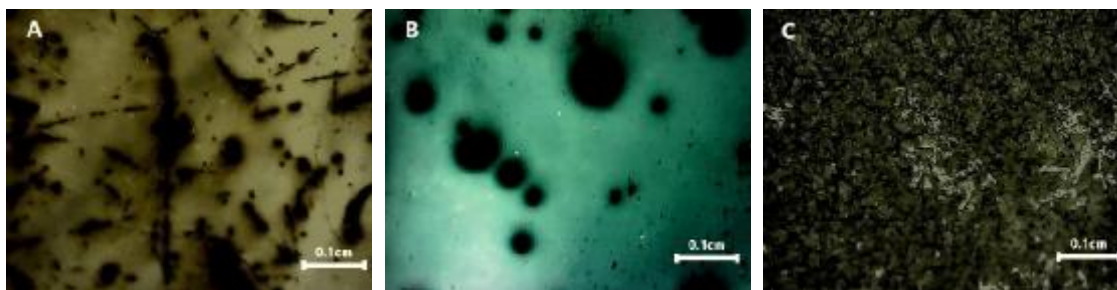


Figura 3.37.- Micrografías ópticas de los materiales sintetizados en la ventana de potencial -0.2 V a 1.2 V Contra Ag/AgCl. A) Pth B) PEDOT y C) copolímero (Pth/PEDOT).

En el caso del copolímero representado por el inciso de la Figura 3.37-C, la superficie del sustrato fue cubierta en su totalidad por este material, aunado a esto, el área bajo la curva del voltamperograma correspondiente a esta síntesis de la Figura 3.22 confirmó la relación que tiene esta con la cantidad de material que se va electrodepositando sobre el sustrato, ya que no se quedan partes sin cubrir por el copolímero, teniendo una muy buena cantidad de material depositado.

Los materiales que fueron sintetizados en la ventana de potencial de -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl se aprecian en las micrografías de la Fig. 3.38 donde el Pth se encuentra representado en el inciso A, el PEDOT en el inciso B y el Pth/PEDOT en el inciso C. La micrografía del Pth de la Fig. 3.38-A, se encuentra depositado en toda la superficie del electrodo de trabajo o sustrato, encontrando un material mejor depositado aunado a presentar una mayor área bajo la curva como se aprecia en la Figura 3.5 esta área es comparada con la que generó el material que le precede el cual fue sintetizado con un potencial de oxidación en la región anódica de 1.2 V contra Ag/AgCl.

En la micrografía del PEDOT de la Fig. 3.38-B se observa como el material cubre por completo la superficie del sustrato, se pueden observar grietas debido a una pérdida de control sobre el material que se iba depositando. El área bajo la curva en el voltamperograma de la síntesis de este material se encuentra representado en la Figura 3.15 y muestra que existe una diferencia con el área bajo la curva con el material que lo precede el cual fue sintetizado con un potencial de oxidación en la región anódica de 1.2 V contra Ag/AgCl. En la micrografía del PEDOT en la Fig. 3.38-C se observa un material que cubre por completo la superficie del sustrato con un acomodo estable sin grietas en la superficie, confirmando que la presencia de Pth ayuda en un efecto sinérgico con la inestabilidad del PEDOT.

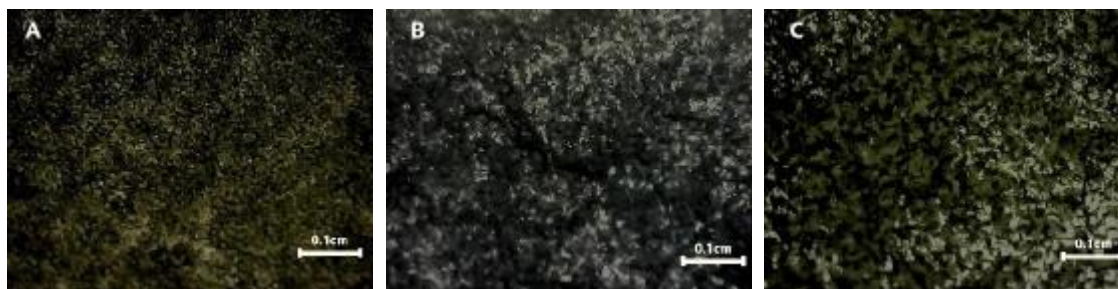


Figura 3.38.- Micrografías ópticas de los materiales sintetizados en la ventana de potencial -0.2 V a 1.4 V Contra Ag/AgCl. A) Pth B) PEDOT y C) copolímero (Pth/PEDOT).

La síntesis de los materiales en la ventana de potencial del -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl se muestran en la micrografía de la Figura 3.39 donde el inciso A corresponde al Pth, el inciso B pertenece al PEDOT y en el inciso C se encuentran el Pth/PEDOT.

El Pth observado en la micrografía de la Fig. 3.39-A se muestra como el polímero sigue manteniendo un electrodepósito uniforme y constante, sin importar la presencia de una sobre oxidación mínima en el voltamperograma resultado de su síntesis observado en la Figura 3.37.

En el material PEDOT mostrado en la micrografía de la Fig. 3.39-B se observa como el material se deposita de una forma muy poco uniforme, el voltamperograma resultado de su síntesis observado en la Figura 3.17 no se observa una sobre oxidación en la región anódica como en el Pth, pero si se aprecia en la Figura 3.35 que los potenciales de oxidación se recorren a partir del tercer ciclo perdiendo control sobre el material que se está depositando, este voltamperograma es de la misma síntesis de este material pero dividido por ciclos.

El material Pth/PEDOT observado en la Fig. 3.39-C, muestra un electro depósito uniforme y completo a la largo de todo el sustrato, ya que no se ven grietas o material agregado proporciones muy grandes. La sobre oxidación observada en la región anódica en los voltamperogramas de la Figuras 3.24 y 3.36.

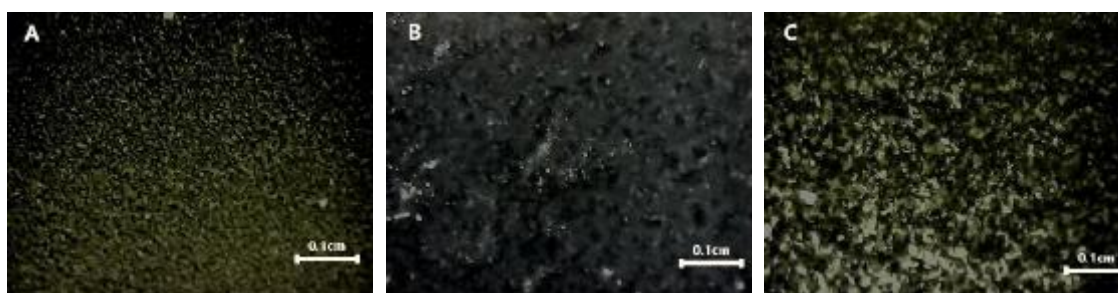


Figura 3.39.- Micrografías ópticas de los materiales sintetizados en la ventana de potencial -0.2 V a 1.6 V Contra Ag/AgCl. A) Pth B) PEDOT y C) copolímero (Pth/PEDOT).

A partir de las micrografías ópticas y apoyándose en los voltamperogramas cíclicos se confirma que el área bajo la curva está asociada a la cantidad de material depositado sobre el sustrato representado en las micrográficas A, B y C de la Figura 3.37, donde a mayor área bajo la curva en los voltamperogramas mayor es la cantidad de material depositado. También con las micrográficas ópticas queda demostrado que una sobre oxidación puede estar relacionada en el acomodo estructural del polímero, haciéndolo más uniforme hasta cierto punto en la sobre oxidación. Como se muestra en la micrografía A y C de la Figura 3.38, donde el acomodo es más uniforme que en la micrografía C de la misma Figura.

Anteriormente se mencionó que la sobre oxidación del Pth modifica el área bajo la curva y con ello la estructura, esto se puede observar en la micrografía óptica del copolímero (C) de la Figura 3.39 donde se aprecia cómo se va modificando la estructura del material final en la copolimerización, haciendo más uniforme el material que resulta al final en comparación con el PEDOT (B) de la misma Figura, pero sin ser más uniforme que el acomodo estructural del Pth (A).

3.6 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En las Fig. 3.40, 3.41 y 3.42, se muestran los espectros FTIR característicos de los diferentes materiales en sus distintas ventanas de potencial con que fueron sintetizados. Las bandas de alta frecuencia se asignan a los modos de estiramiento del anillo de tiofeno. En los cuales se observan las bandas a: 1376 cm^{-1} atribuida al estiramiento simétrico C-C, 1127 cm^{-1} a una flexión C-H en el plano para un tiofeno 2,5-disustituido, 785 cm^{-1} atribuida a una flexión C-H fuera del plano de la unidad de tiofeno 2,5-disustituido, a 839 y 693 cm^{-1} pueden atribuirse a las vibraciones de estiramiento y flexión de C-S y C-S-C (deformación en el plano) en Pth. Las señales a 848 , 1130 , 1216 y 1343 cm^{-1} se consideran características de Pth altamente dopado. Para el sistema PEDOT. Las bandas alrededor de 1426 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de estiramiento C=C. [23, 87, 94,102-104]

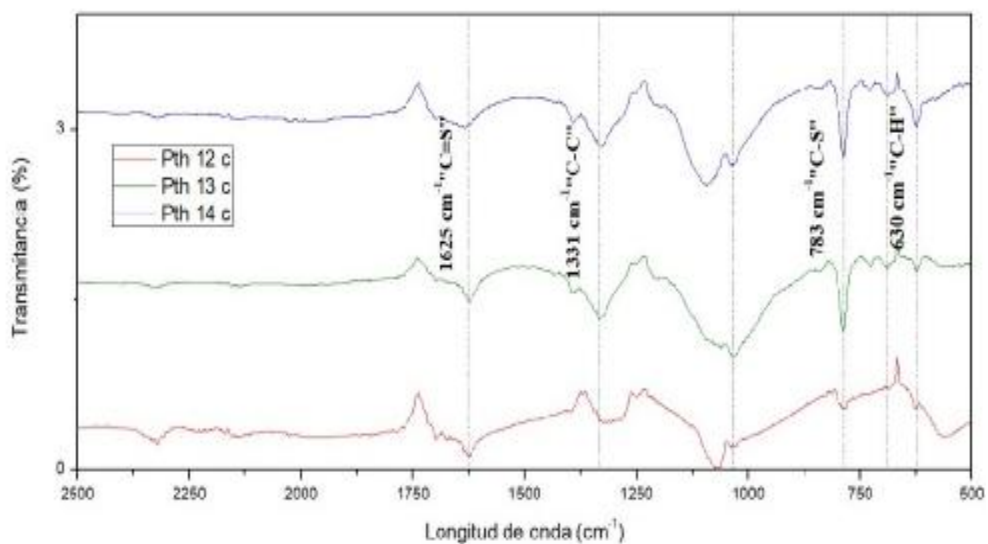


Figura 3.40.- Espectros FTIR de películas depositadas de Pth en diferentes ventanas de potencial desde -0.2 V hasta: 12c-) 1.2 V, 13c-) 1.4 V y 14c-) 1.6 V contra Ag/AgCl.

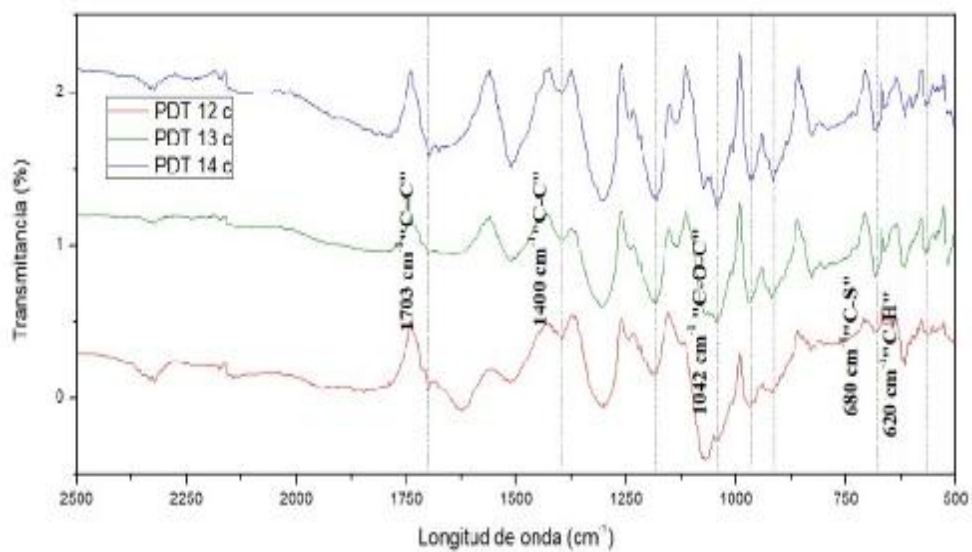


Figura 3.41.- Espectros FTIR de películas electrodepositadas de PEDOT en diferentes ventanas de potencial desde -0.2 V hasta: 12c-) 1.2 V, 13c-) 1.4 V y 14c-) 1.6 V contra Ag/AgCl.

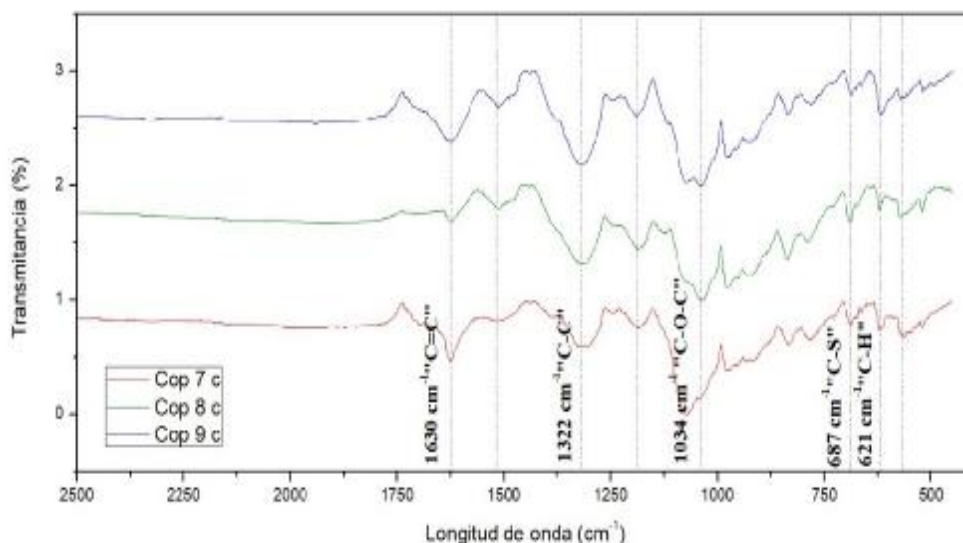


Figura 3.42.- Espectros FTIR de películas depositadas de Copolímero (Pth/PEDOT) en diferentes ventanas de potencial desde -0.2 V hasta: 12c-) 1.2 V, 13c-) 1.4 V y 14c-) 1.6 V contra Ag/AgCl.

Sin embargo, cabe destacar que la conductividad eléctrica está relacionada con la intensidad de las características vibratorias en $1550 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ asignados a los modos de estiramiento de doble unión en el anillo del monómero (vibraciones simétricas y asimétricas), y la ausencia de esta característica de absorción indica una mala conductividad eléctrica del material polimérico porque indica la destrucción de la cadena conjugada relacionada con su conductividad eléctrica. [105-107]. Para los materiales electrosintetizados se observa dicha señal par a todos los sistemas, lo cual indica que el material es un adecuado conductor de la electricidad. Tal como se obtuvo en los resultados obtenidos mediante voltamperometría cíclica. Así mismo, algunos materiales fueron perdiendo su conductividad sobre todo para el caso de los materiales en donde se aplico un alto valor de potencial de inversión, lo que provocó una sobreoxidación del polímero. Esta herramienta de caracterización es ampliamente aprovechada, para predecir cuales materiales serán los adecuados para la aplicación de interés.

3.7 Voltamperometría Cíclica (prueba de estabilidad carga/descarga)

La caracterización de los materiales por pruebas de estabilidad muestra como la corriente que se genera por la imposición de un potencial va disminuyendo dependiendo la cantidad de ciclos empleados y esta disminución afecta la conductividad del material. Esto se debe a lo indicado en la literatura por Otero y col., [32, 79] en donde indica que el principio de electroneutralidad de la materia se mantiene por incorporación de contraiones (A^- , aniones). La oxidación es un proceso progresivo y reversible, que da lugar a la formación de un compuesto polímero-contraión de estequiometría variable. La conductividad varía progresivamente con el grado de oxidación. Un solo material cobre, de forma continua, un intervalo de conductividades de 6 a 10 órdenes de magnitud. Voltamperogramas cíclicos consecutivos realizados en la región de oxidación reversible muestran un solapamiento de las regiones oxidación/reducción. Cuando el límite anódico para los barridos de potencial penetra en la región de degradación se observa una disminución progresiva de las densidades de corriente, así como un mayor sobrepotencial y entonces la electroactividad del proceso se va perdiendo (tal como se observó previamente en el caso de potenciales de inversión altos aplicados durante la electropolimerización) y a este hecho se le denomina degradación. El proceso de degradación, seguido por la evolución del almacenamiento de carga obtenido por la integración de la parte reversible de los voltamperogramas consecutivos, es más rápido cuando el límite anódico del potencial es más anódico. El polímero degradado muestra la suficiente conductividad para permitir la descarga del electrolito a altos sobrepotenciales, lo que afectará los ciclos de vida útil de un material.

En las Figuras 3.43, 3.44 y 3.45 se observan las respuestas de estabilidad, y se ve como el mismo material de Pth sintetizado a diferentes ventanas de potencial ofrece una mejor estabilidad en los potenciales de síntesis de -0.2 V a [1.4 V y 1.6 V] contra Ag/AgCl. Sin embargo, la película formada a potenciales de inversión de 1.2 V, presenta una mayor conductividad, por lo menos hasta el ciclo 10 (Fig. 3.43), donde el voltamperograma cíclico muestra un área bajo la curva anódica y catódica muy parecida, siendo un proceso reversible (Fig. 3.43, ciclo 10). Conforme se incrementa el número de ciclos, se va

perdiendo dicha reversibilidad. Esta prueba se realiza para todos los materiales en una ventana entre 0.2 a 1.9 V contra Ag/AgCl.

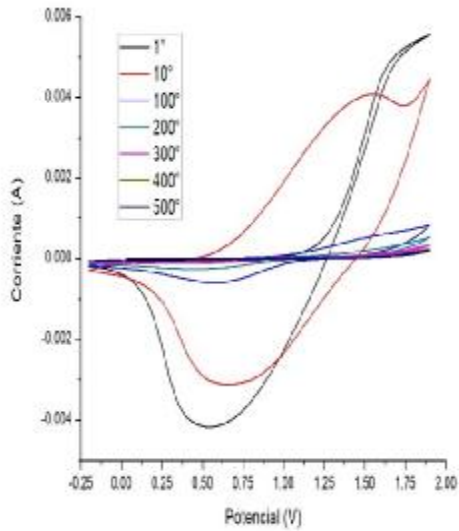


Figura 3.43.- Voltamperograma de la prueba de estabilidad del Pth -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl.

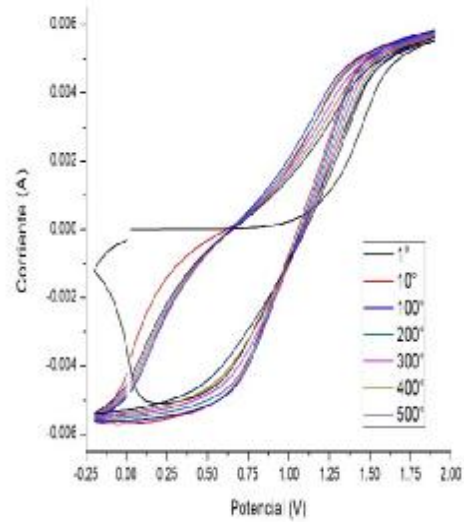


Figura 3.44.- Voltamperograma de la prueba de estabilidad del Pth -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl.

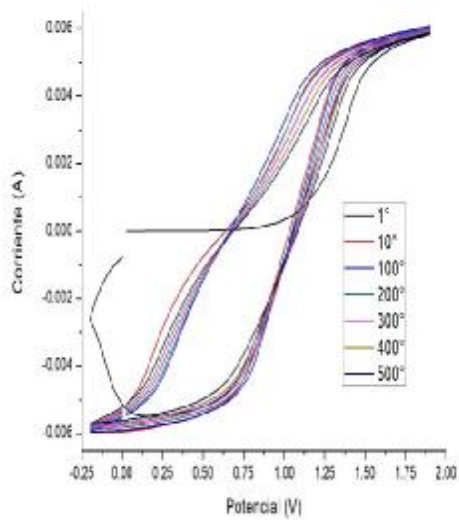


Figura 3.45.- Voltamperograma de la prueba de estabilidad del Pth -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl.

Para los potenciales de inversión aplicados de 1.4 y 1.6 V contra Ag/AgCl (Fig. 3.44 y 3.45). No se presente una alta reversibilidad en la región de dopado/dedopado (carga/descarga), pero se mantiene la estabilidad en el material. Ya que después de aplicar 500 ciclos de carga/descarga, en donde el polímero se pasa de un estado oxidado (Pth^+) a uno reducido (Pth^0) con la respectiva expansión y contracción de las cadenas poliméricas que provocan la caída de material o la reorganización de las cadenas modificando las propiedades morfológicas y de conductividad del material. Por lo cual, se concluye que para el Pth estos potenciales de inversión son los más adecuados. Pero de acuerdo con lo observado previamente (sobreoxidación) el potencial de inversión adecuado debería ser el de 1.4 contra Ag/AgCl.

En las Fig. 3.46, 3.47 y 3.48, se muestran los voltamperogramas cíclicos de pruebas de estabilidad de los materiales de PEDOT sintetizados a diferentes potenciales inversión (1.2, 1.4 y 1.6 V contra Ag/AgCl). Se observa como el área bajo la curva es más grande en el primer ciclo y posteriormente se reduce prácticamente un 50%, aunque después se mantiene constante. Sin embargo, la cantidad de material que pierde es muy grande en comparación con la que tenía antes de iniciar las pruebas de estabilidad. Esto se podrá corroborar en determinado momento con las caracterizaciones morfológicas de los diversos materiales mediante el uso de AFM y SEM.

Para estas pruebas de estabilidad hay que considerar que los materiales se probaron en una ventana de potencial de -0.2 V a 1.9 V contra Ag/AgCl, con lo que se aseguro estar provocando una sobreoxidación sobre los diversos materiales. Esto con la finalidad de identificar las mejores condiciones de síntesis para cada uno de los materiales formados. Aquellos que soportan dicha sobreoxidación al aplicar 500 ciclos de carga/descarga, y mantener el área bajo la curva son los mejores materiales obtenidos y en caso particular orientados a la aplicación de interés. Ya que una de las características de las vetaría de litio consisten en que el ciclo de vida útil debe ser lo más amplio posible. Esto indica una mayor calidad en uno de los componentes de este tipo de materiales.

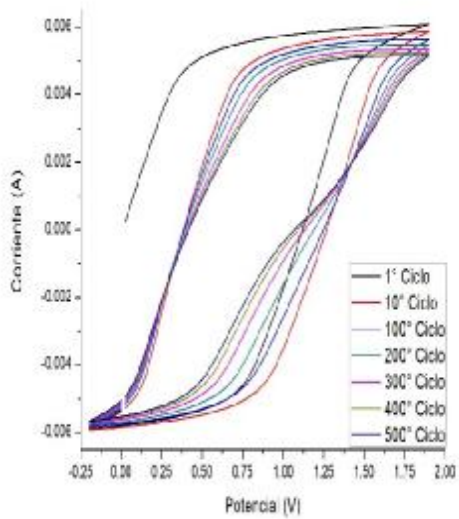


Figura 3.46.- Voltamperograma de la prueba de estabilidad del PEDOT -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl.

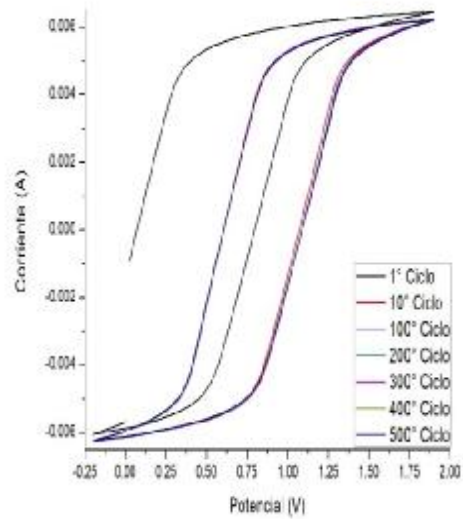


Figura 3.47.- Voltamperograma de la prueba de estabilidad del PEDOT -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl.

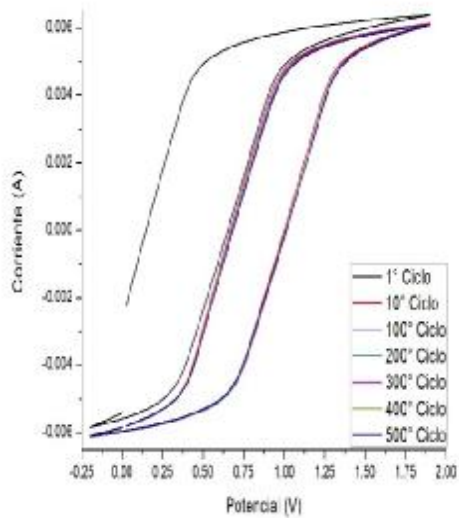


Figura 3.48.- Voltamperograma de la prueba de estabilidad del PEDOT -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl.

La estabilidad de los materiales juega un papel importante como ya se describió previamente, y está asociada al método de síntesis utilizado, así como, a los monómeros en cuestión. Las electrosíntesis de los materiales que se realizan a potenciales donde existe una sobreoxidación, presentan una mayor inestabilidad, como se identificó con los estudios previos. Y se observa en los primeros voltamperogramas para las síntesis de los materiales Pth y PEDOT.

En las Fig. 3.49, 3.50 y 3.51 se muestran los resultados obtenidos para el caso del copolímero (Pth/PEDOT). En donde se observa en los diferentes resultados obtenidos una mayor estabilidad para las películas electrosintetizadas en los tres potenciales de inversión aplicados (1.2, 1.4 y 1.6 V contra Ag/AgCl). En donde el área bajo la curva no presentó grandes cambios, como se muestra en los voltamperogramas de las Fig. 3.49, 3.50 y 3.51.

El PEDOT como material conductor es uno de los mejores de su tipo, pero su estabilidad se ve mermada y esto se observó en la región de carga y descarga (Fig. 3.46). La pérdida de material depositado sobre el sustrato fue creciente conforme se utilizaban materiales sintetizados con potenciales de inversión más altas. Aunado además a que el costo del monómero de EDOT es muy alto en comparado con el monómero de tiofeno. Por lo tanto, es necesario tratar de combinar las características del EDOT con otro material que pueda ayudar a mejorar las propiedades finales del material. Por lo que, este fue uno de las metas de este trabajo en donde se pretende sintetizar un copolímero Pth/PEDOT esperando lograr un efecto sinérgico, en una aplicación determinada.

El copolímero sintetizado en un potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl (Fig. 3.49), fue sometido a pruebas de estabilidad aplicando 500 ciclos de carga/descarga en una ventana de potencial de -0.2 V a 1.9 V contra Ag/AgCl, se observan los diferentes cambios y como se pierde material (área bajo la curva) al comparar al ciclo 1 y al ciclo 500, pero dicha disminución prácticamente es constante en comparación con el PEDOT, la conductividad eléctrica también se mantiene constante todo esto se muestra en el voltamperograma cíclico.

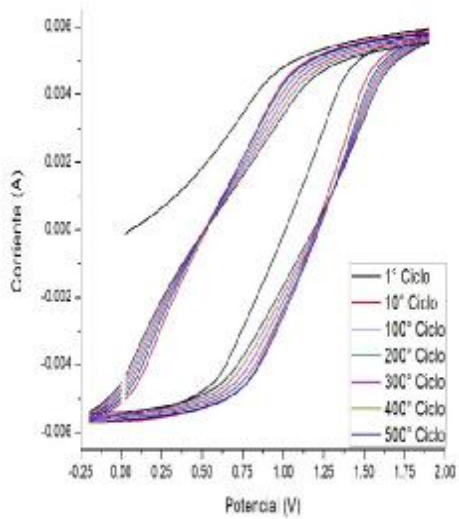


Figura 3.49.- Voltamperograma de la prueba de estabilidad del copolímero (Pth/PEDOT) -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl.

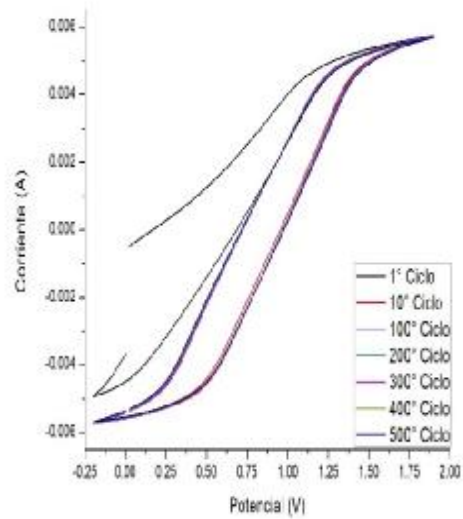


Figura 3.50.- Voltamperograma de la prueba de estabilidad del copolímero (Pth/PEDOT) -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl.

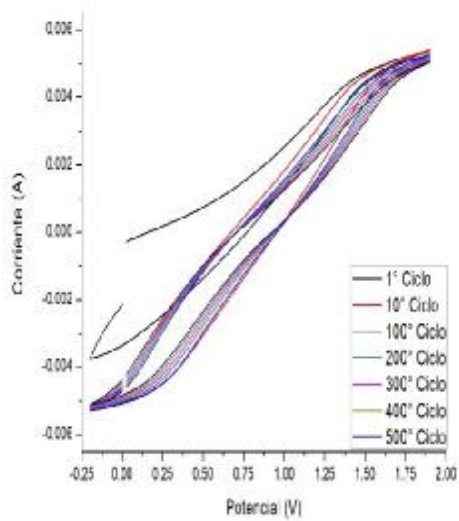


Figura 3.51.- Voltamperograma de la prueba de estabilidad del copolímero (Pth/PEDOT) - 0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl.

La cantidad de ciclos empleados en la prueba de estabilidad de carga descarga fue determinante para demostrar que la copolimerización de el Pth y PEDOT presenta una mayor estabilidad que los mismos materiales individuales. Por una parte, la corriente (picos de corriente máximos) en el copolímero se mantiene constante lo cual no hace el Pth en la primera ventana de potencial. Siguiendo con la estabilidad del material al no reducir tanto como el PEDOT el área bajo la curva en los voltamperogramas.

En las Fig. 3.50 y 3.51 se observa la estabilidad del material Pth/PEDOT, la cual se ve reflejada al mantener constante el área bajo la curva durante los ciclos sucesivos. La corriente que está asociada a la conductividad disminuye ligeramente con cada incremento en el potencial de inversión (para 1.2 V una corriente de 6 mA, para 1.4 V una corriente de 5.8 mA y para 1.6 V una corriente de 5.5 mA aproximadamente). La corriente de pico máximo se mantiene constante para cada material durante la prueba de estabilidad. La sobreoxidación del Pth que se presentó en la síntesis de ese material parece estar influyendo para que el área bajo la curva del voltamperograma en cuestión fuera más pequeña en comparación con el copolímero sintetizado en la ventana de potencial de -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl. Así mismo, la respuesta obtenida presenta un comportamiento resistivo a la incorporación del anión dopante, en donde se está generando un material compacto.

Con respecto a la polimerización electroquímica, el dopaje implica la introducción de especies llamadas dopantes o iones en una estructura polimérica. Esto generalmente ocurre estequiométricamente con el fin de compensar la carga positiva de la especie polimérica para que alcance la electroneutralidad. La inserción de dopantes en un polímero es una forma de mejorar sus propiedades, como la morfología, la conductividad, la actividad electroquímica y la tasa de polimerización. [108, 109] El dopante debe ser química y electroquímicamente estable dentro del rango potencial para el proceso de polimerización. [110] Además de la mejora de la conductividad y la electroactividad de un polímero, los iones dopantes tienen un efecto significativo en la tasa de crecimiento del polímero y sus características redox. Donde se crea una diferencia de potencial eléctrico cuando se carga el polímero y hace que los iones apropiados del electrolito entren en el polímero. Esta transferencia de carga crea una carga negativa localizada (n-dopaje) o positiva (p-dopaje)

en el polímero. Esto a menudo conduce a la distorsión de la estructura de unión del polímero y la formación de polarones y bipolarones (es decir estados electrónicos) que provocan una deslocalización a lo largo de la cadena polimérica, provocando en este caso la pérdida de alternancia de los dobles enlaces, que son los encargados del flujo de electrones (conductividad) de este tipo de polímeros. La interacción entre el polímero y el p-dopante por lo general conducen a la oxidación parcial del polímero, fenómeno conocido como dopaje oxidativo. Desde otro punto de vista, la transferencia de electrones de la banda de valencia del polímero hacia el dopante aceptado conduce a la deslocalización de agujeros dentro del polímero y afecta directamente la conductividad del sistema de polímeros [111, 112].

Para que uno de estos materiales pueda llevar a cabo su función como material de ánodo tiene que ser estable a los ciclos de carga y descarga, el PEDOT es poco estable después de aplicar 500 ciclos de carga/descarga en una ventana de potencial de -0.2 a 1.9 V contra Ag/AgCl y el Pth presenta una mayor estabilidad, pero la cantidad de material que se logra obtener es menor que el PEDOT. Sin embargo, la copolimerización de estos dos materiales reflejó en las mismas pruebas de estabilidad una mejor resistencia, encontrando un efecto sinérgico entre estos dos materiales. Con la finalidad de definir de mejor forma dicho efecto sinérgico, el siguiente estudio se centrará en conocer la capacidad de carga de especies de litio sobre los diferentes materiales.

3.8 Cronoamperometría pulsada (Capacidad de carga)

Los nueve materiales que fueron sintetizados por voltamperometría cíclica y sometidos a pruebas de estabilidad se sometieron a la caracterización de capacidad de carga, para determinar cuál de esos materiales posee mejores características asociadas para que el material sea considerado para que se emplee como ánodo en una batería de iones de litio. La capacidad de carga eléctrica es el producto de la diferencia de potencial por la capacitancia que presenta cada uno de los materiales. Por lo tanto, el material con mayor

capacidad de carga y mejor tendencia respecto a los máximos generados y mantenidos con respecto a cada ciclo aplicado, será aquel que tenga un mayor potencial.

Recordando algunos conceptos, una batería es un dispositivo que convierte energía química en energía eléctrica mediante una reacción redox. En el caso de las baterías secundarias la reacción es reversible de forma que, una vez descargada, la batería es recargada. Por lo cual para estos materiales estudiados se realizaron los ciclos de carga/descarga, para identificar el material que pueda tener un ciclo de vida más elevado. La unidad básica electroquímica es la celda, compuesta por tres elementos principales: el ánodo, o electrodo negativo; el cátodo, o electrodo positivo, y el electrolito, que es el conductor iónico que proporciona el medio físico para la transferencia de carga. [113]

En las Fig. 3.52, 3.53 y 3.54 se muestran los resultados de las películas de Pth electropolimerizadas en una ventana de potencial de -0.2 V a [1.2, 1.4 y 1.6 V contra Ag/AgCl]. Para respectivamente con una lectura de potencial de 8.46 V, 10.07 V y 9.91 V respectivamente. Los resultados obtenidos muestran que el Pth obtiene un comportamiento estable para todos los materiales, en el número de ciclos donde se realizó el estudio se mantiene repetible el resultado obtenido, esto no se modifica el voltaje máximo obtenido entre ciclo y ciclo. A estas condiciones de análisis no se observa que la sobreoxidación comience a mermar la capacidad de almacenar cargas del material final, sobretodo en el estudio presentado en le Fig. 3.54. Para este material las mejores características en cuanto a capacidad de voltaje son para el Pth electrosintetizado al aplicar una ventana de potencial de 1.4 V, en donde se obtiene un valor de potencial inicial de 10.5 V y después de varios ciclos el valor del potencial disminuye hasta 10.07 V y se mantiene constante. Posiblemente este incremento en la cantidad de voltaje obtenido está relacionado con la cantidad de material depositado, lo cual se evidencio previamente durante los voltamperogramas cíclicos de electrosíntesis de dicho material. Y no se tiene a este potencial de inversión una sobreoxidación en el material formado (de aquí nuevamente se genera la necesidad de realizar estudios de caracterización morfológica).

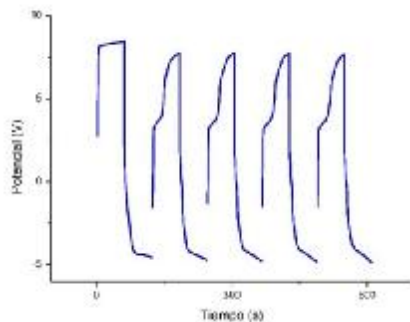


Figura 3.52.- Cronoamperometría para prueba de capacidad de carga del Pth sintetizado en la ventana de potencial-0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl.

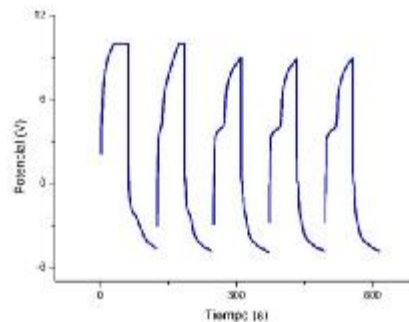


Figura 3.53.- Cronoamperometría para prueba de capacidad de carga del Pth sintetizado en la ventana de potencial-0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl.

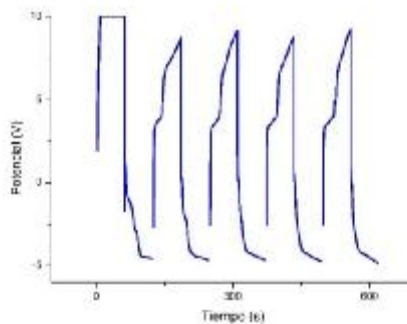


Figura 3.54.- Cronoamperometría para prueba de capacidad de carga del Pth sintetizado en la ventana de potencial-0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl.

El material de PEDOT sintetizado en la ventana de potencial de -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl tuvo un potencial máximo de 6.44 V en su caracterización de capacidad de carga esto se ve representado en la Fig. 3.55 donde se tomo el valor más grande y dicho valor disminuye conforme se incrementa el número de ciclos.

El PEDOT sintetizado en la ventana de potencial de -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl generó un voltaje máximo de 10.4 V el cual se aprecia en la Fig. 3.56, para el quinto ciclo. El ultimo material de PEDOT sintetizado en la ventana de potencial de -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl tuvo como potencial máximo de 3.9 V, el cual se mantiene conforme se incrementa el número de ciclos (Fig. 3.57).

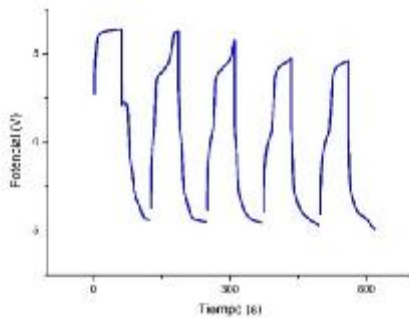


Figura 3.55.- Cronoamperometría para prueba de capacidad de carga del PEDOT sintetizado en la ventana de potencial-0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl.

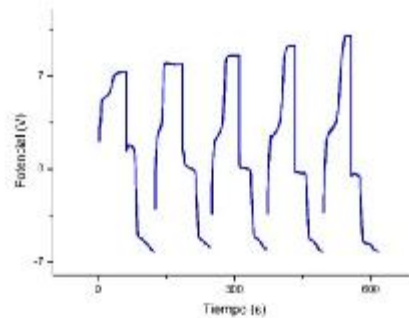


Figura 3.56.- Cronoamperometría para prueba de capacidad de carga del PEDOT sintetizado en la ventana de potencial-0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl.

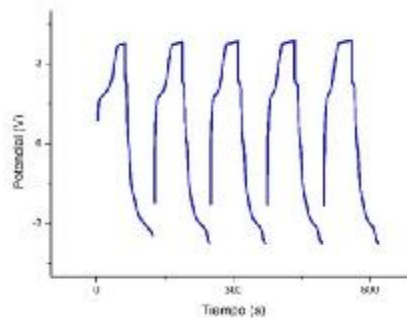


Figura 3.57.- Cronoamperometría para prueba de capacidad de carga del PEDOT sintetizado en la ventana de potencial-0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl.

Los materiales de Pth y PEDOT mostraron un comportamiento similar en donde el mejor resultado se presentó cuando los materiales se sintetizaron en un intervalo o ventana de potencial de -0.2 a 1.4 V contra Ag/AgCl.

La siguiente serie de resultados muestran el análisis de los copolímeros electrosintetizados a las diferentes ventanas de potencial. En la ventana de potencial de -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl tiene como potencial representativo de la caracterización de capacidad de carga por cronamperometría un valor de 7.24 V y disminuye hasta un valor de 3.70 V en el quinto ciclo de carga/descarga con especies de litio, dicha respuesta de caracterización se muestra en la Fig. 3.58. El copolímero sintetizado por voltamperometría cíclica en la

ventana de potencial de -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl tuvo su potencial representativo de la caracterización de capacidad de carga por cronoamperometría pulsada de 10.12 V y disminuye a 6.1 V después del quinto ciclo (Fig. 3.59). El copolímero sintetizado por voltamperometría cíclica en la ventana de potencial de -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl presento un de 10.07 V que disminuye hasta 5.9 V en el quinto ciclo (Fig. 3.60).

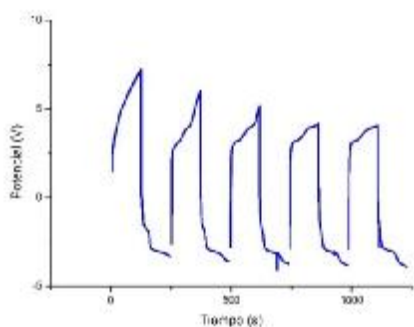


Figura 3.58.- Cronoamperometría para prueba de capacidad de carga del copolímero Pth/PEDOT sintetizado en la ventana de potencial-0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl.

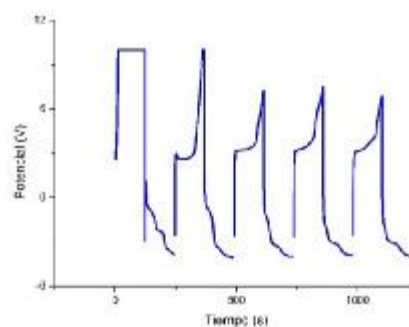


Figura 3.59.- Cronoamperometría para prueba de capacidad de carga del Copolímero Pth/PEDOT sintetizado en la ventana de potencial-0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl.

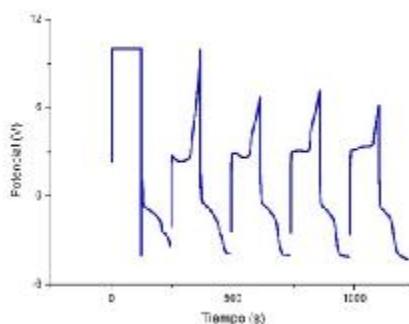


Figura 3.60.- Cronoamperometría para prueba de capacidad de carga del copolímero Pth/PEDOT sintetizado en la ventana de potencial-0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl.

Los resultados obtenidos con este estudio muestran que no había mesetas de voltaje en las curvas de carga-descarga (salvo en el primer ciclo) y se observó una meseta ligeramente inclinada en cada curva de carga y descarga, lo cual corresponde a la propiedad amorfa que presentan los materiales poliméricos, tal como lo indican Li y col., [114], estos autores

encontraron las tensiones de corte entre 2.0 V y 3,8 V. Los materiales obtenidos en este estudio se encuentran por encima de dichos valores.

De estos materiales el que presento una mejor respuesta es el copolímero obtenido en una ventana de potencial de -0.2 a 1.4 V contra Ag/AgCl, que corresponde a las mejores condiciones para los homopolímeros. Con los resultados obtenidos de la prueba de capacidad de carga por cronoamperometría pulsada de carga/descarga de especies de litio. Sin embargo, para los homopolímeros se presenta un mayor voltaje de corriente obtenido y se mantiene dicho potencial conforme se incrementa el número de ciclos. Lo cual contradice lo indicado previamente, en el sentido de que con el copolímero formado a estas condiciones de potencial se tiene un material más estable. Siendo este resultado un punto importante a considerar. De la misma forma, se sugiere incrementar el número de ciclos de carga/descarga con especies de litio para probar el material en condiciones más robustas y verificar el impacto de la estabilidad.

3.9 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es usada para resolver problemas superficiales en transformaciones y en materiales. En AFM se registran fuerzas de diferente naturaleza a nivel atómico, tales como fuerzas de Van Der Waals, electrostáticas, magnéticas, capilares, entre otras. Esta técnica tiene por objeto reproducir la topografía de la superficie bajo estudio magnificándola hasta resolución nanométrica e, incluso, atómica. Para ello se sirve de diferentes interacciones entre la muestra y una punta que se le aproxima tanto como sea necesario para que dichas interacciones sean relevantes. La exploración de superficies por AFM, utiliza una punta colocada en un cantiléver, el cual tiene una longitud de 100 a 200 μm . El material de las puntas es: nitruro de silicio (Si_3N_4) o Sílice (SiO_2) con una cubierta superior para reflejar el rayo láser hacia el detector. La visualización de imágenes en AFM, se basa en la medición de la fuerza entre la punta y la muestra. La fuerza es calculada por la Ley de Hooke ($F=-Kx$), donde K es la constante de elasticidad y x la desviación del

cantiléver. Debido a las interacciones que existen entre la punta y la muestra, existen varios métodos en los cuales se aplican a la microscopía de fuerza, en este estudio se utilizó modo contacto en donde la punta explora la muestra en contacto directo con la superficie. La fuerza en la punta es repulsiva y se encuentra en el orden de 10^{-9} N.

Se caracterizaron los nueve materiales que fueron sintetizados en dos etapas diferentes, una de las etapas es cuando los materiales fueron sintetizados sin ser sometidos a ninguna prueba, de tal manera que sean comparados con los materiales de la segunda etapa, donde fueron sometidos a una prueba de estabilidad por voltamperometría cíclica, teniendo dos etapas distintas para nueve materiales diferentes.

Para observar y resolver la morfología de los materiales poliméricos, es necesario obtener imágenes del sustrato (FTO) y con base a esto poder identificar la presencia de película en la superficie del sustrato; así como, tener idea de que tan grandes son las partículas de polímero depositadas (Fig. 3.61). Esta imagen se conoce como vista superior (TOP VIEW) en AFM y es una representación como imagen en 3D. La homogeneidad de la superficie del material se ve reflejada en la rugosidad del mismo, tomada en diferentes tamaños de área. Dichas áreas fueron de dimensiones cuadradas a las medidas 50×50 , 20×20 y $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, donde la rugosidad no varía tanto, como se aprecia en la Tabla 3.2. Y es el motivo por el cual se utiliza este material como base para el electrodeposición de Pth y PEDOT.

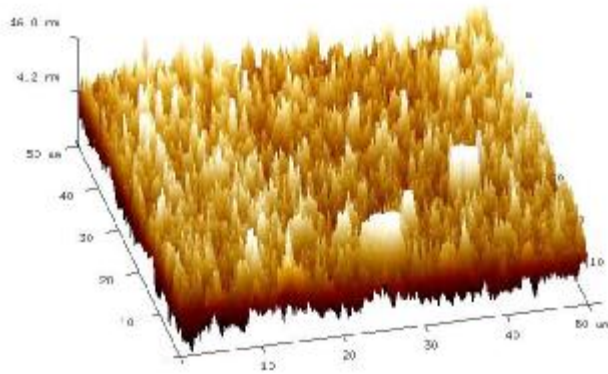


Figura 3.61.- Micrografía por AFM del Sustrato de FTO 50 x 50 μm.

El análisis de la rugosidad permite encontrar parámetros de desigualdad (rugosidad) en toda la imagen (superficie) y evalúa variaciones en la altura “z”. El método para la estimación de la rugosidad se basa en el siguiente planteamiento: en un terreno uniforme (poco rugoso), los vectores perpendiculares a la superficie del mismo serán aproximadamente paralelos y, en consecuencia, presentarán una dispersión baja (mide variaciones en la dimensión-z). Al contrario, en un terreno rugoso, los cambios de pendiente y orientación harán que dichos vectores presenten una dispersión mayor. [115]

Así también, tenemos que la varianza esférica es un estadístico que mide la dispersión de una muestra formada por vectores, es decir, por elementos definidos por una longitud (módulo) y un sentido en un espacio tridimensional. Este estadístico es utilizado como indicador de la rugosidad mediante métodos matemáticos que parten de modelos digitales de pendientes y orientaciones. Un valor de rugosidad alto, corresponde a una superficie muy áspera (rugosa). [116-120]

Tabla 3.2.- Relación de rugosidad a diferentes áreas del sustrato FTO.

Área (μm^2)	Rq (nm)	Ra (nm)
50	12.9	8.95
20	15.4	12.1
10	24.9	19.7

Suárez y col., [121] indican que la relación que existe entre las condiciones de electrosíntesis, influencia de los diferentes dopantes y el sustrato utilizado en la estructura final de la película de PPy. El estudio está basado en la observación in-situ de la morfología superficial de película de polímeros conductores obtenidos por un método potenciostático. La electrosíntesis la realizaron estos autores en solución acuosa, sobre tres diferentes sustratos (platino policristalino, carbón vítreo y oro policristalino). Los resultados obtenidos mostraron que en crecimiento inicial de la película polimérica (dimensiones entre 25 nm y 1000 nm) depende fuertemente de la naturaleza del sustrato y del electrolito soporte. Los resultados obtenidos indican que el crecimiento de películas de PPy sobre electrodos de carbón vítreo y de oro es más homogéneo que sobre platino (grandes nódulos). En este artículo los autores demuestran que las películas de polímero preparadas en diferentes electrolitos presentan diferentes conductividades (la conductividad de la película preparada en p-toluensulfonato es más grande que la conductividad de la película preparada en medio de percloratos). La influencia de la naturaleza del dopante y del sustrato sobre la morfología del polímero es un asunto muy complejo y por lo tanto es necesario estudiar en este contexto las influencias que existen en la síntesis del polímero (espesores de película, métodos de preparación, sustratos, especies dopantes). Otros intentos para determinar la influencia del método de electrosíntesis (voltamperométricos contra potenciostáticos) en la morfología superficial de la película de PPy, han sido efectuados por Yang y col., [122]; sin embargo, la calidad de las imágenes obtenidas por estos autores no conduce a una conclusión definitiva.

Para este estudio las condiciones de electrosíntesis juegan un papel importante, en caso particular se mantiene el electrolito soporte para todas las electrosíntesis y se modifica el potencial de inversión, que está asociado con la oxidación del monómero. En este sentido,

La literatura indica que conforme se incrementa el valor del potencial anódico durante la síntesis, se incrementa el valor de la rugosidad. Esto es coherente ya que conforme se incrementa el potencial los requerimientos de corriente que están relacionados con el tamaño de la película de electrodepositada también se incrementan, siempre y cuando no se llegue a un potencial de sobreoxidación, en el cual la película se destruye y pierde estabilidad y adherencia al sustrato. [123]

En las Fig. 3.62 y 3.63 se muestra el Pth electrodepositado en una ventana de potencial de -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl, antes y después de aplicar 500 ciclos de carga/descarga para ver estabilidad del material. Para el caso de la formación se observa un depósito uniforme. Después de los ciclos de carga/descarga se aprecia una pérdida de material notable. [124]

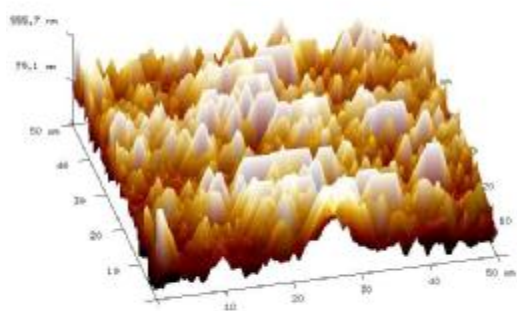


Figura 3.62.- Micrografía por AFM de Pth en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl antes de prueba de estabilidad.

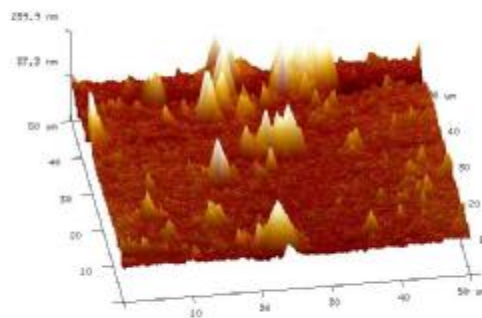


Figura 3.63.- Micrografía por AFM de Pth en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl después de prueba de estabilidad.

En la Tabla 3.3, se aprecian los valores de rugosidad tanto R_q como R_a (ambos son valores que son utilizados para la medición de dicho parámetro), los cuales fueron tomados en cinco secciones diferentes de la micrografía de AFM, las cuales fueron las mismas para todas las micrografías de AFM, las secciones son en las cuatro esquinas y una en el centro. Estos valores disminuyen de un material a otro, esto quiere decir que el material perdió una

gran cantidad de material después de las pruebas de estabilidad, alrededor de 60% la variación en rugosidad.

Tabla 3.3.- Valores de rugosidad (nm) para el material Pth en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl antes y después de prueba de estabilidad.

Sección	Antes de prueba de estabilidad		Después de prueba de estabilidad	
	Rq (nm)	Ra (nm)	Rq	Ra
1	98.2	64.5	26.3	16.4
2	82.0	58.7	10.3	62.0
3	131.0	96.8	15.4	10.7
4	90.3	65.3	13.1	9.7
5	107.0	76.6	20.0	11.9

De la literatura se obtiene que la rugosidad sea directamente proporcional al espesor de la película de PPy formada o depositada en el sustrato. Silk y col., [125, 126] reportan las rugosidades características de películas de polipirrol crecidas con varios espesores con diferentes dopantes (cloruro, sulfato, perclorato y dodecilsulfato).

La investigación que desarrollaron se llevó a cabo mediante AFM ex-situ, usando un electrodo de platino como sustrato. Es muy interesante, ya que muestran que la rugosidad depende del espesor de la película y la evolución de la morfología superficial (incluyendo cambios de RMS [Rq y Ra]) es diferente dependiendo del tipo de dopante utilizado y de la técnica de síntesis utilizada, lo cual es equiparable con los resultados obtenidos en este estudio.

Kaynak, [127] muestran que el cambio de rugosidad depende de la concentración del dopante utilizado y del tiempo de síntesis para películas sintetizadas en un electrodo de acero inoxidable. Para un tiempo de 30 min, RMS[Rq] cambia de 70 nm a 350 nm (si la concentración del dopante cambia de 0.025 M a 0.300 M, respectivamente). Conforme se incrementa el tiempo de síntesis o el potencial utilizado la rugosidad también se incrementa, atribuido a un mayor depósito de material sobre el electrodo.

En las Fig. 3.64 y 3.65 se están presentando los histogramas del tamaño de partícula antes y después de la prueba de estabilidad. Y se puede apreciar como el tamaño de partícula se redujo, así como la cantidad de partículas de un tamaño mayor a un micrómetro, lo cual está asociado a la inestabilidad del material. [128]

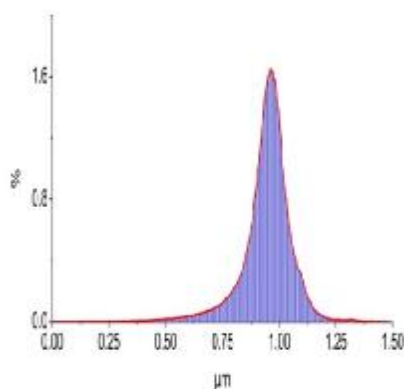


Figura 3.64.- Histograma de tamaño de partícula del material Pth en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl antes de la prueba de estabilidad.

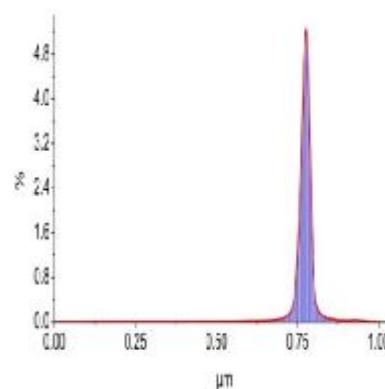


Figura 3.65.- Histograma de tamaño de partícula del material Pth en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl después de la prueba de estabilidad.

El siguiente material es el mismo Pth pero en una ventana de potencial de -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl, en la Fig. 3.66 se aprecia que existe un depósito de material mucho mayor que en el material anterior, lo que concuerda que lo mencionado en la literatura. [127] Demostrando que una ventana de potencial mayor conlleva una mayor cantidad de material depositado. La pérdida de material sigue estando presente, sin embargo, ya no es tan notorio como en el material anterior. Esto se aprecia en la Fig. 3.67 donde con la micrografía de AFM se muestra la cantidad de material que se perdió en la prueba de estabilidad.

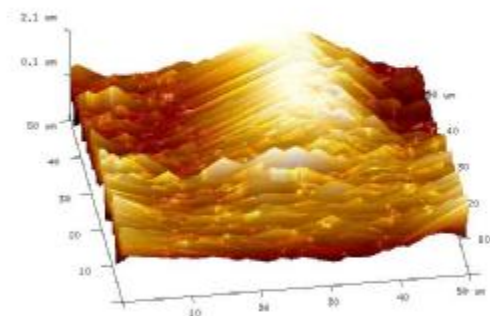


Figura 3.66.- Micrografía por AFM de Pth en la ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl antes de prueba de estabilidad.

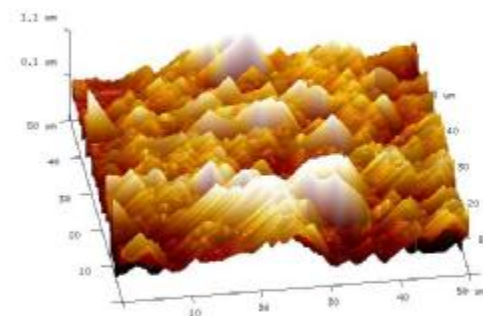


Figura 3.67.- Micrografía por AFM de Pth en la ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl después de prueba de estabilidad.

Con los valores de rugosidad obtenidos del politiofeno sintetizado en la ventana de potencial de -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl se confirma la pérdida de material y que la cantidad de material depositado en la síntesis es mayor que el material depositado con la primera ventana de potencial. Esto se puede apreciar en la Tabla 3.4, en donde se observa una pérdida de material de aproximadamente 38%, que comparado con el material sintetizado en una ventana de potencial de -0.2 a 1.2 V contra Ag/AgCl es mucho menor dicha pérdida. Lo que coincide con los resultados previamente obtenidos de que un potencial de inversión de 1.4 V es el adecuado.

Tabla 3.4.- Valores de rugosidad (nm) para el material Pth en la ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl antes y después de prueba de estabilidad.

Sección	Antes de prueba de estabilidad		Después de prueba de estabilidad	
	Rq (nm)	Ra (nm)	Rq (nm)	Ra (nm)
1	238	187	145	112
2	337	271	190	154
3	270	198	275	216
4	335	255	300	226
5	347	274	193	152

La estabilidad de este material queda al descubierto en el histograma de tamaño de partícula presentado en las Fig. 3.68 y 3.69 donde se ve la pérdida de partículas de gran tamaño, mostrando la inestabilidad del material. El histograma de la Fig. 3.68 es de la microscopia de AFM antes de la prueba de estabilidad. Los tamaños de partícula están en su mayoría por arriba de los dos micrometros. En cuanto al histograma de la Fig. 3.69 es de la microscopia de AFM después de la prueba de estabilidad. El tamaño de partícula se redujo por completo por debajo de los dos micrometros.

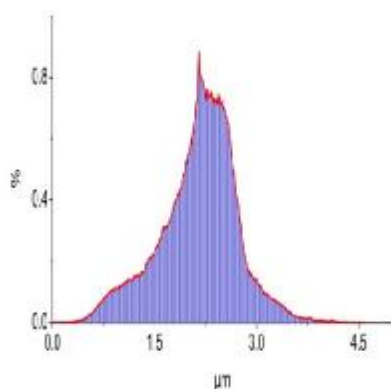


Figura 3.68.- Histograma de tamaño de partícula del material Pth en la ventana de potencial de 1.4 V Contra Ag/AgCl antes de la prueba de estabilidad.

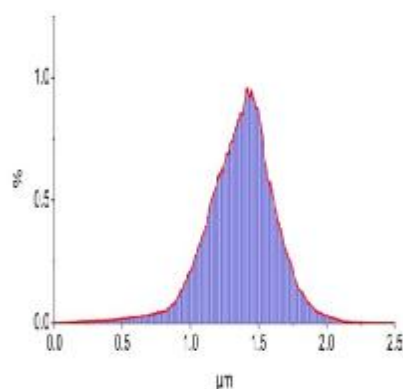


Figura 3.69.- Histograma de tamaño de partícula del material Pth en la ventana de potencial de 1.4 V Contra Ag/AgCl después de la prueba de estabilidad.

Para terminar con esta serie, se realiza el estudio al material de Pth sintetizado en la ventana de potencial de -0.2 V a 1.6 V Contra Ag/AgCl. La cantidad de material sintetizado es muy similar a la ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl. Y su prueba de estabilidad resultó con una pérdida de material mucho menor. Esto se ve reflejado en una primera instancia en las micrografías de AFM presentadas en las Fig. 3.70 y 3.71. Se observa un rearrreglo al aplicar los ciclos 500 ciclos de carga/descarga, atribuidos al desgaste del material, tal como se describió previamente. Se presenta una disminución en la rugosidad

por debajo del 30%. Lo cual indica una presencia importante de material depositado y esta relacionado con la estabilidad.

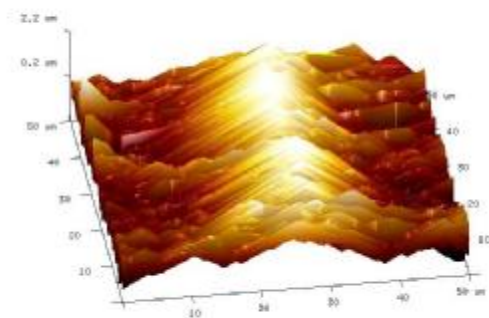


Figura 3.70.- Micrografía por AFM de Pth en la ventana de potencial de 1.6 V contra Ag/AgCl antes de prueba de estabilidad.

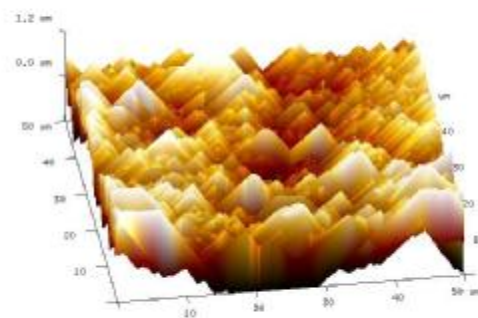


Figura 3.71.- Micrografía por AFM de Pth en la ventana de potencial de 1.6 V contra Ag/AgCl después de prueba de estabilidad.

Tabla 3.5.- Valores de rugosidad (nm) para el material Pth en la ventana de potencial de 1.4 6 contra Ag/AgCl antes y después de prueba de estabilidad.

Sección	Antes de prueba de estabilidad		Después de prueba de estabilidad	
	Rq (nm)	Ra (nm)	Rq (nm)	Ra (nm)
1	311	243	303	234
2	352	290	207	162
3	261	208	298	235
4	387	308	320	256
5	508	425	294	233

El histograma de la Fig. 3.72 es obtenido a partir de la micrografía de AFM obtenida antes de la prueba de estabilidad. Los tamaños de partícula más grandes se encuentra en un valor de 2.5 μm aproximadamente con una dispersión en otros tamaños, atribuido a la naturaleza amorfa de este tipo de materiales. Para el histograma (Fig. 3.73) se muestra el estudio despupes de aplicar 500 ciclos de carga/descarga, en donde el tamaño máximo es de 0.98 μm , esta reducción es importante. Sin embargo, se aprecia una reorganización en donde los tamaños de las partículas no son tan dispersos.

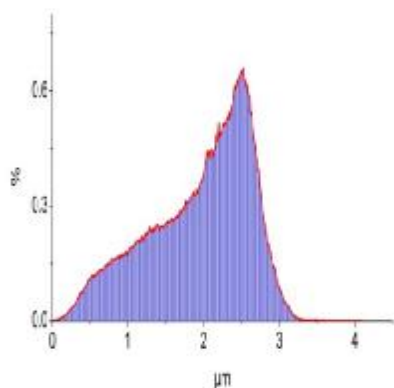


Figura 3.72.- Histograma de tamaño de partícula del material Pth en la ventana de potencial de 1.6 V contra Ag/AgCl antes de la prueba de estabilidad.

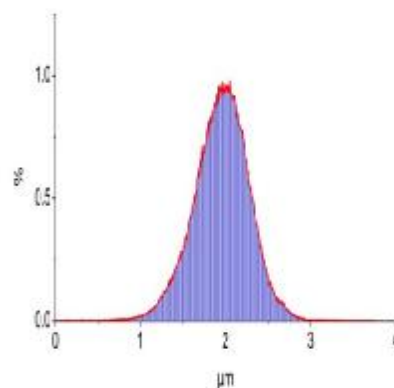


Figura 3.73.- Histograma de tamaño de partícula del material Pth en la ventana de potencial de 1.6 V contra Ag/AgCl después de la prueba de estabilidad.

Chainet y col., [129] muestran que la morfología de la película de PPy cambia dependiendo del estado o tipo de organización. La rugosidad superficial es usada fuertemente y es un parámetro utilizado por estos autores para ilustrar la evolución de la película de PPy, crecida en tres diferentes electrolitos. En este estudio, la rugosidad superficial permite ilustrar los cambios que sufre la película polimérica cuando esta es confrontada a 500 ciclos de carga/descarga.

Merle y col., [130] utilizan la rugosidad y la dimensión fractal para la caracterización cuantitativa de la evolución de una superficie de polipirrol. El análisis está basado en la interpretación de imágenes tanto de AFM como de SEM; la AFM permite una mejor interpretación cuantitativa. En este sentido, AFM se convierte en una herramienta importante de caracterización morfológica. Las novedosas técnicas de AFM y STM permiten caracterizar cuantitativamente una superficie y son utilizadas para la visualización de morfologías superficiales; otros trabajos que presenta la literatura muestran la síntesis de películas de polímeros conductores en las cuales se varían las condiciones de síntesis (dopante, substrato, etc.) y en algunas se utilizan estas técnicas de visualización. [131-136]

En las Fig. 3.74 y 3.75 se muestra el PEDOT electrodepositado en una ventana de potencial de -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl, antes y después de aplicar 500 ciclos de carga/descarga para ver estabilidad del material. Para el caso de la formación se observa un depósito amorfo. Después de los ciclos de carga/descarga se aprecia una pérdida de material, pero la imagen obtenida no es clara.

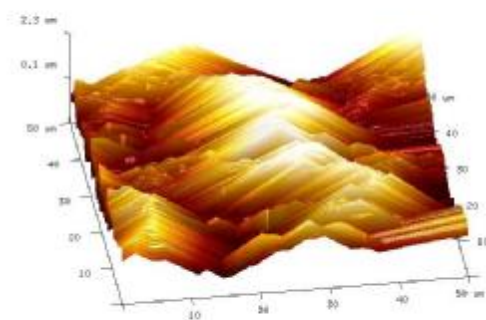


Figura 3.74.- Micrografía por AFM de PEDOT en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl antes de prueba de estabilidad.

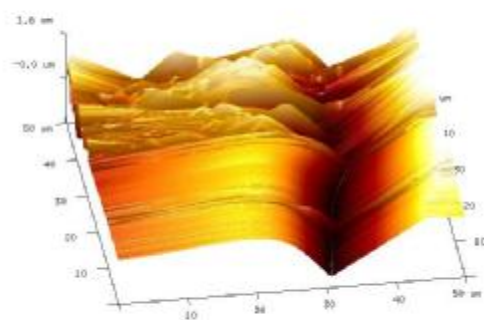


Figura 3.75.-Micrografía por AFM de PEDOT en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl después de prueba de estabilidad.

En la Tabla 3.6, se aprecian los valores de rugosidad tanto R_q como R_a , los cuales fueron tomados en cinco secciones diferentes de la micrografía de AFM, tal como en los estudios previos. Estos valores disminuyen de un material a otro, esto quiere decir que el material perdió una gran cantidad de material después de las pruebas de estabilidad, alrededor de 40-50% de variación en el valor de la rugosidad. Cuando la incorporación y salida de los aniones ocurre en el proceso de carga/descarga, la estructura y morfología de los materiales cambia. Lo que ratifica que el potencial aplicado es uno de los parámetros más significativos en un proceso de polimerización electroquímica, y esto se observa de forma constante en los diferentes materiales estudiados.

Tabla 3.6.- Valores de rugosidad (nm) para el material PEDOT en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl antes y después de prueba de estabilidad.

Sección	Antes de prueba de estabilidad		Después de prueba de estabilidad	
	Rq (nm)	Ra (nm)	Rq (nm)	Ra (nm)
1	435	358	277	216
2	685	551	420	334
3	595	484	203	143
4	531	432	199	149
5	547	447	319	267

El histograma de la Fig. 3.76 es obtenido a partir de la micrografía de AFM obtenida antes de la prueba de estabilidad. Los tamaños de partícula más grandes se encuentra entre 2.0 a 3.0 μm . Para el histograma (Fig. 3.77) se muestra el estudio después de aplicar 500 ciclos de carga/descarga, en donde el tamaño máximo es de 1.5 μm , y se presenta una disgregación del material, disminuyendo los otros tamaños que se presentan en el histograma.

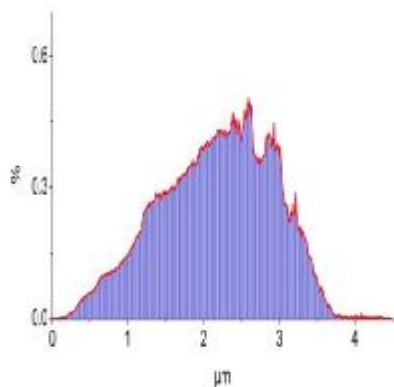


Figura 3.76.- Histograma de tamaño de partícula del material PEDOT en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl antes de la prueba de estabilidad.

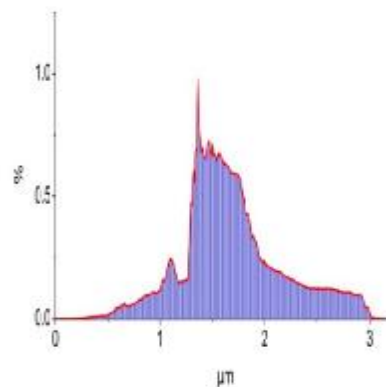


Figura 3.77.- Histograma de tamaño de partícula del material PEDOT en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl después de la prueba de estabilidad.

En las Fig. 3.78 y 3.79 se muestra el PEDOT electrodepositado en una ventana de potencial de -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl, antes y después de aplicar 500 ciclos de carga/descarga para ver estabilidad del material. Para el caso de la formación se observa un depósito

amorfo. Después de los ciclos de carga/descarga se aprecia una reorganización en la superficie.

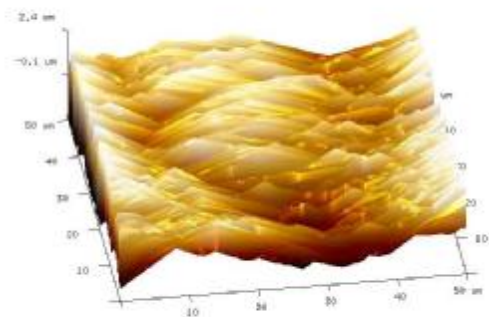


Figura 3.78.- Micrografía por AFM de PEDOT en la ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl antes de prueba de estabilidad.

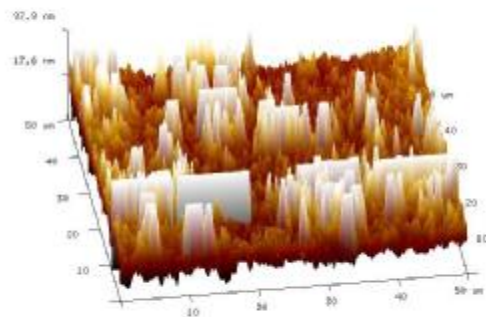


Figura 3.79.- Micrografía por AFM de PEDOT en la ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl después de prueba de estabilidad.

En a Tabla 3.7, se observan los valores de rugosidad obtenidos al material antes y después de aplicar los ciclos de carga/descarga. Para este material se observa una perdida muy importante de la rugosidad, lo que de acuerdo a la literatura está relacionado con la cantidad de material depositado. Se tiene de acuerdo a los valores de rugosidad una perdida en el orden de 80-90%. Lo cual es mucho y es un indicio de que el material no tiene una fuerte adherencia al sustrato y presenta una baja estabilidad.

Tabla 3.7.- Valores de rugosidad (nm) para el material PEDOT en la ventana de potencial de 1.4 V Contra Ag/AgCl antes y después de prueba de estabilidad.

Sección	Antes de prueba de estabilidad		Después de prueba de estabilidad	
	Rq (nm)	Ra (nm)	Rq (nm)	Ra (nm)
1	806	625	29.6	15.2
2	586	462	12.1	9.22
3	634	512	70.5	20.9
4	533	411	26.1	12.8
5	648	516	18.5	10.7

En las Fig. 3.80 y 3.81 se están presentando los histogramas del tamaño de partícula antes y después de la prueba de estabilidad. Y se puede apreciar como el tamaño de partícula se redujo (3.0 a 4.0 μm), a 1.3 μm después de aplicar los ciclos de estabilidad.

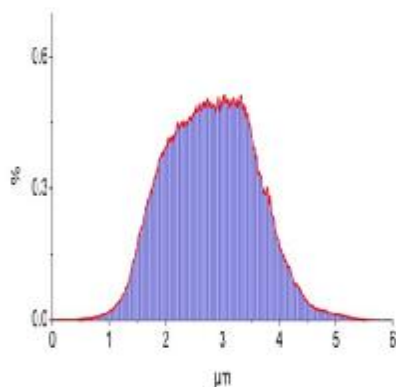


Figura 3.80.- Histograma de tamaño de partícula del material PEDOT en la ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl antes de la prueba de estabilidad.

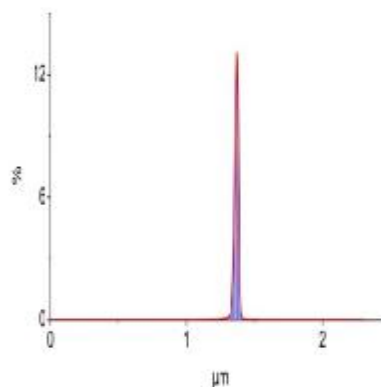


Figura 3.81.- Histograma de tamaño de partícula del material PEDOT en la ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl después de la prueba de estabilidad.

En las Fig. 3.82 y 3.83 se muestra el PEDOT electrodepositado en una ventana de potencial de -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl, antes y después de aplicar 500 ciclos de carga/descarga para ver estabilidad del material. Para el caso de la formación se observa un depósito amorfo. Después de los ciclos de carga/descarga no se aprecia una reorganización en la superficie, tal como ocurrió en el material electrodepositado a un potencial de inversión de 1.4 V. Se observa un material con baja rugosidad, lo que podría estar relacionado con el fenómeno de sobreoxidación del monómero EDOT. El potencial aplicado es uno de los parámetros más significativos en un proceso de polimerización electroquímica, tal como se comentó previamente. Y este es un parámetro que permitirá determinar las condiciones adecuadas para la polimerización electroquímica, la oxidación se examinó cuidadosamente. [93]

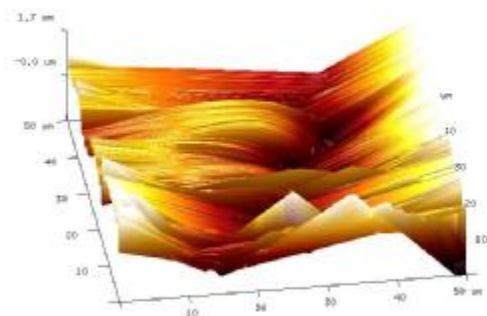


Figura 3.82.- Micrografía por AFM de PEDOT en la ventana de potencial de 1.6 V contra Ag/AgCl antes de prueba de estabilidad.

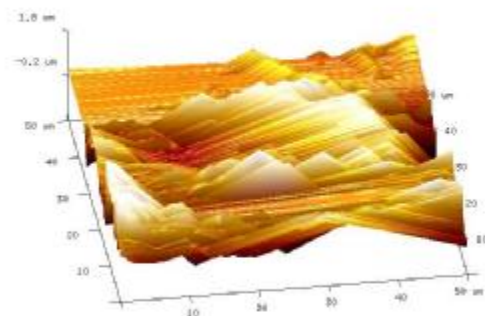


Figura 3.83.- Micrografía por AFM de PEDOT en la ventana de potencial de 1.6 V contra Ag/AgCl después de prueba de estabilidad.

En la Tabla 3.8, se aprecian los valores de rugosidad tanto Rq como Ra. Para este material no se aprecia una variación importante en la rugosidad después de aplicar los ciclos de carga/descarga. Atribuido principalmente al poco material depositado sobre el sustrato. Estos valores disminuyen ligeramente para este material, alrededor de 10% en el valor de la rugosidad.

Tabla 3.8.- Valores de rugosidad (nm) para el material PEDOT en la ventana de potencial de 1.6 V Contra Ag/AgCl antes y después de prueba de estabilidad.

Sección	Antes de prueba de estabilidad		Después de prueba de estabilidad	
	Rq (nm)	Ra (nm)	Rq (nm)	Ra (nm)
1	198	162	164	97
2	268	201	372	275
3	250	169	437	325
4	228	144	415	316
5	338	268	319	256

En las Figuras 3.84 y 3.85 se presentan los histogramas del tamaño de partícula antes y después de la prueba de estabilidad. Y se puede apreciar como el tamaño máximo de

partícula prácticamente no se redujo, y parece que sólo existió una reorganización en el acomodamiento del material de PEDOT. Los tamaños de partícula se mantienen entre 2.0 a 4.0 μm .

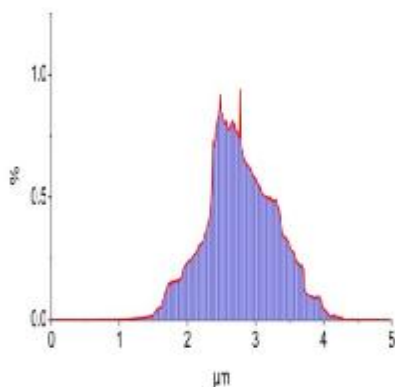


Figura 3.84.- Histograma de tamaño de partícula del material PEDOT en la ventana de potencial de 1.6 V contra Ag/AgCl antes de la prueba de estabilidad.

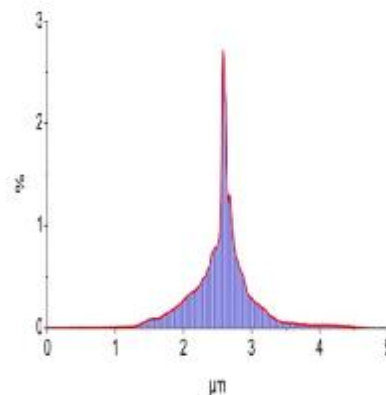


Figura 3.85.- Histograma de tamaño de partícula del material PEDOT en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl después de la prueba de estabilidad.

AFM en modo de contacto se utilizó para la evaluación de la morfología y el grosor de las películas de polímeros. Las superficies de todas las películas eran bastante ásperas con un gran número de irregularidades, que son típicas de las películas de polímero electrodepositadas. Desde la introducción de matrices en microelectrodos para la caracterización de la conductividad in situ de varios polímeros conjugados, esta técnica ha sido ampliamente utilizada en la investigación fundamental y aplicada de estos polímeros. Los polímeros conjugados π en su estado oxidado exhiben una conductividad relativamente alta, la cual se ve afectada en este estudio al aplicar los diversos ciclos de carga/descarga. En este sentido este efecto de inestabilidad se pretende sea mejorado al combinar dos monómeros (Pth y PEDOT) y formar un copolímero, en donde se pretende aprovechar las mejores características individuales de cada uno de ellos, para formar un material con propiedades fisicoquímicas mejoradas.

En las Fig. 3.86 y 3.87 se muestra el Pth/PEDOT electrodepositado en una ventana de potencial de -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl, antes y después de aplicar 500 ciclos de carga/descarga para ver estabilidad del material. Para el caso de la formación se observa un depósito amorfo característico para este tipo de materiales, con agregados uniformes.

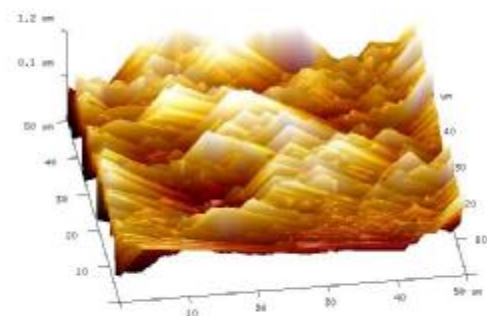


Figura 3.86.- Micrografía por AFM del copolímero en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl antes de prueba de estabilidad.

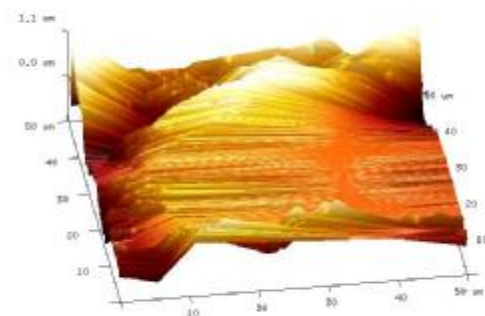


Figura 3.87.- Micrografía por AFM del copolímero en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl después de prueba de estabilidad.

En la Tabla 3.9, se aprecian los valores de rugosidad tanto Rq como Ra. Para este material no se aprecia una variación importante en la rugosidad después de aplicar los ciclos de carga/descarga (se presenta un incremento, reorganización). Lo que indica una mejora en las propiedades morfológicas respecto al homopolímero.

Tabla 3.9.- Valores de rugosidad (nm) para el material copolímero en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl antes y después de prueba de estabilidad.

Sección	Antes de prueba de estabilidad		Después de prueba de estabilidad	
	Rq (nm)	Ra (nm)	Rq (nm)	Ra (nm)
1	349	280	383	314
2	267	212	318	324
3	179	131	165	130
4	239	184	50.9	29.5
5	356	294	82.2	68.3

En las Figuras 3.88 y 3.89 se están presentando los histogramas del tamaño de partícula antes y después de la prueba de estabilidad. No se aprecia una variación en el tamaño de las partículas, estas se mantienen entre valores de 1 a 2 μm para el material antes y después de aplicar los ciclos de estabilidad.

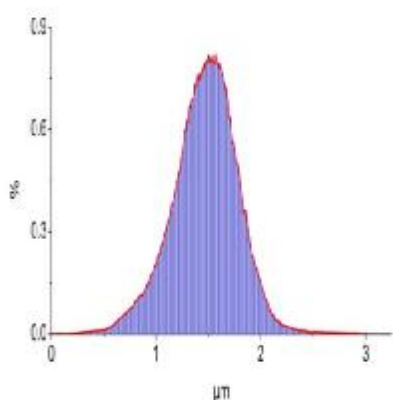


Figura 3.88.- Histograma de tamaño de partícula del material copolímero en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl antes de la prueba de estabilidad.

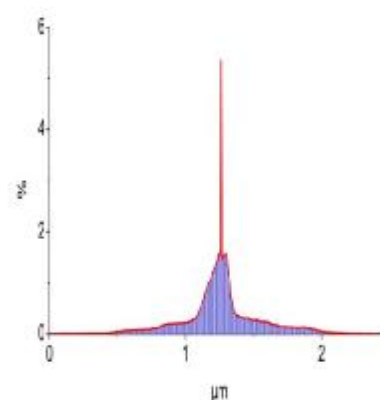


Figura 3.89.- Histograma de tamaño de partícula del material copolímero en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl después de la prueba de estabilidad.

En las Fig. 3.90 y 3.91 se muestra el Pth/PEDOT electrodepositado en una ventana de potencial de -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl, antes y después de aplicar 500 ciclos de carga/descarga para ver estabilidad del material. Para el caso de la formación se observa un depósito amorfo característico para este tipo de materiales, con agregados grandes y uniformes.

En la Tabla 3.10, se aprecian los valores de rugosidad tanto R_q como R_a . Para este material no se aprecia una variación importante en la rugosidad después de aplicar los ciclos de carga/descarga (se presenta un incremento, reorganización). Lo que indica una mejora en las propiedades respecto al homopolímero. Y muestra el mismo comportamiento que el material obtenido a un potencial de inversión de 1.2 V contra Ag/AgCl.

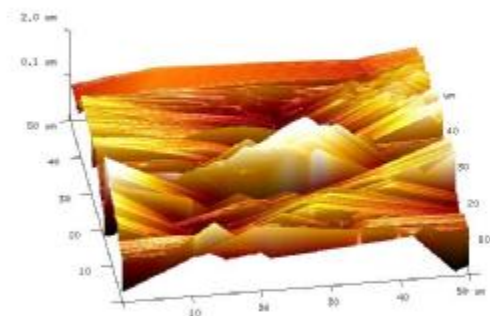


Figura 3.90.- Micrografía por AFM del copolímero en la ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl antes de prueba de estabilidad.

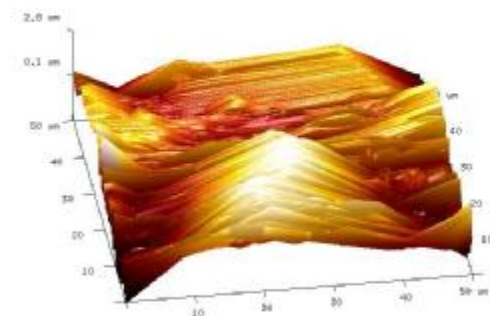


Figura 3.91.- Micrografía por AFM del copolímero en la ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl después de prueba de estabilidad.

Tabla 3.10.- Valores de rugosidad (nm) para el material copolímero en la ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl antes y después de prueba de estabilidad.

Sección	Antes de prueba de estabilidad		Después de prueba de estabilidad	
	Rq (nm)	Ra (nm)	Rq (nm)	Ra (nm)
1	176	142	379	315
2	278	228	473	379
3	474	366	413	312
4	365	275	464	341
5	710	564	513	413

En las Figuras 3.92 y 3.93 se presentan los histogramas del tamaño de partícula antes y después de la prueba de estabilidad. Y se puede apreciar como el tamaño de partícula se mantuvo y se presentó una disgregación después de aplicar los ciclos de carga/descarga. Para este material, parece presentar una mejor estabilidad que los casos anteriores para los homopolímeros sintetizados a las mismas condiciones. Lo cual coincide con los estudios previos de que el copolímero aparentemente está ayudando a mejorar las propiedades finales del material electrosintetizado.

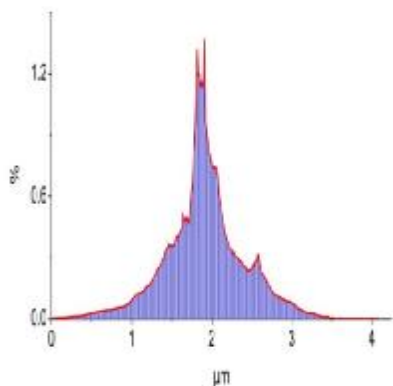


Figura 3.92.- Histograma de tamaño de partícula del material copolímero en la ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl antes de la prueba de estabilidad.

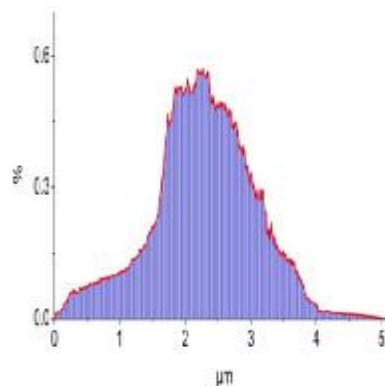


Figura 3.93.- Histograma de tamaño de partícula del material copolímero en la ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl después de la prueba de estabilidad.

Finalmente, en las Fig. 3.94 y 3.95 se muestra el Pth/PEDOT electrodepositado en una ventana de potencial de -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl, antes y después de aplicar 500 ciclos de carga/descarga para ver estabilidad del material. Para el caso de la formación se observa un depósito amorfo de gran tamaño característico para este tipo de materiales, con agregados grandes y uniformes. De acuerdo con lo mencionado en la literatura, entre mayor potencial se aplique, mayor es la cantidad o tamaño de material depositado. Esto se presentó y discutí secciones previas y estas micrografías evidencian lo previamente discutido.

En la Tabla 3.11, se aprecian los valores de rugosidad tanto R_q como R_a . Para este material no se aprecia una variación importante en la rugosidad después de aplicar los ciclos de carga/descarga. Se presenta una disminución entre el 20 al 30% en el valor de la rugosidad, lo que indica inestabilidad en el material. Seguramente por efecto del potencial de oxidación aplicado, lo que provoca una sobreoxidación en el material, en caso particular sobre el monómero de Pth. Muestra un comportamiento diferente a los materiales obtenidos a potenciales de inversión de 1.2 y 1.4 V contra Ag/AgCl.

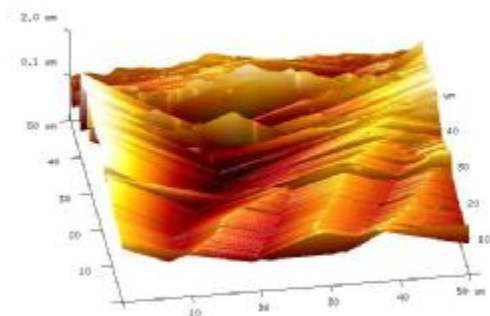


Figura 3.94.- Micrografía por AFM del copolímero en la ventana de potencial de 1.6 V contra Ag/AgCl antes de prueba de estabilidad.

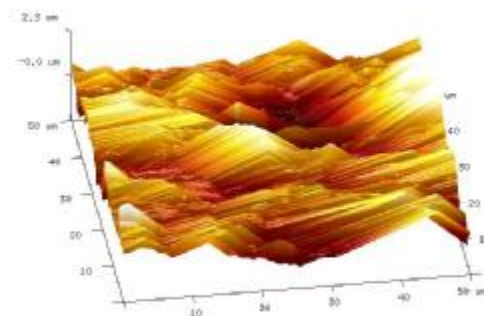


Figura 3.95.- Micrografía por AFM del copolímero en la ventana de potencial de 1.6 V contra Ag/AgCl después de prueba de estabilidad.

Tabla 3.11.- Valores de rugosidad (nm) para el material copolímero en la ventana de potencial de 1.6 V contra Ag/AgCl antes y después de prueba de estabilidad.

Sección	Antes de prueba de estabilidad		Después de prueba de estabilidad	
	Rq (nm)	Ra (nm)	Rq (nm)	Ra (nm)
1	487	415	349	281
2	290	227	537	439
3	296	243	333	266
4	169	136	470	374
5	214	153	658	547

En las Figuras 3.96 y 3.97 se muestran los histogramas del tamaño de partícula antes y después de la prueba de estabilidad. Se puede apreciar como el tamaño de partícula se disperso pasando de partículas con un tamaño máximo de 2 μm , a agregados con mayores tamaños (ver escala en eje de las “y” %) entre 2-4 μm , lo cual está asociado a la inestabilidad del material. Esto ratifica que la mejor condición obtenida en este estudio corresponde al material copolimérico (Pth/PEDOT) electrosintetizado en un potencial de inversión de 1.4 V contra Ag/AgCl.

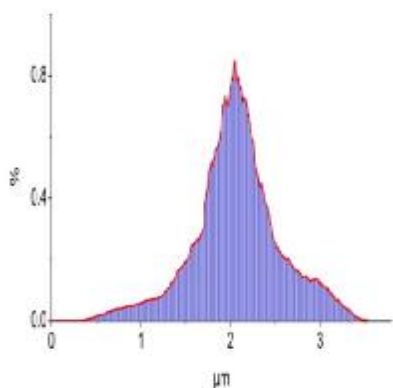


Figura 3.96.- Histograma de tamaño de partícula del material copolímero en la ventana de potencial de 1.6 V contra Ag/AgCl antes de la prueba de estabilidad.

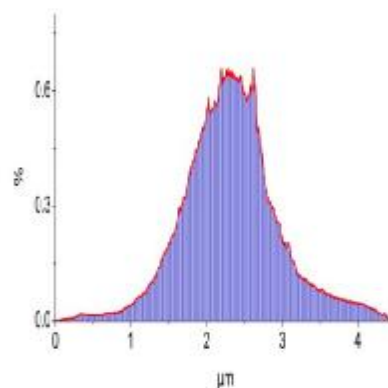


Figura 3.97.- Histograma de tamaño de partícula del material copolímero en la ventana de potencial de 1.6 V contra Ag/AgCl después de la prueba de estabilidad.

De acuerdo con Levi y col., [138] los estudios morfológicos permiten concluir lo siguiente: el electrodeposición coincide con el mecanismo clásico de electrodeposición de polímeros conjugados π propuesto por Waltman y Bargon. La efectividad del proceso de deposición depende de la relación entre la tasa de difusión de los radicales catiónicos monoméricos hacia la solución y su acoplamiento cerca de las superficies sólidas. Por lo tanto, las condiciones de polimerización son parte importante en la forma en que se lleva a cabo el electrodeposición. Y en caso particular para este estudio, se observa el efecto del potencial de inversión aplicado.

3.10 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Cuando la incorporación y salida de los aniones ocurre en el proceso de carga/descarga, la estructura y morfología de los materiales cambia. SEM y AFM permiten identificar los diversos cambios. Se conoce que las interacciones entre las cadenas moleculares del polímero y el dopante son muy fuertes. Por lo tanto, tiene la tendencia de presentar agregados es muy común, en algunos casos se presenta una morfología granular irregular;

en donde el tamaño de las partículas y la superficie específica es diferentes y dicha está relacionada con las condiciones de electrodeposición.

Tal como se observo en el estudio realizado utilizando AFM. Al incorporar una carga, los aniones dentro de la matriz polimérica, ocurre un efecto de expansión de las cadenas de polímero, afectando la morfología final del material. Al descargar, los aniones la estructura regular de los materiales formados es modificada y normalmente se presenta una destrucción del material atribuido a la salida de los aniones de la matriz y a un compactamiento de la estructura. [139]

Este efecto es lo que se aprovecha en este estudio para encontrar la inestabilidad de cada uno de los materiales sintetizados. Y pretendiendo definir las condiciones a las cuales se genera un material lo más estable posible.

La microscopia electrónica de barrido fue aplicada a los mejores materiales que fueron sintetizados en este trabajo de investigación. Además de aplicarla también a los mejores materiales que fueron previamente caracterizados por cronoamperometría pulsada observando su capacidad de carga (potencial generado).

El sustrato sobre el cual se llevaron a cabo las síntesis también es necesario caracterizarlo, para conocer las características del sustrato. En la Fig. 3.98 se muestra la microscopia electrónica de barrido (SEM) del sustrato conductor FTO (óxido de estaño dopado con flúor) en donde se observa una morfología poco uniforme y posiblemente dañado por los cortes a los que fue sometido antes de ser utilizado como un electrodo de trabajo (X100 y X500). Se presentan diferentes aumentos con la finalidad de mejorar la resolución y observa a detalle la superficie del sustrato. Se muestra una morfología característica para este tipo de sustratos en donde se observan estructuras granulares (X3000 y X10000) atribuidas al óxido de estaño. [33, 140, 141]

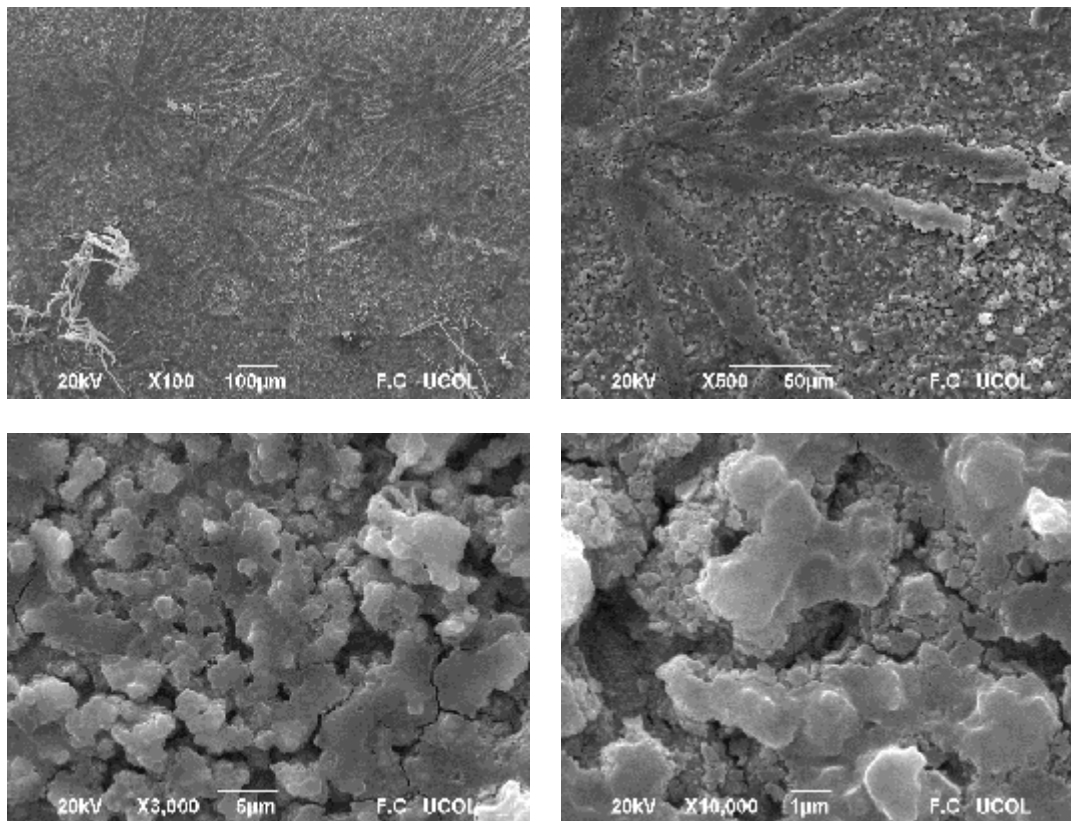


Figura 3.98.- Micrografía SEM del sustrato FTO (diferentes aumentos).

El material politiofeno sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.2 V Contra Ag/AgCl presento un electrodeposición con poco material como se observa en las micrografías ópticas y de AFM que fueron presentadas para este material. Sin embargo, se alcanza a apreciar en las micrografías de SEM que existe una capa muy fina de material, con un depósito uniforme y controlado. Con tamaños de partículas por debajo de un micrómetro. Esto se puede observar en la Fig. 3.99, donde el material apenas comenzaba a aglomerarse. Se observa la morfología características del sustrato FTO en la parte baja de la micrografía, con agregados en color más claro en la parte superior. Formando estructuras alargadas en forma de bastón (X500) y dispersas en la superficie de FTO.

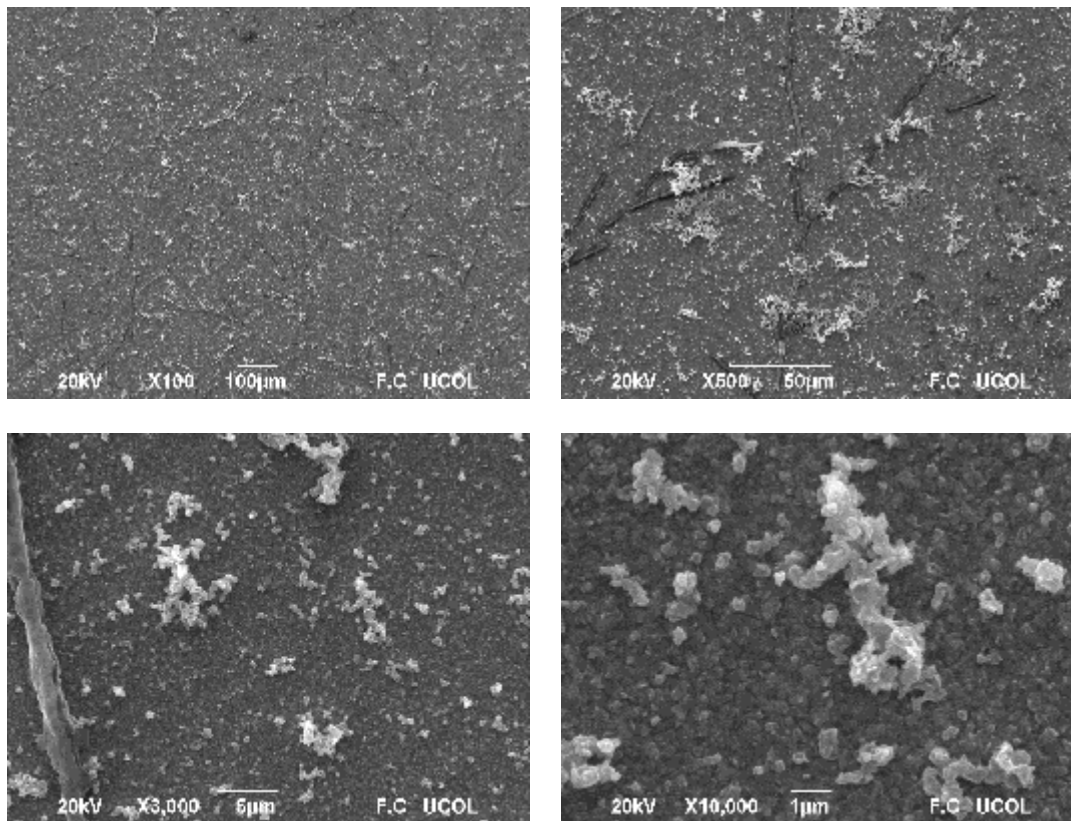


Figura 3.99.- Micrografía SEM del material Pth sintetizado en la ventana de potencial - 0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos.

En la Fig. 3.100, se observa como el material politiofeno sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl fue sometido a una caracterización para medir su capacidad de carga. Donde a simple vista y comparando con la micrografía del mismo material antes de ser sometido a dicha caracterización. Se aprecia el reordenamiento de su superficie, donde las partículas cambian de forma aglomerándose entre ellas para crear diferentes agregaciones o aglomeraciones. [34]

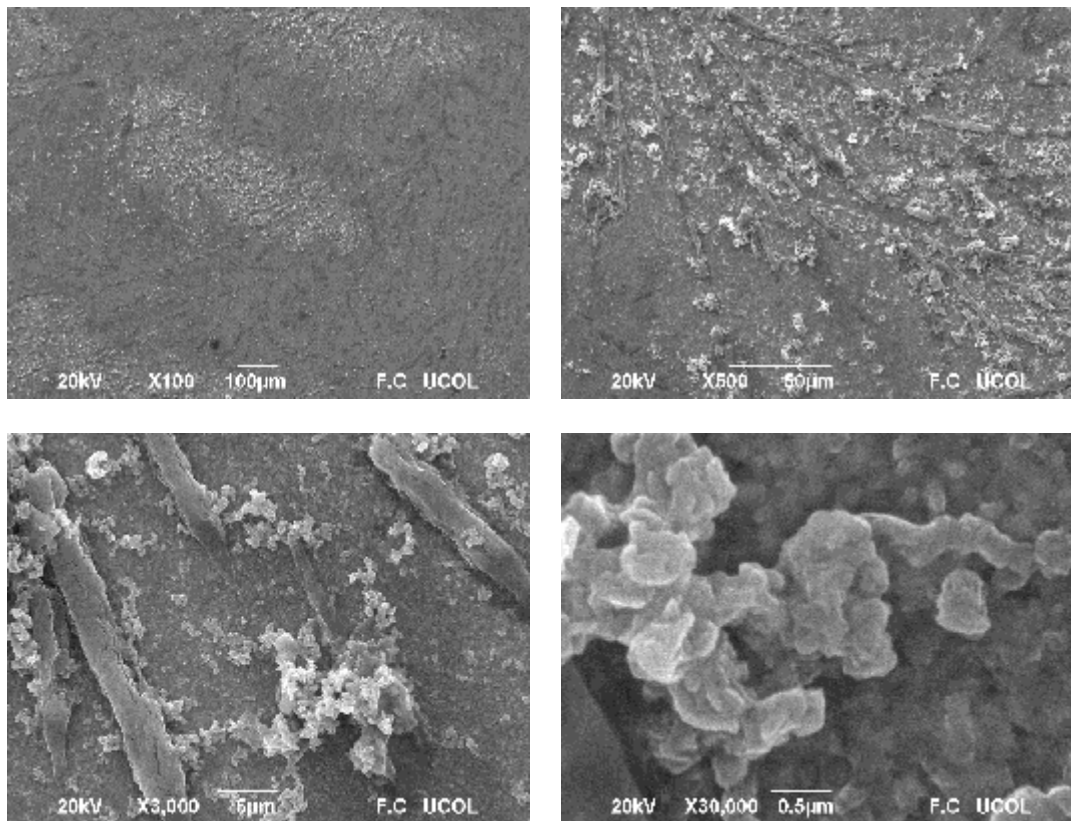


Figura 3.100.- Micrografía SEM del material Pth sintetizado en la ventana de potencial - 0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos. Después de ser sometido a una caracterización por cronoamperometría pulsada.

El politiofeno que fue sintetizado en una ventana de potencial de -0.2 V a 1.4 V Contra Ag/AgCl presento un mayor depósito de material en comparación a la ventana de potencial que la precede. Como se explico previamente, la cantidad de material depositado depende del potencial de oxidación aplicado. Conforme este se incrementa la velocidad de formación del polímero es mayor. En la micrografía se aprecia una superficie con apariencia porosa, en donde los agregado comienzan a recubrir la superficie del sustrato con partículas en forma de coliflor y que sobrepasan el micrómetro de tamaño en los aglomerados (Fig. 3.101).

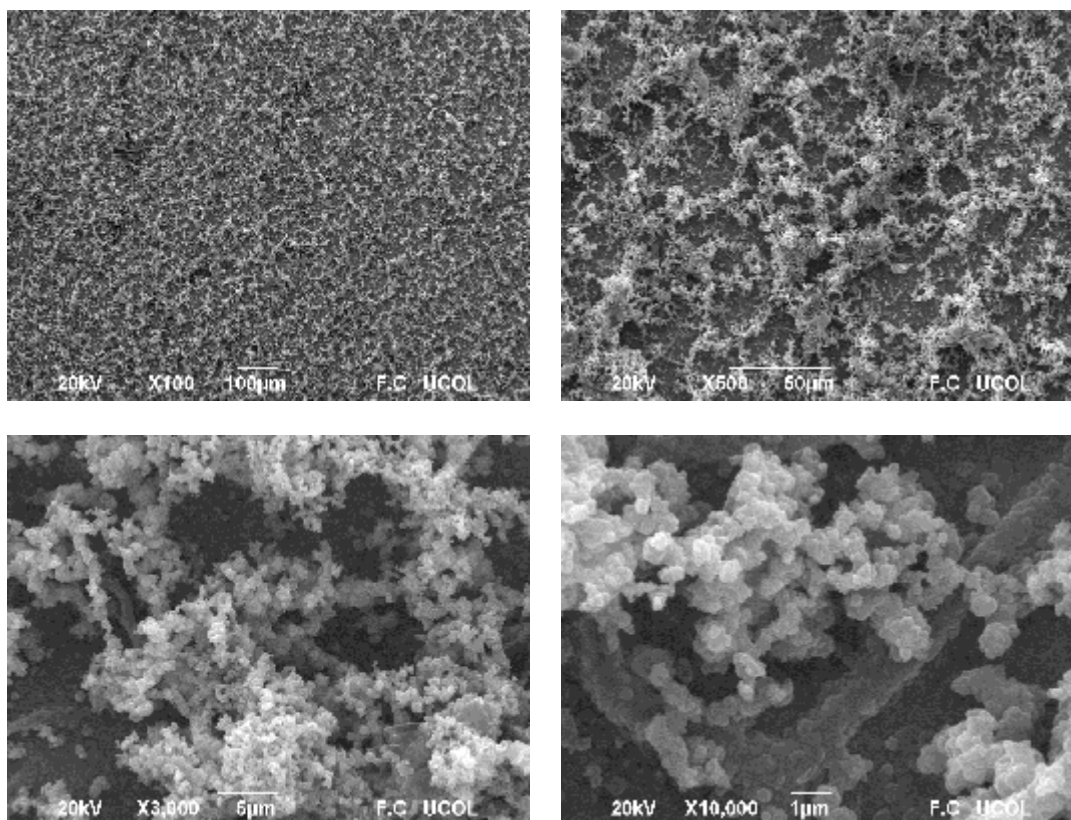


Figura 3.101.- Micrografía SEM del material Pth sintetizado en la ventana de potencial - 0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos.

La electropolimerización de los heterociclos implica muchas variables experimentales, como el disolvente, la concentración de reactivos, la naturaleza y la forma de los electrodos, y las condiciones eléctricas aplicadas. Como consecuencia de la diversidad de estos parámetros y de la complejidad de las vías de electropolimerización, las condiciones de electrosíntesis determinan en gran medida la estructura y las propiedades del polímero resultante. Tal como se observa en los diferentes resultados obtenidos. Sin embargo, debido a la interdependencia de muchas de las variables experimentales, el análisis de los efectos de un parámetro individual y por lo tanto la optimización de las condiciones de electrosíntesis constituye un problema complejo. Motivo por el cual, se observa en caso

particular el efecto del potencial de oxidación del monómero durante el proceso de electropolimerización. [142]

Una vez que fue sometido este material a una prueba de capacidad de carga se aprecia como la superficie de este se comienza a seccionar creando nuevos aglomerados y organizaciones con forma de bastón y coliflor. La Fig. 3.102, muestra cómo se crean las secciones en el aumento de X100 con una forma particular de raíces a lo largo de la superficie del material.

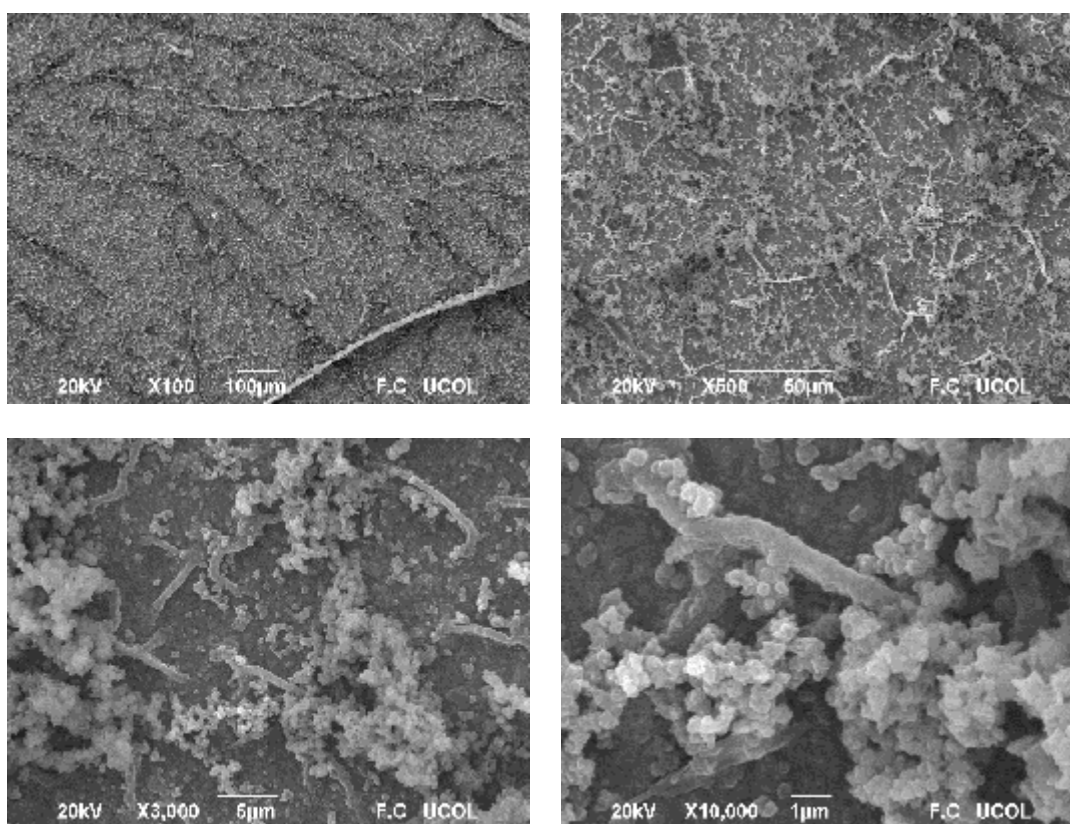


Figura 3.102.- Micrografía SEM del material Pth sintetizado en la ventana de potencial - 0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos. Después de ser sometido a una caracterización por cronoamperometría.

El Pth sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.6 V Contra Ag/AgCl fue donde se depositó una mayor cantidad de material, con una superficie porosa, con un mayor número de aglomerados en forma de coliflor. Con tamaños superiores a los cinco micrómetros. Esto se aprecia en la Fig. 3.103. [8] Se observa un gran recubrimiento del sustrato y la organización definida en forma de agregados en forma de coliflor y generando grandes extensiones de material.

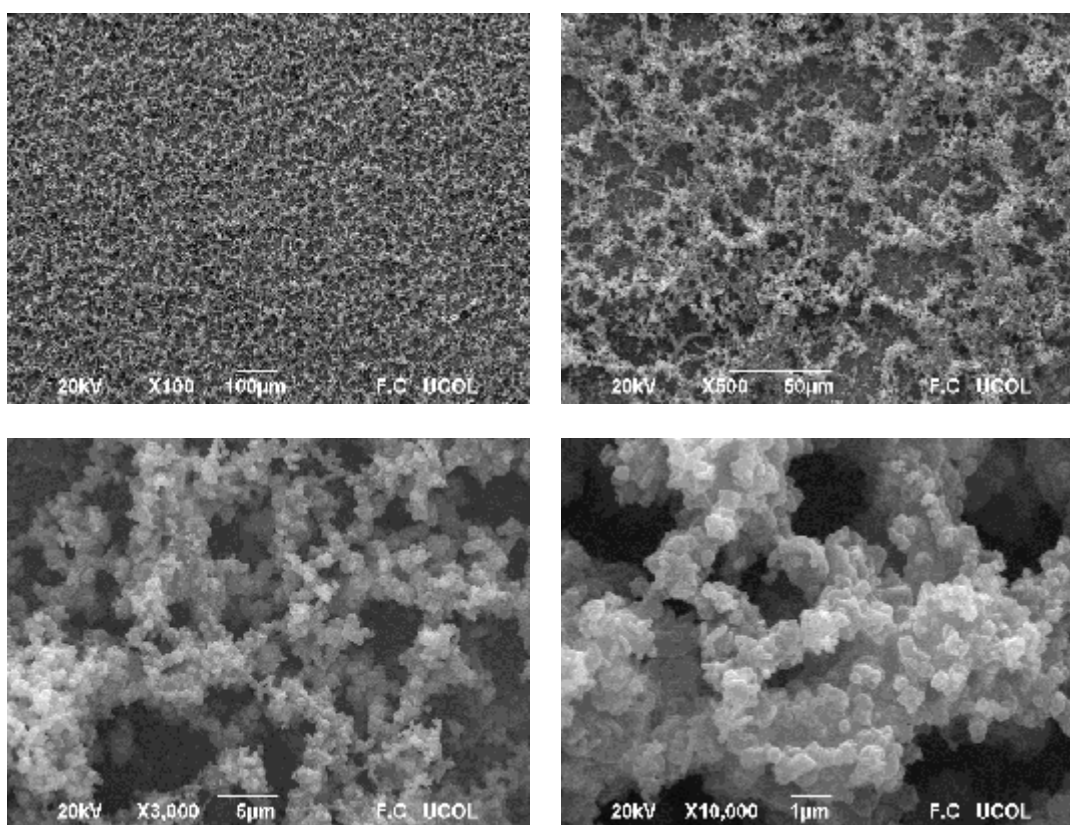


Figura 3.103.- Micrografía SEM del material Pth sintetizado en la ventana de potencial - 0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos.

Este último material que fue sometido a la prueba de capacidad de carga, no mostró cambios tan evidentes en su superficie. Sin embargo, se observa el cambio en su morfología al ser fraccionado los aglomerados reduciendo su tamaño. Todo esto se aprecia en la Figura 3.104.

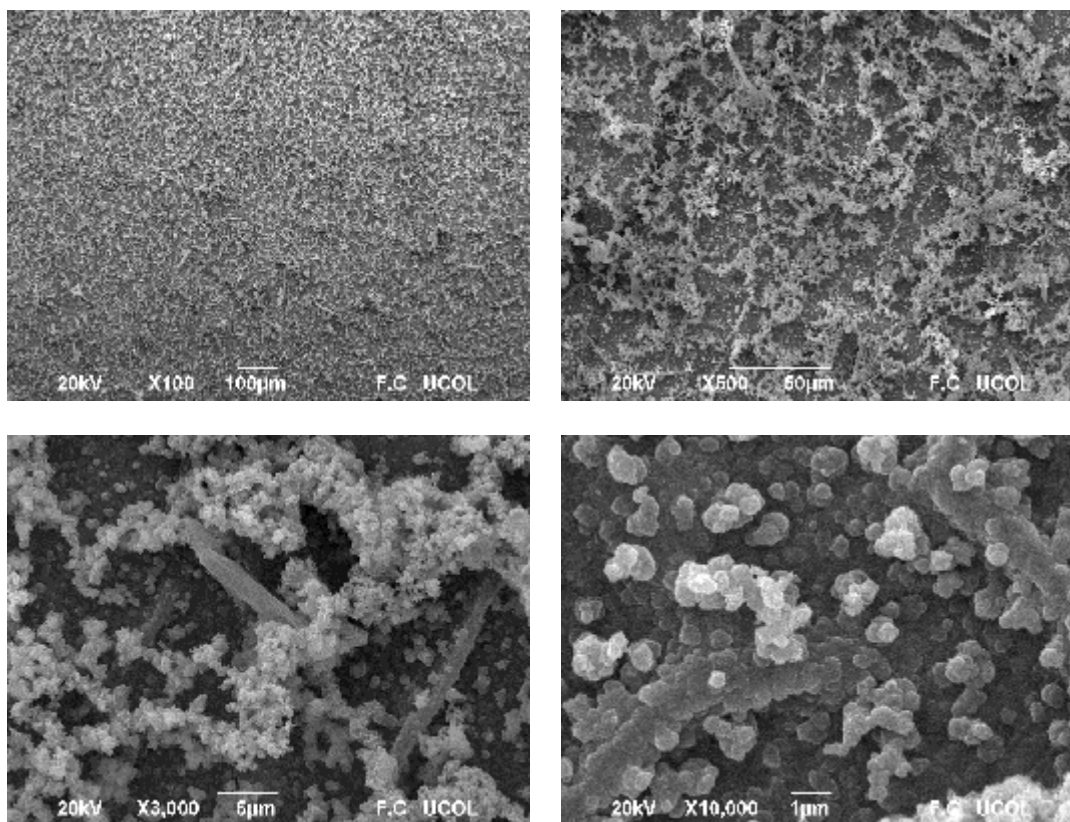


Figura 3.104.- Micrografía SEM del material Pth sintetizado en la ventana de potencial - 0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos. Después de ser sometido a una caracterización por cronoamperometría.

Durante la electropolimerización anódica de estos polímeros se presentan diversos factores que lo afectan, tal es el caso del potencial de oxidación el cual provoca una cinética de deposición diferente. Lo cual, se observa en las diferentes micrografías, afecta la estructura y organización del material polimérico. Ugalde y col., [142] indican que el crecimiento del Pth se presenta en los sitios de nucleación distribuidos aleatoriamente en la capa inferior del SnO₂. Cabe señalar que la superficie de las películas de SnO₂ es bastante áspera (Fig. 3.98). Se ha demostrado que todas estas rugosidades son sitios de nucleación para la capa superior. Esto induce una fuerte interacción entre la capa SnO₂ y el polímero en crecimiento a escala microscópica, lo que induce la nucleación en sitios SnO₂ activados.

Por lo tanto, el crecimiento y organización del material electrodepositado depende fuertemente del sustrato utilizado

En la Fig. 3.105, se muestra aglomerados que se formaron para el PEDOT, estos agregados fueron mucho más grandes que cualquiera de los materiales obtenidos cuando se utilizó el monómero de Bth en cualquier ventana de potencial. El PEDOT sintetizado en la ventana de potencial 0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl contiene aglomerados muy grandes en forma de bastones muy largos con partículas en forma de coliflor. Con una superficie irregular y completamente amorfa.

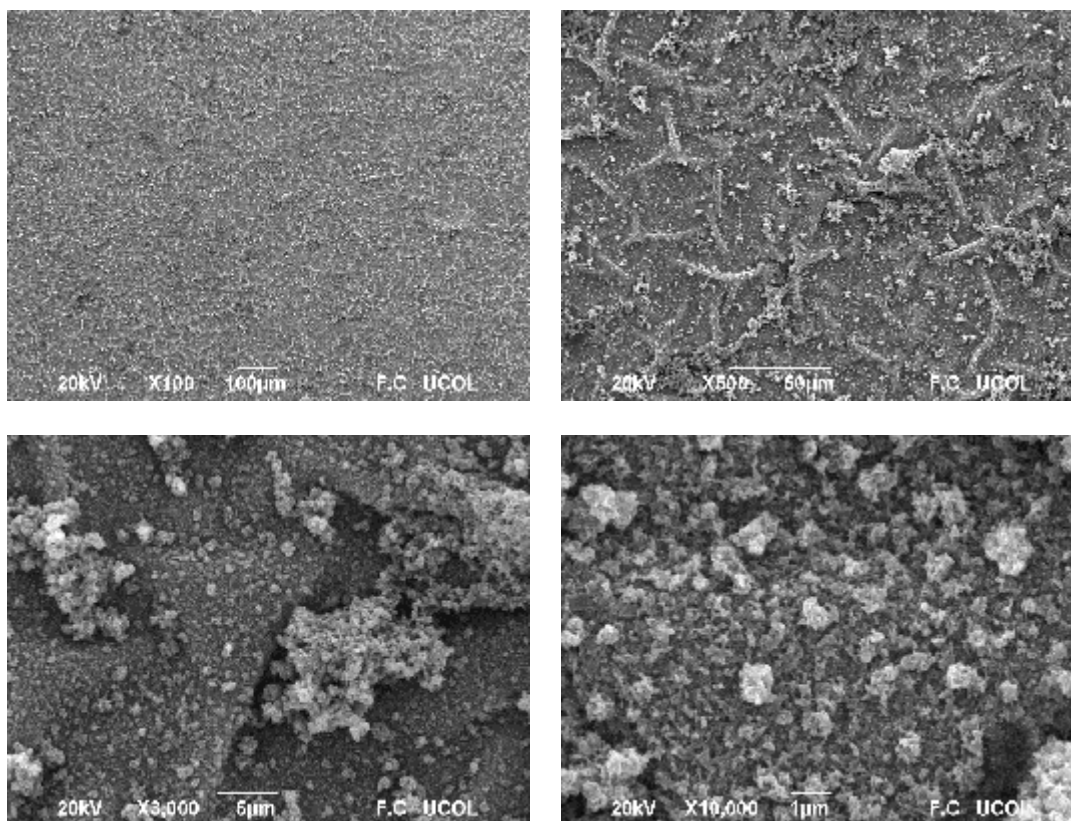


Figura 3.105.- Micrografía SEM del material PEDOT sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos.

Cuando los materiales son sometidos a la prueba de capacidad de carga estos pierden sus características morfológicas iniciales, donde los aglomerados son reducidos y fraccionados. En la Figura 3.106 se aprecia el cambio evidente en la morfología del material con dicha prueba de capacidad de carga/descarga con litio, cabe mencionar que tanto el Pth como el PEDOT solo pasaron por cinco ciclos en esta prueba, y se ve como el material sufre modificaciones en su estructura.[28]

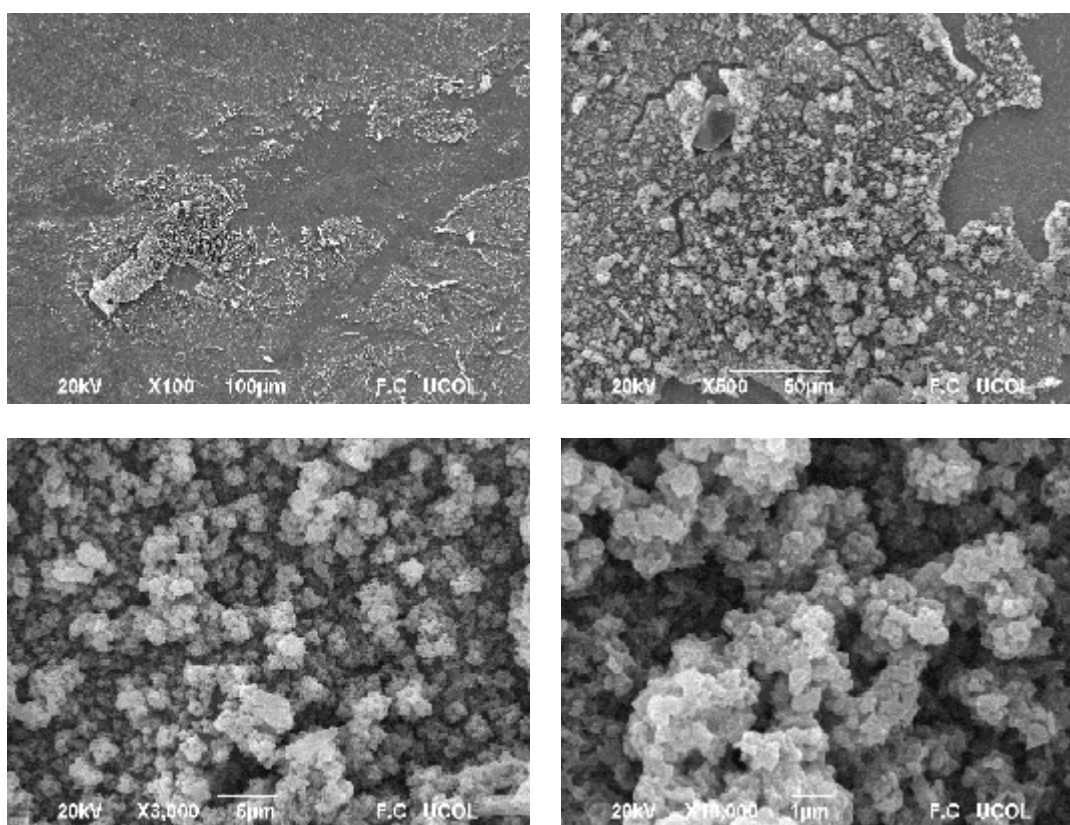


Figura 3.106.- Micrografía SEM del material PEDOT sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos. Después de ser sometido a una caracterización por cronoamperometría.

Cada ventana de potencial para los diferentes materiales que se utilizaron. Presentan cambios en su estructura que los va a diferenciar de todos los demás. En la Fig. 3.107 se una estructura del PEDOT en la ventana de potencial 0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl más

compacto, donde las partículas crecen en rangos de uno a cinco micrómetros y en forma de coliflor.

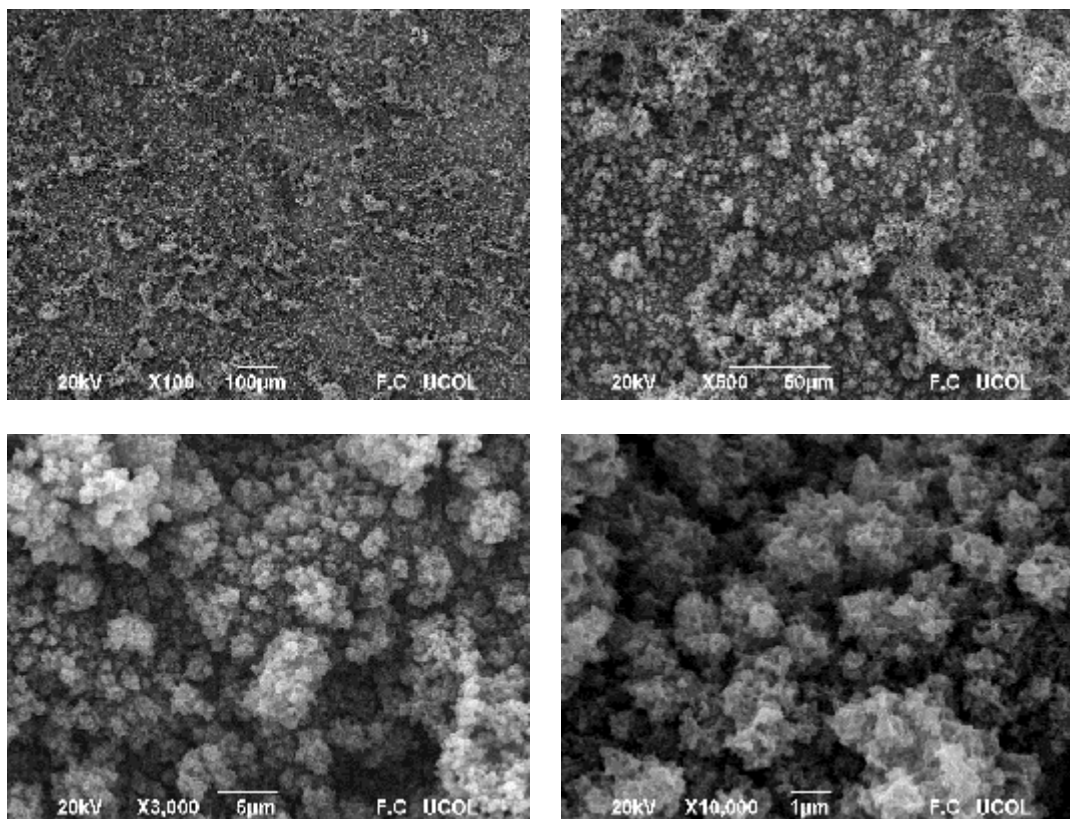


Figura3.107.- Micrografía SEM del material PEDOT sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos.

Respecto al aplicar las pruebas de capacidad de carga no presentan cambios evidentes, manteniendo la superficie estructural, esto se hace evidente en las micrografías presentadas en la Fig. 3.108. Se observa una reorganización estructural, pero se mantiene una gran cantidad de polímero depositado y recubriendo la superficie del sustrato de FTO. Estos resultados coinciden con lo observado en los diferentes estudios previos. En donde el potencial de 1.4 V parece preservar en mayor medida las características del polímero formado. Y no es tan evidente el efecto de la sobreoxidación.

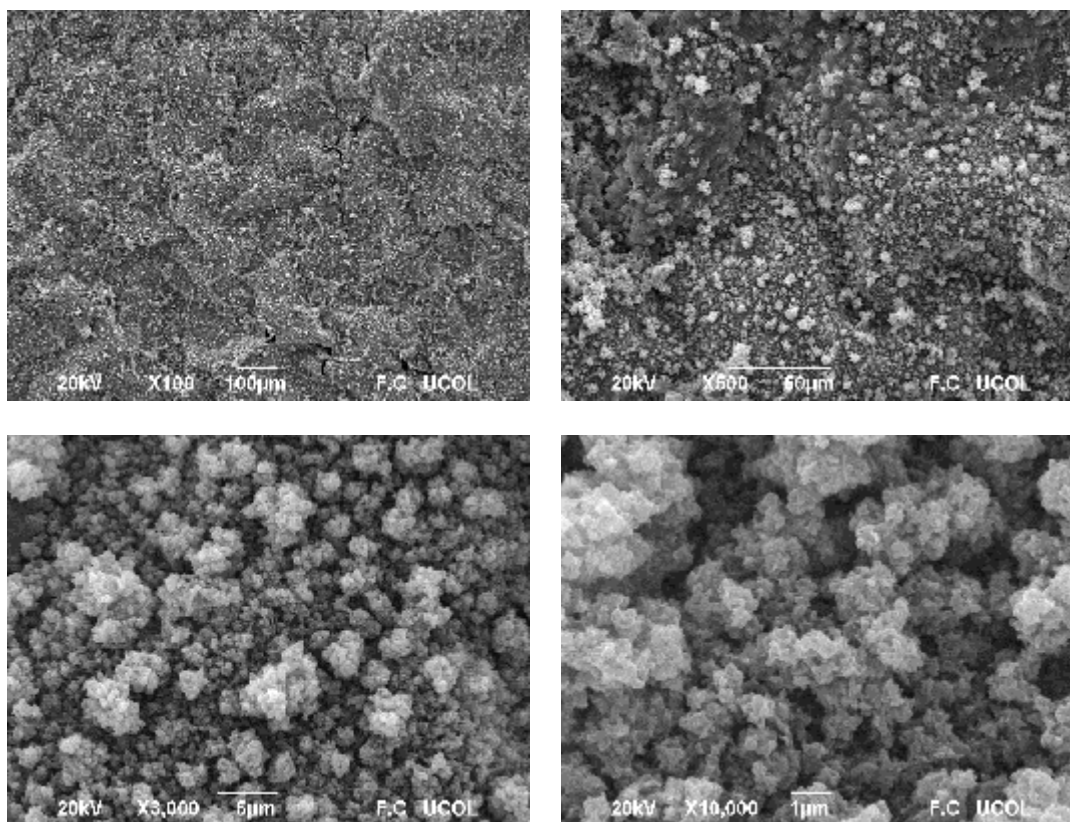


Figura 3.108.- Micrografía SEM del material PEDOT sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos. Después de ser sometido a una caracterización por cronoamperometría.

Se va a observar que el tamaño de las partículas del PEDOT es mayor a los diez micrómetros, encontrando grandes aglomerados en forma de coliflor, esto se observa en la Fig. 3.109 (en el aumento de 3000x se alcanza a apreciar este tamaño de partículas). Este material fue sintetizado en la ventana de potencial 0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl. [26] Las micrografías muestran una gran cantidad de material depositado sobre el sustrato, perseverando el crecimiento en forma de coliflor y con una organización completamente amorfa. Siendo esta estructura característica de estos materiales poliméricos.

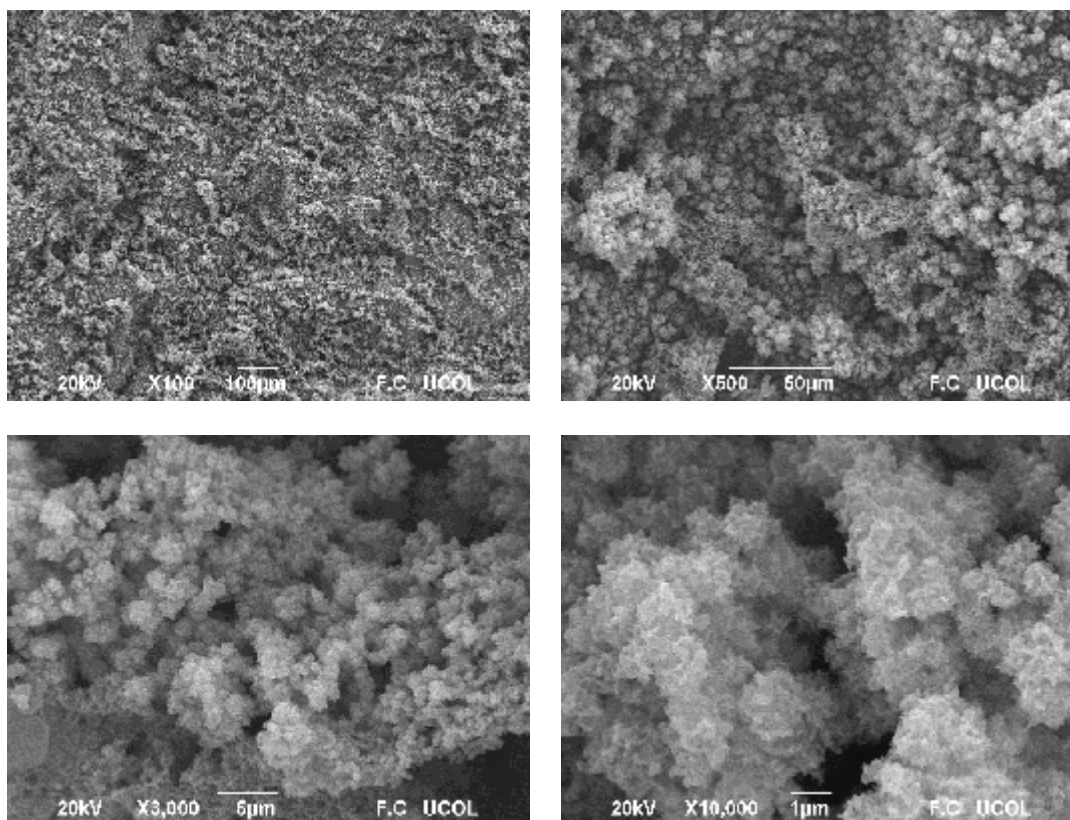


Figura 3.109.- Micrografía SEM del material PEDOT sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos.

La ventana de potencial 0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl fue la más cercana a un potencial de sobreoxidación para los dos materiales, creando de acuerdo a los resultados previos una inestabilidad en la estructura del material, esta inestabilidad se va a observar en cada una de las micrografías de dichos materiales. La Fig. 3.110 muestra en el aumento de 100x como se pierde material, aunque la pérdida no está tan evidente como se mostró en las micrografías obtenidas por AFM.

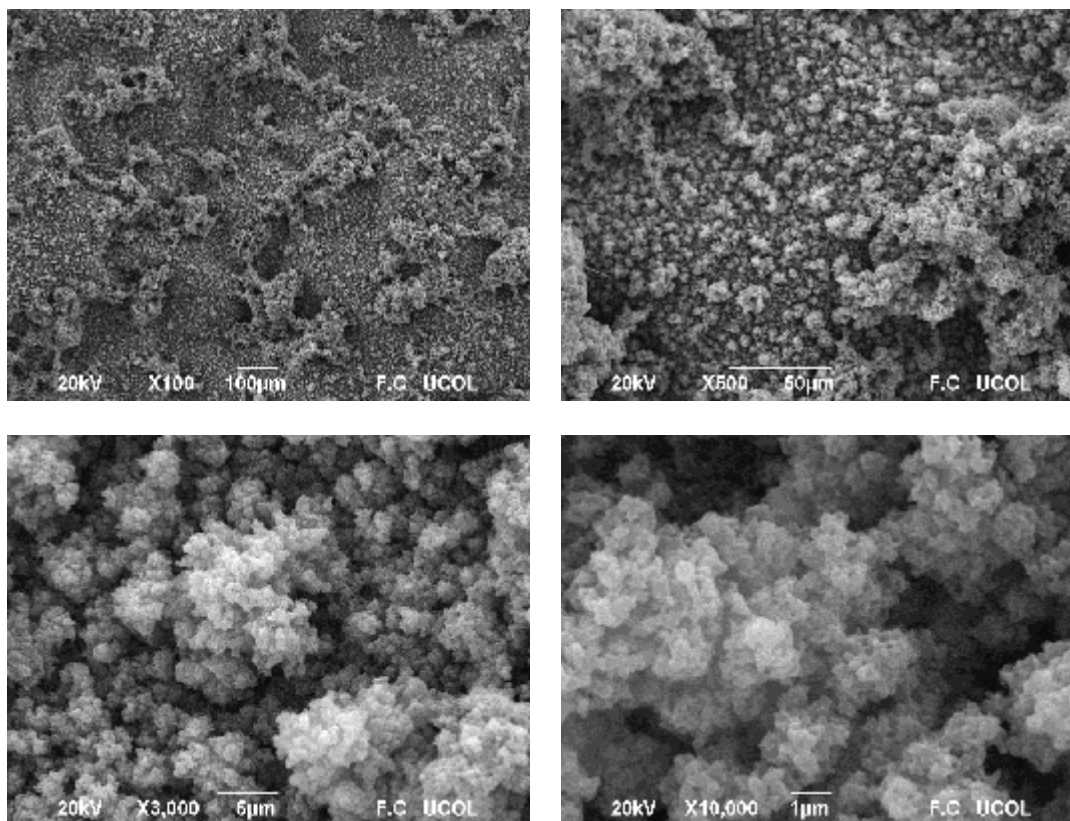


Figura 3.110.- Micrografía SEM del material PEDOT sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos. Después de ser sometido a una caracterización por cronoamperometría.

La cantidad de material que se deposita y la inestabilidad de estos es muy evidente en: los voltamperogramas que resultaron en la síntesis y en las caracterizaciones morfológicas como SEM, AFM y las microscopias ópticas.

El material que mejor se fue depositado en el sustrato FTO fue el PEDOT, sin embargo, fue el material más inestable en las pruebas de estabilidad y capacidad de carga. Es en esta parte donde se justifica la copolimerización con el Pth. Siendo estos más estables y mucho más barato, en comparación con el PEDOT,

En la Fig. 3.111 se aprecia la micrografía por SEM del copolímero Pth/PEDOT sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl. Esta ventana de potencial es donde el politiofeno se depositó en menor cantidad, sin embargo, se puede apreciar el cambio y aumento de la cantidad de material depositado en comparación con su semejante tanto por parte del Pth como por parte del PEDOT. Con un material muy compacto con tamaños de partícula que no pasan los dos micrómetros. Lo cual es un buen indicio respecto a lo buscado en este estudio que consistía en encontrar un efecto sinérgico en el copolímero al unir dos polímeros con propiedades particulares.

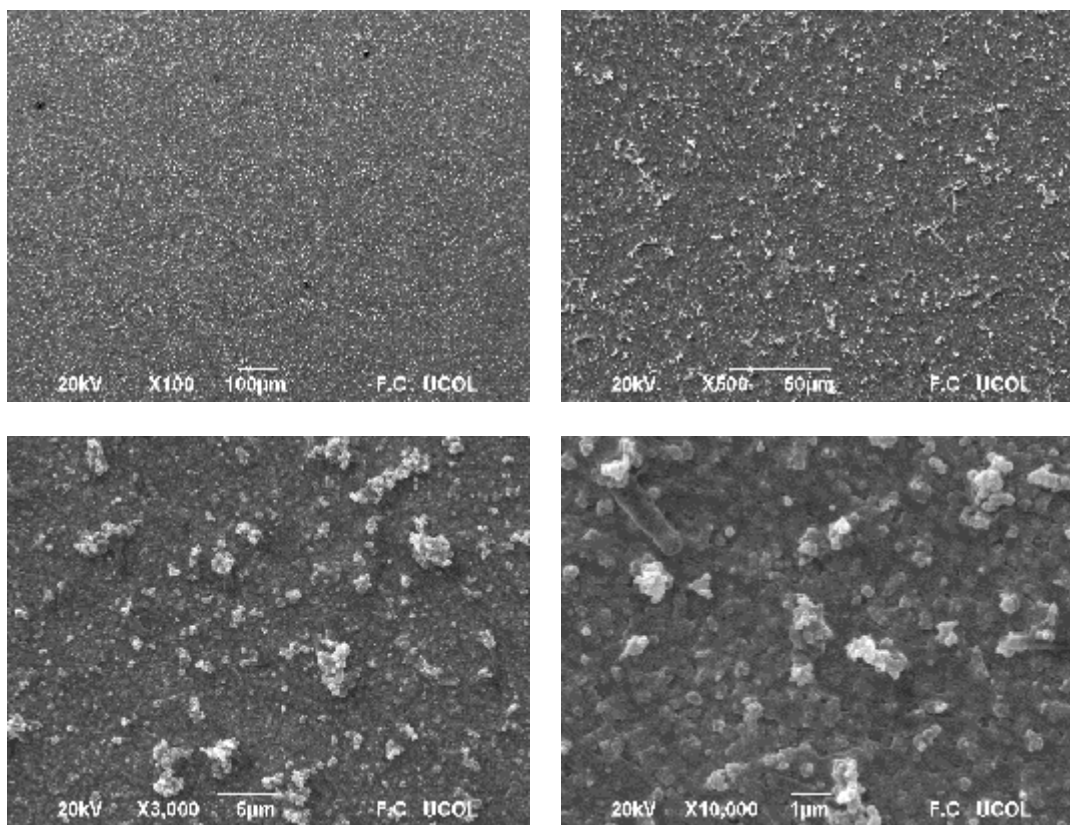


Figura 3.111.- Micrografía SEM del material Copolímero sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos.

Con las pruebas de capacidad de carga este material antes mencionado sufre cambios estructurales muy evidentes en comparación con sus otros dos semejantes. Pero se debe

mencionar que fueron sometidos al doble de ciclos. En la Fig. 3.112 se aprecian los cambios estructurales antes mencionados, más la primera aparición de grietas o fisuras en la técnica de SEM para todos los materiales de Pth, PEDOT y el copolímero. Esto se hace muy evidente en los aumentos de X3000 y X10000. La aparición de estas fracturas puede limitar la conductividad eléctrica del material.

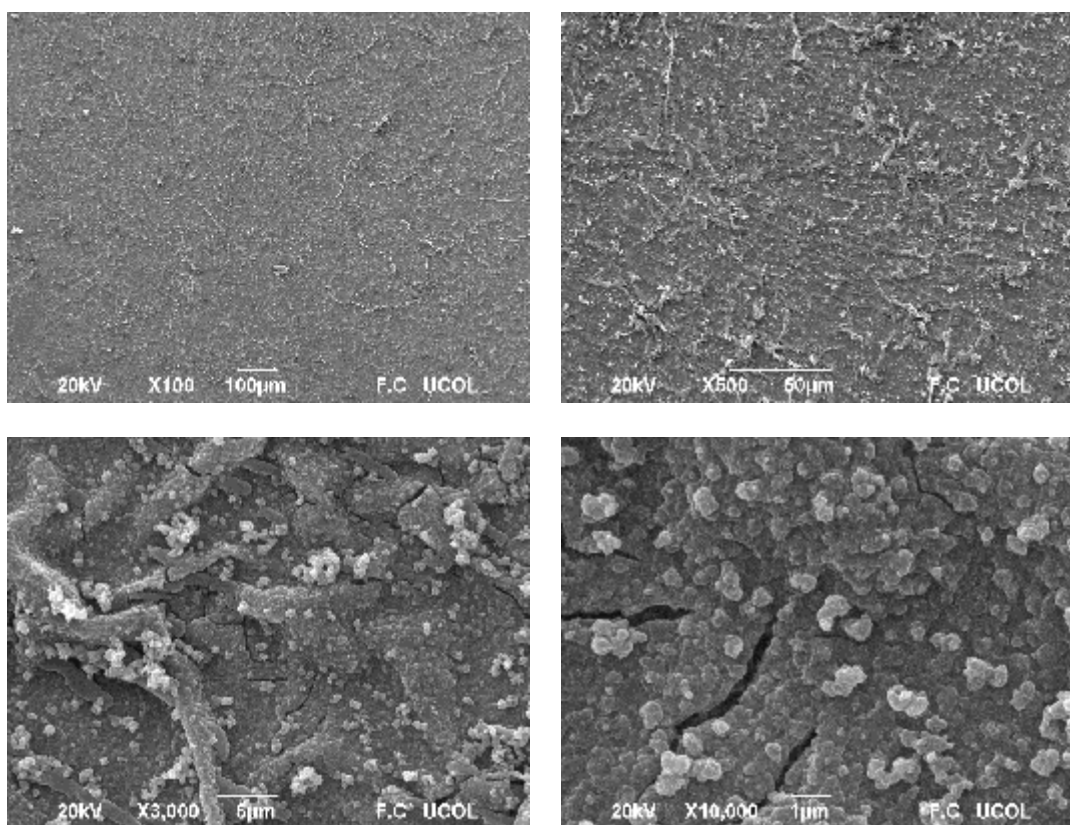


Figura 3.112.- Micrografía SEM del material Copolímero sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.2 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos. Después de ser sometido a una caracterización por cronoamperometría.

La Fig. 3.113 muestra la caracterización del copolímero Pth/PEDOT formado por la electrosíntesis en una ventana de potencial de -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl. Las micrografías muestran una mayor cantidad de aglomerados con tamaños por encima de los cincuenta micrómetros y en forma de coliflor como se aprecia en la Figura 3.113.

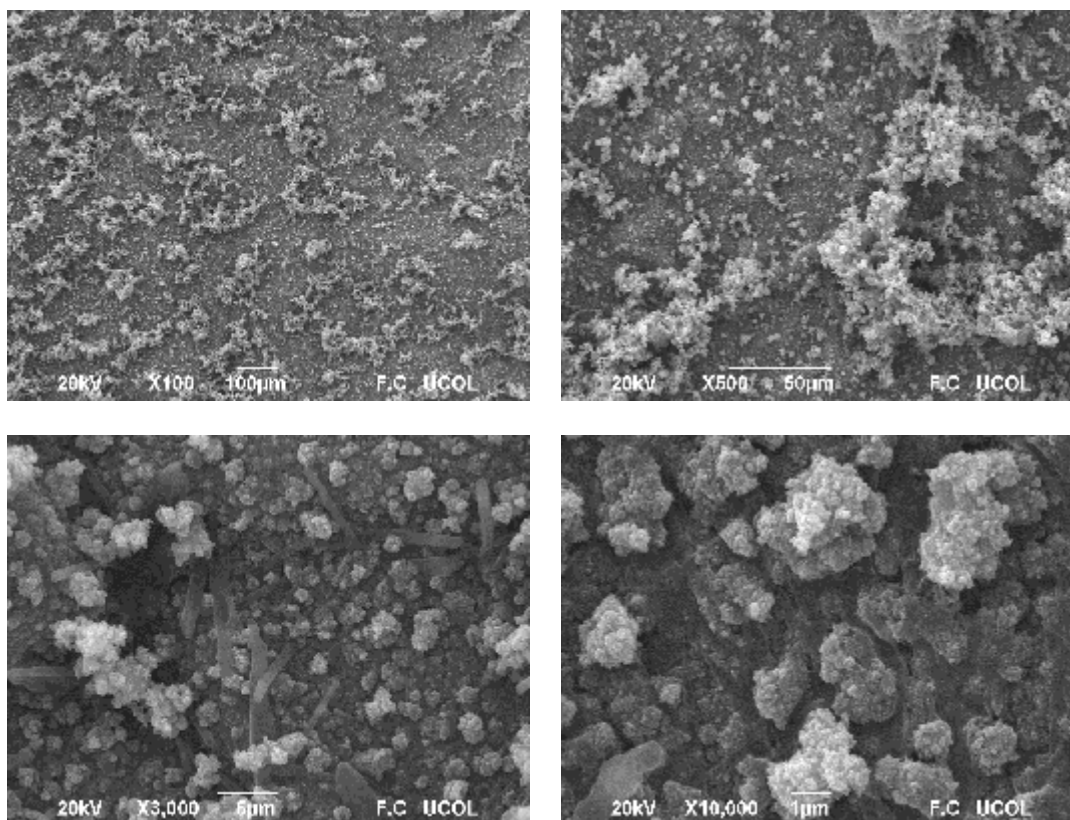


Figura 3.113.- Micrografía SEM del material copolímero sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos.

El cambio estructural sigue siendo evidente. Sin embargo, las pequeñas fisuras encontradas en la ventana de potencial de 1.2 V contra Ag/AgCl no se presentaron en esta ventana de potencial de 1.4 V contra Ag/AgCl. Lo cual habla de una mejor estabilidad para el copolímero sintetizado en la ventana de potencial de -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl todo esto se aprecia en la Figura 3.114. Definiéndose una vez más que el potencial de oxidación de 1.4 V contra Ag/AgCl es el que está ofreciendo un material con las mejores características eléctricas y morfológicas.

Este tipo de estructuras que no sufran daños tan evidentes y fracturas y desgastes por efecto de la carga/descarga serán de importancia en la aplicación de interés, en donde el transporte de especies de litio será de gran relevancia. La conducción de iones fáciles es un aspecto

clave para la aplicación de polímeros conductores en baterías de litio, especialmente en aplicaciones de alta velocidad. Una medida que se utiliza con frecuencia para comparar el transporte iónico en materiales de batería es el coeficiente de difusión. Es importante destacar que la difusión de pequeños aniones al ser órdenes de magnitud más rápidas que la difusión de litio en el polímero. Esto es importante, cuando se utilizan polímeros conductores como materiales de almacenamiento de carga, ya que contrario a los compuestos de inserción de litio de estado sólido estándar. [143]

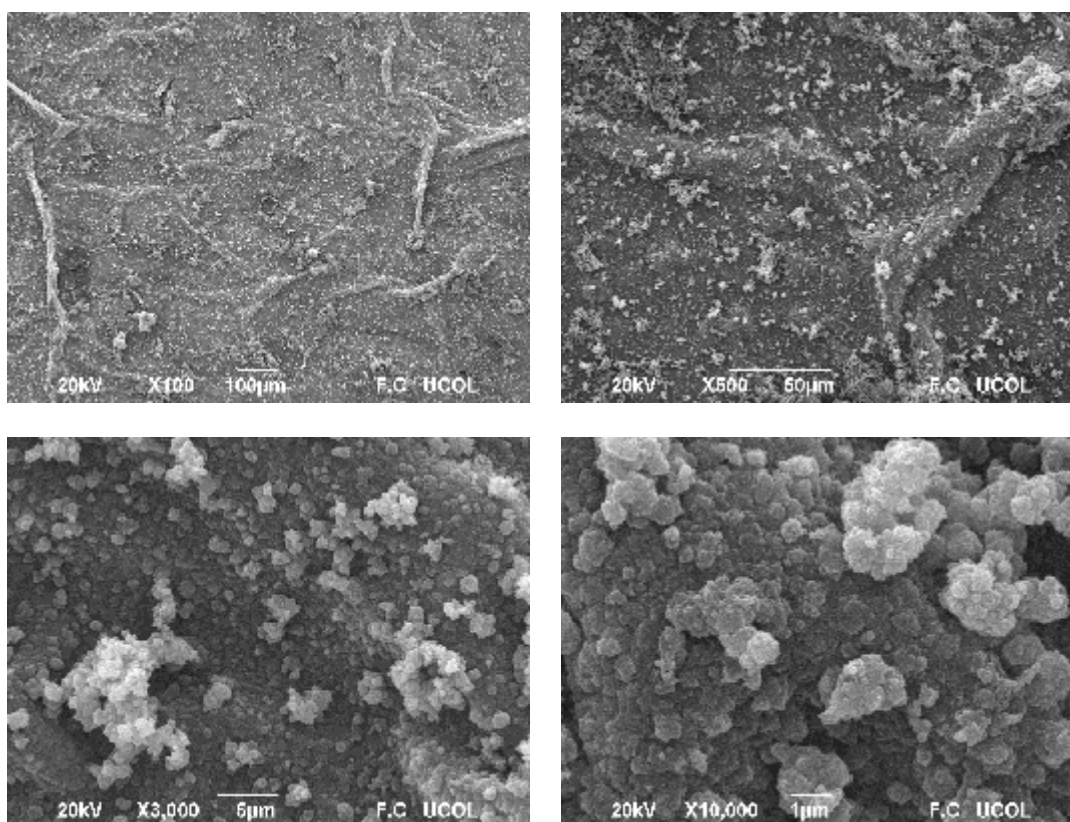


Figura 3.114.- Micrografía SEM del material Copolímero sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos. Después de ser sometido a una caracterización por cronoamperometría.

Por último, el material copolímero sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl tuvo sus particularidades desde la síntesis donde el voltamperograma

revela una sobre oxidación del material que no se presentó en sus semejantes del Pth y del PEDOT. Esta sobre oxidación no es más que la pérdida de control sobre las condiciones de síntesis y como consecuencia afecta las características del material que se deposita. Esto se puede observar en la Fig. 3.115 donde los aglomerados superan a cualquiera de los materiales anteriores en cuanto a material. Con tamaños de partícula por encima de los cinco micrómetros, pero más compactadas.

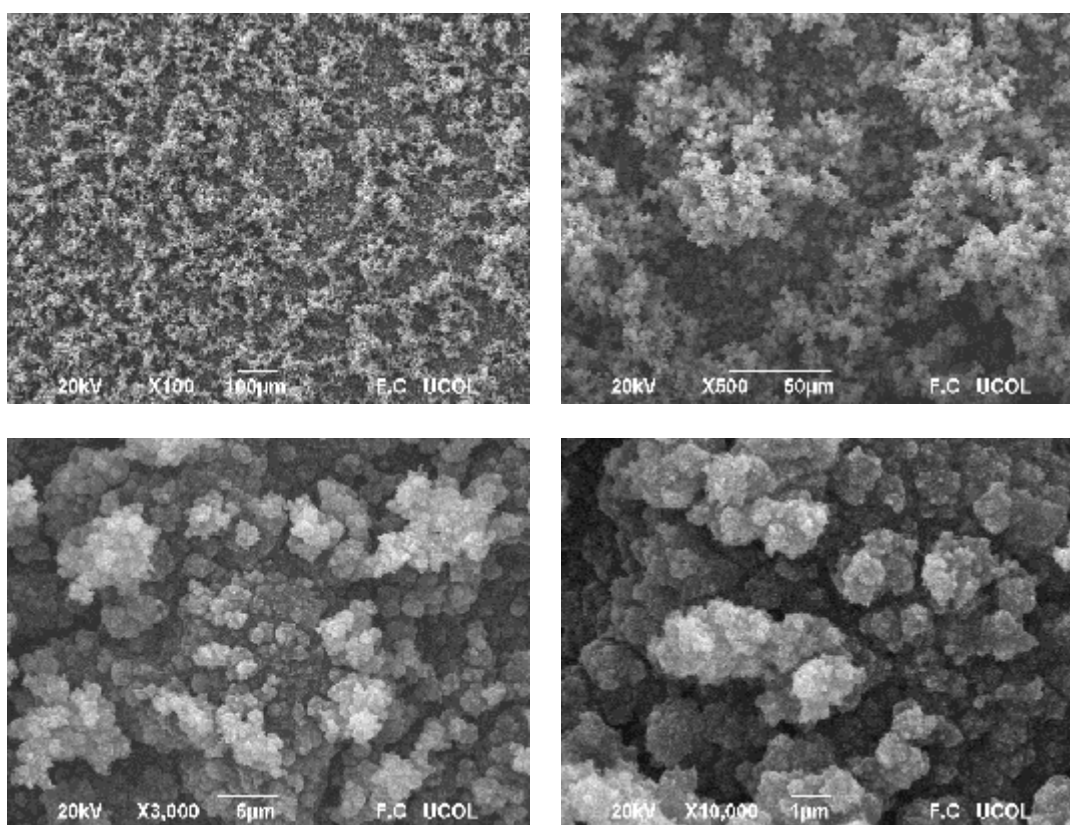


Figura 3.115.- Micrografía SEM del material Copolímero sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos.

Tras la prueba de capacidad de carga gran parte del material se perdió, así como se fueron fraccionando los aglomerados sin evidencia de fisuras o fracturas en la estructura polimérica. Como se puede apreciar en la Fig. 3.116, teniendo un material muy inestable, pero con mucho material depositado antes y después de las pruebas de capacidad de carga.

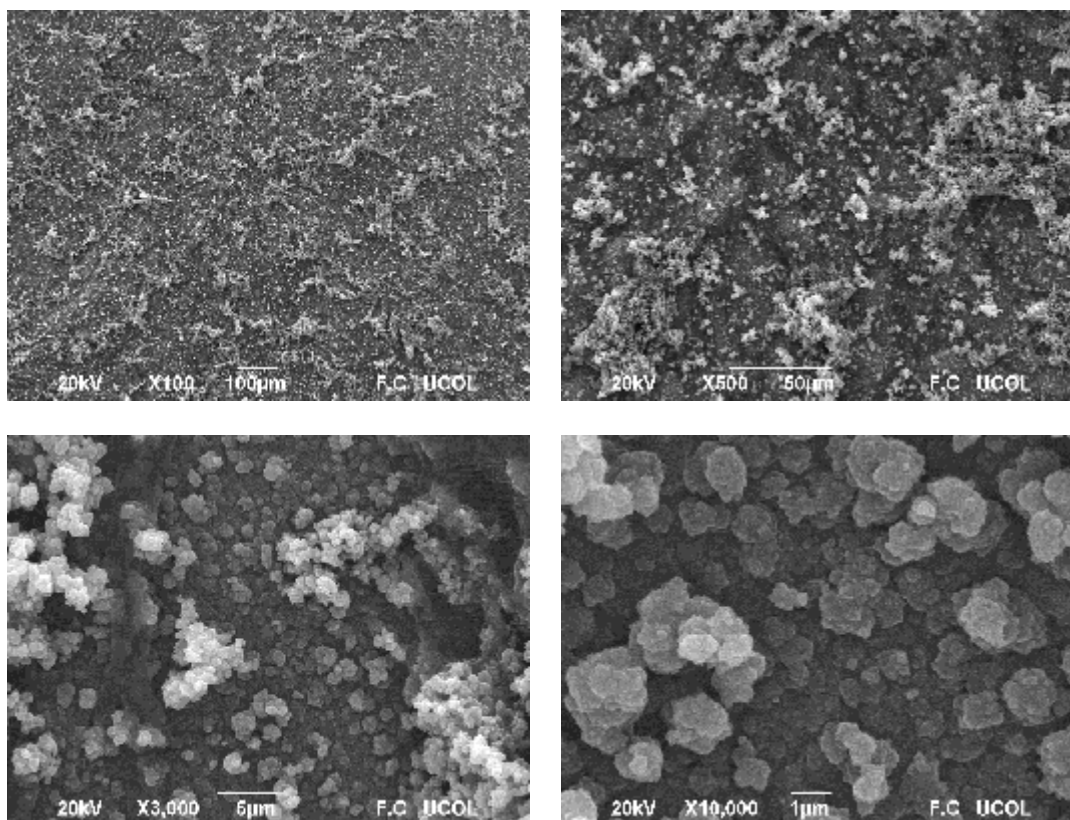


Figura 3.116.- Micrografía SEM del material Copolímero sintetizado en la ventana de potencial -0.2 V a 1.6 V contra Ag/AgCl a diferentes aumentos. Después de ser sometido a una caracterización por cronoamperometría.

Estas imágenes SEM revelan que la morfología del copolímero es diferente de las de sus dos películas de homopolímero correspondientes. El copolímero tiene una superficie específica mucho más grande que la de los homopolímeros de PTh y PEDOT, lo que es beneficioso para mejorar la capacidad específica y la eficiencia coulombica (relacionada con la aplicación de interés).

Los polímeros conductores tienen una serie de propiedades intrínsecas que los hacen especialmente adecuados como componentes en baterías de litio. Sin embargo, la capacidad específica intrínseca es bastante pobre y, por lo tanto, se ha llevado a cabo un amplio

trabajo para modificar el monómero, el método de polimerización, así como añadir una especie electroactiva a la cadena de polímeros o como contraiones.

Se están desarrollando sistemas compuestos alternativos, y algunos de los enfoques más creativos incluyen el uso de polímeros conductores tanto como recubrimientos conductores como la matriz conductora que proporcionan transporte iónico y electrónico entre el colector actual y la partícula electroactiva. De vital importancia para el uso del polímero conductor en baterías de litio es la combinación de capacidades de almacenamiento de carga con buenas conductividades electrónicas e iónicas. Combinado, la realización de polímeros con nuevas estructuras y propiedades son un campo de investigación muy interesante. Además, este campo está en expansión constante, a medida que se continúa la búsqueda de nuevos materiales que puedan almacenar energía de fuentes conocidas como verdes o sustentables y lograr un futuro libre de combustibles fósiles.

En este estudio se propuso utilizar el Pth y el PEDOT con dicha finalidad sintetizando copolímeros con la finalidad de incrementar dicha capacidad intrínseca. Los resultados mostrados muestran un adecuado potencial generado, por encima de algunos valores reportados en la literatura.

3.11 Conclusiones.

Conocer los potenciales de inversión de los monómeros, así como los parámetros para una electro polimerización de estos, permite controlar el depósito del polímero conductor sobre algún sustrato en una síntesis electroquímica.

El electro depósito en la polimerización electroquímica varía según la ventana de potencial utilizada para la electro síntesis en cuanto a material depositado. Con esto varía la conductividad, la capacidad de carga, y la morfología del polímero conductor. Siempre y cuando la ventana de potencial se encuentre en el rango del potencial de inversión necesario para que el monómero se oxide lo suficiente para que polimerice.

Se utilizaron potenciales de -0.2 V a 1.2, 1.4 y 1.6 V contra Ag/AgCl, como ventana de potencial inicial 1.2 V, ventana de potencial intermedia para 1.4 V y ventana de potencial final para los materiales sintetizados en 1.6 V. Todos contra un electrodo de referencia de Ag/AgCl.

Los materiales iniciales fueron de muy bajo depósito del material en comparación con los materiales intermedios y finales. Sin embargo, para que esto se compensara se llevó a cabo la copolimerización de los materiales: Pth y PEDOT obteniendo con éxito un material que mejoro las deficiencias de los polímeros individuales.

El copolímero fue mejorando desde la cantidad de material que se fue depositando sobre el sustrato. Donde el Pth se encargó de mejorar la inestabilidad que presento el PEDOT, incrementando la capacidad de almacenar cargas de los dos materiales juntos y el efecto capacitivo de los mismos. La presencia de los dos materiales en copolimerización permitió la mejor de los materiales este efecto no solo iguala la suma de las capacidades de estos dos materiales si no que las supera. Este es el verdadero efecto sinérgico de la copolimerización.

En cuanto al mejor material resultante para ser considerado como un ánodo en una batería de iones de Litio fue el copolímero sintetizado en la ventana de potencial de -0.2 V a 1.4 V contra Ag/AgCl ya que gracias a las pruebas de capacidad de carga resulto como el material que mejor propiedad tiene para almacenar cargas. Tuvo características singulares como una muy buena cantidad de material depositado ya que cubrió por completo el área del sustrato que fue empleada. También presentó una estabilidad resistente a quinientos ciclos de carga y descarga. La conductividad eléctrica se mantuvo constante durante las pruebas de estabilidad. Igualando la conductividad que presentaron los materiales de PEDOT sintetizados en este trabajo, esto es muy importante ya que el PEDOT es considerado uno de los mejores materiales conductores dentro de la rama de los polímeros conductores.

La copolimerización cumplió con la mejora de los dos polímeros utilizados en este trabajo que son el Pth y el PEDOT. Y a su vez se puede considerar utilizar el Copolímero como un material de ánodo en una batería de iones de Litio.

Bibliografia

- [1] Chhin, D., Padilla-Sampson, L., Lepage, D., Savignac, L., Nazemi, A., & Schougaard, S. B. (2019, September). Conducting Polymers for Batteries. In *Meeting Abstracts* (No. 6, pp. 545-545). The Electrochemical Society.
- [2] Schougaard, S. B., Gauthier, M., Kuss, C., Lepage, D., Liang, G., & Michot, C. (2014). Process to induce polymerization of an organic electronically conductive polymer. *U.S. Patent No. 8,685,566*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [3] Muench, S., Wild, A., Friebe, C., Häupler, B., Janoschka, T., & Schubert, U. S. (2016). Polymer-based organic batteries. *Chemical reviews*, *116*(16), 9438-9484.
- [4] Massoumi, B., & Jaymand, M. (2016). Conducting poly (vinyl chloride)-graft-polythiophene: synthesis, characterization, and materials properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *27*(3), 2267-2275.
- [5] Kim, J., Lee, J., You, J., Park, M. S., Al Hossain, M. S., Yamauchi, Y., & Kim, J. H. (2016). Conductive polymers for next-generation energy storage systems: recent progress and new functions. *Materials Horizons*, *3*(6), 517-535.
- [6] Ning, C., Zhou, Z., Tan, G., Zhu, Y., & Mao, C. (2018). Electroactive polymers for tissue regeneration: Developments and perspectives. *Progress in polymer science*, *81*, 144-162.
- [7] Cai, Z., Geng, M., & Tang, Z. (2004). Novel battery using conducting polymers: Polyindole and polyaniline as active materials. *Journal of materials science*, *39*(12), 4001-4003.
- [8] Song, J. Y., Wang, Y. Y., & Wan, C. C. (1999). Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of power sources*, *77*(2), 183-197.
- [9] Zhang, L., Du, W., Nautiyal, A., Liu, Z., & Zhang, X. (2018). Recent progress on nanostructured conducting polymers and composites: synthesis, application and future aspects. *Science China Materials*, *61*(3), 303-352.
- [10] Park, H. S., Ko, S. J., Park, J. S., Kim, J. Y., & Song, H. K. (2013). Redox-active charge carriers of conducting polymers as a tuner of conductivity and its potential

- window. *Scientific reports*, 3, 2454.
- [11] Yang, L., Huang, X., Gogoll, A., Strømme, M., & Sjödin, M. (2016). Conducting redox polymer based anode materials for high power electrical energy storage. *Electrochimica Acta*, 204, 270-275.
- [12] Lee, S. H., Kim, Y. S., & Kim, J. H. (2014). Synthesis of polythiophene/poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) nanocomposites and their application in thermoelectric devices. *Journal of electronic materials*, 43(9), 3276-3282.
- [13] Hui, Y., Bian, C., Wang, J., Tong, J., & Xia, S. (2017). Comparison of Two Types of Overoxidized PEDOT Films and Their Application in Sensor Fabrication. *Sensors*, 17(3), 628.
- [14] Yang, Q., Zhang, Y., Li, H., Zhang, Y., Liu, M., Luo, J., Tan, L., Tang, H., Yao, S. (2010). Electrochemical copolymerization study of o-toluidine and o-aminophenol by the simultaneous EQCM and in situ FTIR spectroelectrochemistry. *Talanta*, 81(1-2), 664-672.
- [15] Ustamehmetoglu, B., Demir, F., & Sezer, E. (2013). Electrochemical copolymerization of benzothiophene with thiophene. *Progress in Organic Coatings*, 76(11), 1515-1521.
- [16] Li, X., Lu, M., & Li, H. (2002). Electrochemical copolymerization of pyrrole and thiophene nanofibrils using template-synthesis method. *Journal of applied polymer science*, 86(10), 2403-2407.
- [17] Sari, B., & Talu, M. (1998). Electrochemical copolymerization of pyrrole and aniline. *Synthetic Metals*, 94(2), 221-227.
- [18] Reynolds, J. R., Poropatic, P. A., & Toyooka, R. L. (1987). Electrochemical copolymerization of pyrrole with N-substituted pyrroles. Effect of composition on electrical conductivity. *Macromolecules*, 20(5), 958-961.
- [19] Gicevicius, M., Kucinski, J., Ramanaviciene, A., & Ramanavicius, A. (2019). Tuning the optical pH sensing properties of polyaniline-based layer by electrochemical copolymerization of aniline with o-phenylenediamine. *Dyes and Pigments*.
- [20] Ruckenstein, E., Park, J. S., & Yang, S. (2019). 1 Conductive Polymer Composites. *Concentrated Emulsion Polymerization*, 1.

- [21] Xu, J., Nie, G., Zhang, S., Han, X., Hou, J., & Pu, S. (2005). Electrochemical copolymerization of indole and 3, 4-ethylenedioxythiophene. *Journal of materials science*, 40(11), 2867-2873.
- [22] Tabrizi, M. A., & Ebrahimi, L. (2014). The electrochemical copolymerization of diphenylamine and p-phenylenediamine and its use as a modified electrode for amperometric determination of iodate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 724, 8-14.
- [23] Popov, A., Brasiunas, B., Mikoliunaite, L., Bagdziunas, G., Ramanavicius, A., & Ramanaviciene, A. (2019). Comparative study of polyaniline (PANI), poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT) and PANI-PEDOT films electrochemically deposited on transparent indium thin oxide based electrodes. *Polymer*, 172, 133-141.
- [24] Barak, M. (Ed.). (1980). *Electrochemical power sources: primary and secondary batteries* (No. 1). IET.
- [25] Andre, D., Nuernberger, S., Roth, J. O., Schneider, S., Schuenemann, D., Stiaszny, B., ... & Zugmann, S. (2019). *U.S. Patent Application No. 16/262,099*.
- [26] Tang, S., & Edman, L. (2017). Light-emitting electrochemical cells: a review on recent progress. In *Photoluminescent Materials and Electroluminescent Devices* (pp. 375-395). Springer, Cham.
- [27] Megahed, S., & Scrosati, B. (1994). Lithium-ion rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 51(1-2), 79-104.
- [28] Tang, Y., Zhang, Y., Li, W., Ma, B., & Chen, X. (2015). Rational material design for ultrafast rechargeable lithium-ion batteries. *Chemical Society Reviews*, 44(17), 5926-5940.
- [29] Yoshio, M., Brodd, R. J., & Kozawa, A. (2009). *Lithium-ion batteries* (Vol. 1). New York: Springer.
- [30] Compton, O. C., Egan, M., Kanakaraj, R., Higgins, T. B., & Nguyen, S. T. (2012). Conductivity through polymer electrolytes and its implications in lithium-ion batteries: real-world application of periodic trends. *Journal of Chemical Education*, 89(11), 1442-1446.
- [31] Tang, M., Li, H., Wang, E., & Wang, C. (2018). Carbonyl polymeric electrode

- materials for metal-ion batteries. *Chinese Chemical Letters*, 29(2), 232-244.
- [32] Otero, T. F. (2003). Polímeros conductores: síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas. *Revista Iberoamericana de polímeros*, 4(4), 1-32.
- [33] Zhang, C., He, Y., Mu, P., Wang, X., He, Q., Chen, Y., ... & Jiang, J. X. (2018). Toward High Performance Thiophene-Containing Conjugated Microporous Polymer Anodes for Lithium-Ion Batteries through Structure Design. *Advanced Functional Materials*, 28(4), 1705432.
- [34] Awuzie, C. I. (2017). Conducting polymers. *Materials Today: Proceedings*, 4(4), 5721-5726.
- [35] Krompiec, S., Filapek, M., Grudzka, I., Kula, S., Słodek, A., Skórka, Ł., ... & Lapkowski, M. (2013). An ambipolar behavior of novel ethynyl-bridged polythiophenes—A comprehensive study. *Synthetic Metals*, 165, 7-16.
- [36] Liu, R., & Liu, Z. (2009). Polythiophene: Synthesis in aqueous medium and controllable morphology. *Chinese Science Bulletin*, 54(12), 2028-2032.
- [37] Chandrasekhar, P. (1999). *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*.
- [38] Yang, L., Huang, X., Gogoll, A., Strømme, M., & Sjödin, M. (2016). Conducting redox polymer based anode materials for high power electrical energy storage. *Electrochimica Acta*, 204, 270-275.
- [39] Tekbaşoğlu, T. Y., Soganci, T., Ak, M., Koca, A., & Şener, M. K. (2017). Enhancing biosensor properties of conducting polymers via copolymerization: Synthesis of EDOT-substituted bis (2-pyridylimino) isoindolato-palladium complex and electrochemical sensing of glucose by its copolymerized film. *Biosensors and Bioelectronics*, 87, 81-88.
- [40] Inzelt, G., Pineri, M., Schultze, J. W., & Vorotyntsev, M. A. (2000). Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects. *Electrochimica Acta*, 45(15-16), 2403-2421.
- [41] Inzelt, G. (2012). *Conducting polymers: a new era in electrochemistry*. Springer Science & Business Media.
- [42] Scrosati, B. (1988). Electrochemical properties of conducting polymers. *Progress in Solid State Chemistry*, 18(1), 1-77.

- [43] [20] U. Bulut and L. Toppare, "EUROPEAN POLYMER Synthesis , characterization and electrochromic properties of conducting copolymers of 3-thiophene carboxylate with thiophene and pyrrole," vol. 40, pp. 2421–2426, 2004.
- [44] Sayah, A., Habelhames, F., Bahloul, A., Nessark, B., Bonnassieux, Y., Tendelier, D., & El Jouad, M. (2018). Electrochemical synthesis of polyaniline-exfoliated graphene composite films and their capacitance properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 818, 26-34.
- [45] Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2017). A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197-206.
- [46] Compton, R. G., Laing, M. E., Ledwith, A., & Abu-Abdoun, I. I. (1988). Polymer-coated electrodes: cyclic voltammetry and chronoamperometry of non-ideal systems—the anodic oxidation of poly (4-vinyl-triphenylamine) films. *Journal of applied electrochemistry*, 18(3), 431-440.
- [47] Dickinson, E. J., Streeter, I., & Compton, R. G. (2008). Chronoamperometry and cyclic voltammetry at conical electrodes, microelectrodes, and electrode arrays: theory. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(13), 4059-4066.
- [48] Al-Owais, A. A., & El-Hallag, I. S. (2019). Voltammetric and chronoamperometric studies of aniline electropolymerization in different aqueous sulfuric acid solutions. *Polymer Bulletin*, 76(9), 4571-4584.
- [49] Du, X., & Wang, Z. (2003). Effects of polymerization potential on the properties of electrosynthesized PEDOT films. *Electrochimica Acta*, 48(12), 1713-1717.
- [50] Olmstead, M. L., Hamilton, R. G., & Nicholson, R. S. (1969). Theory of cyclic voltammetry for a dimerization reaction initiated electrochemically. *Analytical Chemistry*, 41(2), 260-267.
- [51] Forster, R. J., & Cumba, L. R. (2018). Cyclic Voltammetry of Organic Compounds.
- [52] Roth, D. L. (2006). Literature Searching Methodology. *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*.
- [53] Zhuzhelskii, D. V., Tolstopjatova, E. G., Eliseeva, S. N., Ivanov, A. V., Miao, S., & Kondratiev, V. V. (2019). Electrochemical properties of PEDOT/WO₃ composite

- films for high performance supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 299, 182-190.
- [54] Török, P., & Kao, F. J. (Eds.). (2007). *Optical imaging and microscopy: techniques and advanced systems* (Vol. 87). Springer.
- [55] Bracco, G., & Holst, B. (Eds.). (2013). *Surface science techniques*. Springer Science & Business Media.
- [56] Haynes, R. (2013). *Optical microscopy of materials*. Springer Science & Business Media.
- [57] Russell, P., Batchelor, D., & Thornton, J. (2001). SEM and AFM: complementary techniques for high resolution surface investigations. *Veeco Instruments Inc., AN46, Rev A, 1*, 2004.
- [58] Alberti, G., & Nuzzaci, G. (1996). 1.6. 5 SEM and TEM techniques. In *World Crop Pests* (Vol. 6, pp. 399-410). Elsevier.
- [59] Robinson, D. G., Ehlers, U., Herken, R., Herrmann, B., Mayer, F., & Schürmann, F. W. (1987). Methods for SEM. In *Methods of Preparation for Electron Microscopy* (pp. 145-171). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [60] Kálmán, E., Nagy, P. M., Csanády, Á., Papp, K., Csorbai, H., Hunyadi, C., & Telegdi, J. (2003). AFM and SEM: Competing or complementary techniques?. In *Materials Science Forum* (Vol. 414, pp. 241-252). Trans Tech Publications.
- [61] Johnson, D., Hilal, N., & Bowen, W. R. (2009). Basic principles of atomic force microscopy. In *Atomic force microscopy in process engineering* (pp. 1-30). Elsevier Ltd.
- [62] Friedbacher, G., & Bubert, H. (Eds.). (2011). *Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications*. John Wiley & Sons.
- [63] McClelland, G. M., Erlandsson, R., & Chiang, S. (1987). Atomic force microscopy: General principles and a new implementation. In *Review of progress in quantitative nondestructive evaluation* (pp. 1307-1314). Springer, Boston, MA.
- [64] Sakai, K. (2019). Atomic Force Microscope (AFM). In *Measurement Techniques and Practices of Colloid and Interface Phenomena* (pp. 51-57). Springer, Singapore.
- [65] Guo, X., Jiang, X., Zhu, Y., & Zhuang, S. (2019). Unified Description on Principles

- of Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Terahertz Time-Domain Spectroscopy. *Infrared Physics & Technology*.
- [66] Doyle, W. M. (1992). Principles and applications of Fourier transform infrared (FTIR) process analysis. *Process Control Qual*, 2(1), 11-41.
- [67] Ismail, A. A., van de Voort, F. R., & Sedman, J. (1997). Fourier transform infrared spectroscopy: principles and applications. In *Techniques and instrumentation in analytical chemistry* (Vol. 18, pp. 93-139). Elsevier.
- [68] Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., & Rahman, M. A. (2017). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. In *Membrane Characterization* (pp. 3-29). Elsevier.
- [69] Berthomieu, C., & Hienerwadel, R. (2009). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Photosynthesis research*, 101(2-3), 157-170.
- [70] Davidson, R. G. (1992). Polymer degradation studies by FTIR. In *Progress in Pacific Polymer Science 2* (pp. 101-111). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [71] Tüken, T., Yazıcı, B., & Erbil, M. (2005). Electrochemical synthesis of polythiophene on nickel coated mild steel and corrosion performance. *Applied Surface Science*, 239(3-4), 398-409.
- [72] Krische, B., & Zagorska, M. (1989). Overoxidation in conducting polymers. *Synthetic Metals*, 28(1-2), 257-262.
- [73] Pud, A. A. (1994). Stability and degradation of conducting polymers in electrochemical systems. *Synthetic metals*, 66(1), 1-18.
- [74] Refaey, S. A. M., Schwitzgebel, G., & Schneider, O. (1999). Electrochemical impedance studies on oxidative degradation, overoxidative degradation, deactivation and reactivation of conducting polymers. *Synthetic metals*, 98(3), 183-192.
- [75] Fan, J., Rezaie, S. S., Facchini-Rakovich, M., Gudi, D., Montemagno, C., & Gupta, M. (2019). Tuning PEDOT: PSS conductivity to obtain complementary organic electrochemical transistor. *Organic Electronics*, 66, 148-155.
- [76] Páramo-García, U., Ibanez, J. G., & Batina, N. (2011). Electrochemical modulation of the thickness of polypyrrole films by using different anionic dopants. *Int J Electrochem Sci*, 6, 5172-88.

- [77] Kissinger, P. T., & Heineman, W. R. (1983). Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9), 702.
- [78] Kousik, G., Pitchumani, S., & Renganathan, N. G. (2001). Electrochemical characterization of polythiophene-coated steel. *Progress in organic coatings*, 43(4), 286-291.
- [79] Otero, T. F., & de Larreta-Azelain, E. (1988). Electrochemical generation of polythiophene films on platinum electrodes. *Polymer*, 29(8), 1522-1527.
- [80] El Guerraf, A., Jadi, S. B., Bouabdallaoui, M., Aouzal, Z., Bazzaoui, M., Aubard, J., ... & Bazzaoui, E. A. (2019). Investigation of the geometry and anchoring mode of conducting polythiophene films electrosynthesized on aluminium working electrodes. *Materials Today: Proceedings*.
- [81] Palma-Cando, A., Rendón-Enríquez, I., Tausch, M., & Scherf, U. (2019). Thin Functional Polymer Films by Electropolymerization. *Nanomaterials*, 9(8), 1125.
- [82] Si, P., Chi, Q., Li, Z., Ulstrup, J., Møller, P. J., & Mortensen, J. (2007). Functional polythiophene nanoparticles: size-controlled electropolymerization and ion selective response. *Journal of the American Chemical Society*, 129(13), 3888-3896.
- [83] Xia, C., Fan, X., Park, M. K., & Advincula, R. C. (2001). Ultrathin film electrodeposition of polythiophene conjugated networks through a polymer precursor route. *Langmuir*, 17(25), 7893-7898.
- [84] Janiszewska, L., & Osteryoung, R. A. (1987). Electrochemistry of polythiophene and polybithiophene films in ambient temperature molten salts. *Journal of the Electrochemical Society*, 134(11), 2787-2794.
- [85] Waltman, R. J., & Bargon, J. (1986). Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology. *Canadian Journal of Chemistry*, 64(1), 76-95.
- [86] Sarac, A. S., Sarioglan, S. O., Dziomba, T., & Sezer, E. (2007). Synthesis and electrocoating of indole–thiophene comonomer on carbon fiber microelectrode, and surface topography by AFM. *European polymer journal*, 43(8), 3392-3399.
- [87] Zhu, M., Eyraud, M., Le Rouzo, J., Ahmed, N. A., Boule'h, F., Alfonso, C., ... &

- Flory, F. (2015). Simple approach for the fabrication of PEDOT-coated Si nanowires. *Beilstein journal of nanotechnology*, 6(1), 640-650.
- [88] Heinze, J., Frontana-Uribe, B. A., & Ludwigs, S. (2010). Electrochemistry of Conducting Polymers— Persistent Models and New Concepts. *Chemical Reviews*, 110(8), 4724-4771.
- [89] Funt, B. L., & Lowen, S. V. (1985). Mechanistic studies of the electropolymerization of 2, 2'-bithiophene and of pyrrole to form conducting polymers. *Synthetic metals*, 11(3), 129-137.
- [90] Atwani, O., Baristiran, C., Erden, A., & Sonmez, G. (2008). A stable, low band gap electroactive polymer: Poly (4, 7-dithien-2-yl-2, 1, 3-benzothiadiazole). *Synthetic Metals*, 158(3-4), 83-89.
- [91] Palma-Cando, A., Rendón-Enríquez, I., Tausch, M., & Scherf, U. (2019). Thin Functional Polymer Films by Electropolymerization. *Nanomaterials*, 9(8), 1125.
- [92] Yang, L., Huang, X., Gogoll, A., Strømme, M., & Sjödin, M. (2016). Conducting redox polymer based anode materials for high power electrical energy storage. *Electrochimica Acta*, 204, 270-275.
- [93] Shi, H., Liu, C., Xu, J., Song, H., Lu, B., Jiang, F., ... & Jiang, Q. (2013). Facile fabrication of PEDOT: PSS/polythiophenes bilayered nanofilms on pure organic electrodes and their thermoelectric performance. *ACS applied materials & interfaces*, 5(24), 12811-12819.
- [94] Patil, B. H., Jagadale, A. D., & Lokhande, C. D. (2012). Synthesis of polythiophene thin films by simple successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method for supercapacitor application. *Synthetic Metals*, 162(15-16), 1400-1405.
- [95] Serrano Quezada, T. E., & Gómez de la Fuente, I. (2012). Síntesis de politiofeno vía oxidación química. *Química Hoy*, 2(4).
- [96] Lacerda, G. R. D. B. S., Calado, C. R., & Calado, H. D. R. (2019). Electrochromic and electrochemical properties of copolymer films based on EDOT and phenylthiophene derivatives. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 23(3), 823-835.
- [97] Hergué, N., & Frère, P. (2007). Synthesis of 3, 4-alkoxythieno [2, 3-b] thiophene derivatives. The first block copolymer associating the 3, 4-ethylenedioxythieno [2, 3-

- b] thiophene (EDOT_hT) unit with 3, 4-ethylenedioxythiophene (EDOT) moieties. *Organic & biomolecular chemistry*, 5(21), 3442-3449.
- [98] Li, W., Chen, L., Pan, Y., Yan, S., Dai, Y., Liu, J., ... & Zhang, C. (2017). Electrochromic Properties of Polymers/Copolymers via Electrochemical Polymerization Based on Star-Shaped Thiophene Derivatives with Different Central Cores. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(4), E84-E89.
- [99] Kros, A., Nolte, R. J., & Sommerdijk, N. A. (2002). Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)-based copolymers for biosensor applications. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40(6), 738-747.
- [100] Hu, B., Li, C., Liu, Z., Zhang, X., Luo, W., & Jin, L. (2019). Synthesis and multi-electrochromic properties of asymmetric structure polymers based on carbazole-EDOT and 2, 5-dithienylpyrrole derivatives. *Electrochimica Acta*, 305, 1-10.
- [101] Liu, F. H., Bai, J., Yu, G., Ma, F. H., Hou, Y. J., & Niu, H. J. (2019). Synthesis, electrochromic properties and flash memory behaviors of novel DAD polyazomethines containing EDOT and thiophene units. *Organic Electronics*, 105538.
- [102] Kumarraja, M., & Pitchumani, K. (2004). Simple and efficient reduction of nitroarenes by hydrazine in faujasite zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 265(2), 135-139.
- [103] Jiang, C., Chen, G., & Wang, X. (2012). High-conversion synthesis of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) by chemical oxidative polymerization. *Synthetic Metals*, 162(21-22), 1968-1971.
- [104] Shi, J. Y., Yi, C. W., & Kim, K. (2010). An Investigation of LiFePO₄/Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) Composite Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 31(9), 2698-2700.
- [105] Sakmeche, N., Aeiyaeh, S., Aaron, J. J., Jouini, M., Lacroix, J. C., & Lacaze, P. C. (1999). Improvement of the electrosynthesis and physicochemical properties of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) using a sodium dodecyl sulfate micellar aqueous medium. *Langmuir*, 15(7), 2566-2574.
- [106] Seo, K. I., & Chung, I. J. (2000). Reaction analysis of 3, 4-ethylenedioxythiophene

- with potassium persulfate in aqueous solution by using a calorimeter. *Polymer*, *41*(12), 4491-4499.
- [107] Kvarnström, C., Neugebauer, H., Blomquist, S., Ahonen, H. J., Kankare, J., & Ivaska, A. (1999). In situ spectroelectrochemical characterization of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene). *Electrochimica Acta*, *44*(16), 2739-2750.
- [108] Okamoto, H., & Kotaka, T. (1998). Structure and properties of polyaniline films prepared via electrochemical polymerization. I: Effect of pH in electrochemical polymerization media on the primary structure and acid dissociation constant of product polyaniline films. *Polymer*, *39*(18), 4349-4358.
- [109] Okamoto, H., & Kotaka, T. (1999). Effect of counter ions in electrochemical polymerization media on the structure and responses of the product polyaniline films III. Structure and properties of polyaniline films prepared via electrochemical polymerization. *Polymer*, *40*(2), 407-417.
- [110] Wallace, G. G., Teasdale, P. R., Spinks, G. M., & Kane-Maguire, L. A. (2008). *Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems*. CRC press.
- [111] Lee, M. S., Lee, S. B., Lee, J. Y., Kang, H. S., Kang, H. S., Joo, J., & Epstein, A. J. (2003). All-polymer FET based on simple photolithographic micro-patterning of electrically conducting polymer. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, *405*(1), 171-178.
- [112] Fomo, G., Waryo, T., Feleni, U., Baker, P., & Iwuoha, E. (2019). Electrochemical Polymerization. *Functional Polymers*, 105-131.
- [113] Iglesias, R., Lago, A., Nogueiras, A., Martínez-Peñalver, C., Marcos, J., Quintans, C., ... & Valdés, M. D. (2012). Modelado y simulación de una batería de ion-litio comercial multicelda. *Seminário anual de automática, electrónica industrial e instrumentación*, *19*.
- [114] D Li, R. E. N., Lixin, W. A. N. G., Haoyuan, A. N., & Fuqiang, Z. H. A. N. G. (2007). Study of lithium/polypyrrole secondary batteries with Lithium as cathode and polypyrrole anode. *Rare Metals*, *26*(6), 591-600.
- [115] Band, L. E. (1989). Spatial aggregation of complex terrain. *Geographical Analysis*, *21*(4), 279-293.
- [116] K.V. Mardia. (1972). Statistics of Directional Data. *Academic Press, London (1972)*.

- [117] Fingleton, B., & Upton, G. J. (1985). *Spatial Data Analysis by Example*. John Wiley.
- [118] Jonda, C., Mayer, A. B. R., Stolz, U., Elschner, A., & Karbach, A. (2000). Surface roughness effects and their influence on the degradation of organic light emitting devices. *Journal of Materials Science*, 35(22), 5645-5651.
- [119] Carneiro, K., Jensen, C. P., Jørgensen, J. F., Garnoes, J., & McKeown, P. A. (1995). Roughness parameters of surfaces by atomic force microscopy. *CIRP annals*, 44(1), 517-522.
- [120] Yu, J., & Namba, Y. (1998). Atomic surface roughness. *Applied physics letters*, 73(24), 3607-3609.
- [121] Suárez, M. F., & Compton, R. G. (1999). In situ atomic force microscopy study of polypyrrole synthesis and the volume changes induced by oxidation and reduction of the polymer. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 462(2), 211-221.
- [122] Yang, Y., Mu, S., & Chen, H. (1998). Electrochemical synthesis of polypyrrole for the immobilization of galactose oxidase. *Synthetic metals*, 92(2), 173-178.
- [123] Froeck, C., Bartl, A., & Dunsch, L. (1995). STM-and AFM-investigations of one-and two-dimensional polypyrrole structures on electrodes. *Electrochimica acta*, 40(10), 1421-1425.
- [124] Cumurcu, A., Duvigneau, J., Lindsay, I. D., Schön, P. M., & Vancso, G. J. (2013). Multimodal imaging of heterogeneous polymers at the nanoscale by AFM and scanning near-field ellipsometric microscopy. *European polymer journal*, 49(8), 1935-1942.
- [125] Silk, T., Hong, Q., Tamm, J., & Compton, R. G. (1998). AFM studies of polypyrrole film surface morphology I. The influence of film thickness and dopant nature. *Synthetic Metals*, 93(1), 59-64.
- [126] Silk, T., Hong, Q., Tamm, J., & Compton, R. G. (1998). AFM studies of polypyrrole film surface morphology II. Roughness characterization by the fractal dimension analysis. *Synthetic Metals*, 93(1), 65-71.
- [127] Kaynak, A. (1997). Effect of synthesis parameters on the surface morphology of conducting polypyrrole films. *Materials research bulletin*, 32(3), 271-285.
- [128] Schönherr, H. (2016). Imaging Polymer Morphology using Atomic Force

- Microscopy. *Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing*, 100-117.
- [129] Chamet, E., & Billon, M. (1999). In situ STM study of the counterion effect on the doping stages of polypyrrole films. *Synthetic metals*, 99(1), 21-26.
- [130] Merle, G., Grillet, A. C., Allemand, J., & Lesueur, D. (1999). Quantitative analysis of surface morphology: characterization of polypyrrole films aging. *Polymer testing*, 18(3), 217-229.
- [131] Drzeżdżon, J., Jacewicz, D., Sielicka, A., & Chmurzyński, L. (2019). A review of new approaches to analytical methods to determine the structure and morphology of polymers. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*.
- [132] Avlyanov, J. K., Josefowicz, J. Y., & MacDiarmid, A. G. (1995). Atomic force microscopy surface morphology studies of 'in situ' deposited polyaniline thin films. *Synthetic Metals*, 73(3), 205-208.
- [133] Sharma, M., Kaushik, D., Singh, R. R., & Pandey, R. K. (2006). Study of electropolymerised polyaniline films using cyclic voltammetry, atomic force microscopy and optical spectroscopy. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 17(7), 537-541.
- [134] Leclère, P., Lazzaroni, R., Brédas, J. L., Yu, J. M., Dubois, P., & Jérôme, R. (1996). Microdomain morphology analysis of block copolymers by atomic force microscopy with phase detection imaging. *Langmuir*, 12(18), 4317-4320.
- [135] Korolkov, V. V., Summerfield, A., Murphy, A., Amabilino, D. B., Watanabe, K., Taniguchi, T., & Beton, P. H. (2019). Ultra-high resolution imaging of thin films and single strands of polythiophene using atomic force microscopy. *Nature communications*, 10(1), 1537.
- [136] Ding, M., Shi, C., & Zhong, J. (2019). Atomic force microscopy for food quality evaluation. In *Evaluation Technologies for Food Quality* (pp. 715-741). Woodhead Publishing.
- [137] Schönherr, H. (2016). Imaging Polymer Morphology using Atomic Force Microscopy. *Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing*, 100-117.

- [138] Levi, M. D., Cohen, Y., Cohen, Y., Aurbach, D., Lapkowski, M., Vieil, E., & Serose, J. (2000). Atomic force microscopy study of the morphology of polythiophene films grafted onto the surface of a Pt microelectrode array. *Synthetic metals*, 109(1-3), 55-65.
- [139] Kawashima, T., Matsui, H., & Tanabe, N. (2003). New transparent conductive films: FTO coated ITO. *Thin Solid Films*, 445(2), 241-244.
- [140] Abd-Lefdil, M., Diaz, R., Bihri, H., Aouaj, M. A., & Rueda, F. J. E. P. J. A. P. (2007). Preparation and characterization of sprayed FTO thin films. *The European Physical Journal-Applied Physics*, 38(3), 217-219.
- [141] Chang, H. C., Twu, M. J., Hsu, C. Y., Hsu, R. Q., & Kuo, C. G. (2014). Improved performance for dye-sensitized solar cells using a compact TiO₂ layer grown by sputtering. *International Journal of Photoenergy*, 2014.
- [142] Ugalde, L., Bernede, J. C., Del Valle, M. A., Diaz, F. R., & Leray, P. (2002). SEM study of the growth of electrochemically obtained polythiophene thin films: effect of electrolyte and monomer concentration in acetonitrile. *Journal of applied polymer science*, 84(10), 1799-1809.
- [143] Chen, C., Hong, X., Chen, A., Xu, T., Lu, L., Lin, S., & Gao, Y. (2016). Electrochemical properties of poly (aniline-co-N-methylthionine) for zinc-conducting polymer rechargeable batteries. *Electrochimica Acta*, 190, 240-247